

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

José Roberto de Toledo

**IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS EM
NITRETO DE BORO HEXAGONAL INDUZIDOS POR IRRADIAÇÃO DE
NÊUTRONS RÁPIDOS**

Belo Horizonte
2021

José Roberto de Toledo

**IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS EM
NITRETO DE BORO HEXAGONAL INDUZIDOS POR IRRADIAÇÃO DE
NÊUTRONS RÁPIDOS**

Versão final

Tese 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 Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock

Belo Horizonte
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

T649i Toledo, José Roberto de.

Identificação e caracterização de defeitos pontuais em nitreto de boro hexagonal induzidos por irradiação de nêutrons rápidos / José Roberto de Toledo. – 2021.
138f., enc. : il.

Orientador: Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 97-103.

1. Defeitos pontuais. 2. Semicondutores. 3. Nitreto de boro.
4. Ressonância paramagnética eletrônica.
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
[NOME DA UNIDADE]
COLEGIADO DO CURSO DE GRADUAÇÃO / PÓS-GRADUAÇÃO EM [XXXX]

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente tese, intitulada "**Identificação e caracterização de defeitos pontuais em nitreto de boro hexagonal induzidos por irradiação de nêutrons rápidos**" de autoria de **JOSÉ ROBERTO DE TOLEDO** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, em três de maio de 2021.

Belo Horizonte, 03 de Maio de 2021.

Prof. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Pedro Luiz Guzzo

Departamento de Engenharia de Minas/UFPE

Prof. Leandro Malard Moreira

Departamento de Física/UFMG
Carlos/USP

Prof. Claudio José Magon

Instituto de Física de São

Prof. Ricardo Wagner Nunes

Departamento de Física/UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Luiz Guzzo, Usuário Externo**, em 03/05/2021, às 17:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock, Professor do Magistério Superior**, em 03/05/2021, às 17:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudio José Magon, Usuário Externo**, em 03/05/2021, às 20:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Wagner Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 05/05/2021, às 11:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Malard Moreira, Subcoordenador(a)**, em 10/05/2021, às 07:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0704528** e o código CRC **0EB7745C**.

Agradecimentos

A chegada do estágio final do Doutorado é uma oportunidade valiosa para avaliar as coisas que aconteceram durante os últimos quatro anos e escolher quais serão levadas adiante na vida e quais serão deixadas para trás. A primeira coisa a ser feita é agradecer às pessoas que foram importantes para que esta etapa fosse concluída e a resposta é sempre simples: família, amigos e grupo de trabalho. Assim tenho que começar agradecendo à minha mãe Daniele e minha avó Ecilma por todo o suporte dado até hoje. Também tenho que agradecer muito ao meu orientador, Prof. Klaus, primeiro porque aceitou me orientar com base numa troca de emails, segundo por toda a paciência e competência em orientar a mim e aos colegas de laboratório em nossos projetos de pesquisa. É digno de nota também o fato de ser uma pessoa extremamente educada e acessível e que dá espaço para que realmente possamos nos desenvolver como futuros pesquisadores. Os amigos que mantive e conquistei ao longo desses anos também merecem lugar de destaque; Luana e Monalisa por serem colegas de república durante todos esses anos e por manterem a “roda das ideias giricas” sempre girando, a Luana com o bônus de que me atura desde a graduação. Raphaela pelas várias horas discutindo dados e medidas, analisando nossas coleções de disco de vinil e reclamando da vida. Há também os amigos que nem sempre estão por perto, mas sempre estão por perto (ambíguo não é mesmo?) e aqui entram Renan e Beico. Renan que foi para o CBPF e brindou as pessoas de lá com seu comovente mau humor e como prêmio agora é hipertenso e ao Beico que veio para BH e preservou um teorema universal de que dado nós três, apenas dois podem coexistir num mesmo lugar por longos períodos de tempo. Ao pessoal do laboratório também tenho que agradecer toda a ajuda que recebi, principalmente no começo quando não sabia operar nem o sistema de criogenia. Agradeço também a todos os professores e funcionários do departamento de Física da UFMG por manterem uma infraestrutura tão grande e complexa sempre funcionando e acessível para todos nós. Aos amigos que não citei aqui em detalhes, Leo, Filó, Gustavo, Ricardo, etc. sinto muito, vocês foram preteridos pelo meu senso de estética de manter esses agradecimentos dentro de uma página. Por fim, agradeço também às agências nacionais de financiamento CAPES e CNPq, pois sem o auxílio financeiro delas nada disso seria possível.

*"Knowledges are a deadly friend
If no one sets the rules
The fate of all mankind I see
Is in the hands of fools"*

Epitaph (King Crimson, 1969)

Resumo

Nos últimos anos, o estudo de materiais semicondutores bidimensionais (2D) ganhou forte interesse na ciência básica e em aplicações tecnológicas pois são promissores para produção de dispositivos ultrafinos e optoeletrônicos. Assim como em semicondutores 3D, defeitos pontuais mesmo em baixas concentrações frequentemente controlam as propriedades óticas, elétricas e catalíticas destes materiais. A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e técnicas avançadas correlatas representam uma ferramenta poderosa na identificação e quantificação de defeitos pontuais sendo eles de natureza extrínseca ou intrínseca. Neste trabalho a EPR é utilizada como técnica experimental principal no estudo de defeitos pontuais em amostras mono e policristalinas de nitreto de boro hexagonal (h-BN) induzidos através de irradiação de partículas de alta energia, no caso, nêutrons rápidos. As técnicas experimentais de espectroscopia de absorção ótica, luminescência e Raman, além de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, foram empregadas para a caracterização inicial das amostras. O imenso interesse em h-BN tanto esfoliado ao limite de uma monocamada, quanto em *bulk*, está relacionado com a recente descoberta de que defeitos pontuais intrínsecos em sua rede cristalina podem atuar como emissores de fótons únicos em temperatura ambiente, evidenciando-o como um material promissor para aplicações em computação quântica e áreas correlatas. Discute-se neste trabalho a caracterização e identificação de vacâncias de boro negativamente carregadas (V_B^-), antisítios de nitrogênio complexados com uma vacância de nitrogênio ($V_N N_B$), impurezas de carbono em sítios de nitrogênio complexadas com vacâncias de boro ($C_N V_B$), além da caracterização de um quarto defeito ainda desconhecido. Pelas medidas de EPR determinou-se que o defeito V_B^- apresenta spin eletrônico $S = 1$, com fator- g aproximadamente igual a 2 e constante de interação fina $D = 3,5$ GHz em temperatura ambiente e observou-se que este defeito apresenta uma banda de luminescência na região infravermelho próximo. Os demais defeitos apresentam fator- g também nas proximidades de $g = 2$, spin eletrônico $S = 1/2$ e interações hiperfinas axiais da ordem de 10 MHz a 100 MHz. Todos os defeitos estudados possuem boa estabilidade térmica, com seus estados paramagnéticos persistindo à tratamentos de 500 °C a até 850 °C em casos específicos. Após tratamento térmico, as amostras também foram submetidas à irradiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co para verificar se os defeitos foram aniquilados. Simulações dos espectros de EPR observados e análise de modelos teóricos disponíveis na literatura foram empregadas para a identificação dos defeitos produzidos pela irradiação com nêutrons.

Abstract

In the last years, the study of bidimensional semiconductors (2D) has attracted great interest aiming scientific and technological applications, because they are promising materials for the production of ultrafine and optoelectronic devices. As in 3D semiconductors, point defects even at low concentration, often control optical, electrical and catalytic properties of these materials. The electron paramagnetic resonance (EPR) and correlated advanced techniques represent a powerful tool to characterization and identification of intrinsic and extrinsic point defects. In this work, EPR is employed as the principal experimental technique in the study of point defects in monocrystalline and polycrystalline hexagonal boron nitride (h-BN) samples induced by fast neutron irradiation. The experimental techniques of optical absorption spectroscopy, luminescence and Raman, in addition to X-ray diffraction and scanning electron microscopy, were used for the initial characterization of the samples. The immense interest in h-BN both exfoliated to the limit of a monolayer and in bulk, are related with the recent discover of single photon emission from intrinsic point defects in its crystalline structure at room temperature, evidencing it as a promising material for applications in quantum computation and correlated areas. In this work the characterization and identification of different radiation-induced defects is presented including the negatively charged boron vacancies (V_B^-), nitrogen antisite next to nitrogen vacancies ($V_N N_B$), carbon impurities on nitrogen sites next to boron vacancies ($C_N V_B$), besides the characterization of a forth yet unknown defect. From the EPR measurements it was determined that the V_B^- defect has high electronic spin $S = 1$, with g-factor approximately equal to 2 and fine constant interaction $D = 3, 5$ GHz at room temperature with a correlated photoluminescence band in the near infrared. The other defects also shown g-factors in the close vicinity of $g = 2$, however presenting electronic spin $S = 1/2$ and axial hyperfine interactions of magnitude of the order of 10 to 100 MHz. All studied defects present good thermal stability, with its paramagnetic states persisting to thermal treatments up to 500 °C and for specific cases up to 850 °C. After thermal treatment, the samples were also exposed to gamma irradiation from a source of ^{60}Co to verify whether the defects were annihilated. Simulations of the observed EPR spectra and analysis of theoretical models available in the literature were used to identify the defects produced by neutron irradiation.

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal. (a) Ilustração dos átomos de boro (verde) e nitrogênio (cinza) ligados em um arranjo hexagonal. (b) Representação do empilhamento das camadas de h-BN. As linhas pretas delimitam a célula unitária do material com os seus eixos cristalinos indicados no canto inferior esquerdo.	5
2.2	Espectros Raman característicos das fases (a) cúbica e (b) hexagonal do nitreto de boro. Para a fase hexagonal, a assinatura predominante é o pico em torno de 1369 cm^{-1} . Figura extraída da referência [14].	6
2.3	(a) Estrutura atômica do defeito NV^- . Os índices C e N representam os átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente. (b) Representação do mecanismo de inicialização do spin através de excitações óticas. As setas vermelhas e laranja representam, respectivamente, as excitações e emissões óticas. A ocorrência do cruzamento intersistema é representado pelas linhas pontilhadas azuis. (c) Ilustração da banda de luminescência do defeito, composta pela linha de fônon zero (ZPL, <i>zero phonon line</i>) e as subsequentes réplicas de fônons formando a banda lateral de fônons. Figura adaptada da referência [30]	8
2.4	(a) Mapeamento confocal de uma multicamada de h-BN apresentando pontos de luminescência, alguns correspondentes à emissão de defeitos pontuais isolados. (b) Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um defeito em uma monocamada (azul) e multicamada (vermelho). As amostras foram excitadas com um laser com 532 nm de comprimento de onda. Figura adaptada de [2].	10
2.5	Espectro de EPR para pastilhas de h-BN irradiadas com raios gama. A posição das linhas de ressonância dos defeitos OBC e TBC estão indicadas na figura. Figura extraída de [40].	12
3.1	Representação da quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos de um elétron imerso em um campo magnético $\vec{B}$. Em campo nulo os estados $m_s = \pm 1/2$ estão degenerados e após a aplicação do campo magnético são separados em dois estados indexados por um valor distinto de m_s . Um elétron pode ser excitado para o estado de maior energia ao absorver uma micro-onda com energia $h\nu = \Delta E$	17
3.2	Orbitais p imersos em um campo cristalino ortorrômbico gerados por íons positivos e negativos dispostos nos eixos x e z , respectivamente.	18

3.3	(a) Níveis de energia de um sistema $S = 1/2$ em função do campo magnético. A linha azul tracejada indica em qual campo magnético a Condição 2 é satisfeita. (b) Potência de micro-onda absorvida em função do campo magnético. (c) Derivada primeira do sinal de absorção em função do campo magnético.	24
3.4	Parâmetros físicos para um elétron livre contidos na forma de linha da derivada primeira do sinal de absorção de micro-ondas durante um experimento de EPR. .	25
3.5	(a) Comparação entre as formas de linha Lorentziana e Gaussiana, ambas centradas em $x = 0$ e de área unitária. (b) Derivada primeira de ambas as curvas.	27
3.6	Representação da quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos de um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$ imerso em um campo magnético $\vec{B}$. As setas verticais representam as transições que ocorrem quando o sistema absorve uma micro-onda com energia $h\nu = \Delta E$	30
3.7	Espectros de EPR da interação hiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com três spins nucleares I diferentes. A distância ΔB entre duas linhas consecutivas é diretamente proporcional à constante de acoplamento hiperfino a.	32
3.8	Representação da quebra de degenerescência dos níveis de spin eletrônico e nuclear de um sistema com um spin $S = 1/2$ interagindo com dois núcleos equivalentes $I = 1/2$. As setas verticais simbolizam as transições de spin eletrônico permitidas. As cores vermelho e preto representam os níveis de spin e projeções m_i para cada um dos núcleos com spin nuclear $I = 1/2$	33
3.9	Exemplo de um espectro de EPR isotrópico gerado pela interação entre um spin $S = 1/2$ interagindo com dois núcleos equivalentes $I = 1/2$. A linha central possui o dobro da intensidade das linhas laterais.	34
3.10	(a) Diagrama de níveis de energia para um sistema $S = 1$ imerso em um campo magnético uniforme. As duas transições de estrutura fina possíveis estão indicadas pelas linhas verticais pontilhadas. (b) Espectro de EPR associado ao sistema $S = 1$ com um tensor de estrutura fina axial com $D = 900$ MHz. A separação entre as duas linhas é proporcional à constante axial D. A intensidade da interação Zeeman eletrônica ($\nu = 9$ GHz) é muito maior que da estrutura fina.	36
3.11	Representação de um espectrômetro de EPR.	37
3.12	(a) Ilustração do processo de colisão elástica entre um partícula com energia cinética E e massa m com um átomo de massa M. O átomo é deslocado após a colisão e sai com velocidade V(M) em um ângulo ϕ e energia cinética T, enquanto a partícula é espalhada com velocidade v(m) em um ângulo θ . (b) Transferência média de energia cinética T para um átomo de silício em função do tipo de partícula utilizada na colisão. Figuras adaptadas do capítulo 8 da referência [50].	40
3.13	Representação da queda de concentração de defeitos durante um processo de tratamento térmico isocrônico. Na figura, T_0 é a temperatura inicial do tratamento térmico e e é o algarismo neperiano. Figura extraída do capítulo 9 da referência [50].	42

3.14	Montagem do experimento de PL. O filtro F1 é utilizado para reduzir a intensidade do laser incidente sobre a amostra, enquanto o atenuador F2 reduz a intensidade da luz direcionada para o detector CCD. A função do filtro F3 é cortar todo o laser UV refletido pela amostra, entretanto nesta situação ele passa a imitar na região espectral do verde e essa luminescência também é coletada pelo detector CCD.	45
3.15	Representação da montagem da amostra dentro da cavidade ressonante para medidas de dependência angular de EPR. No referencial do laboratório a posição angular θ da amostra pode ser medida em relação à direção do campo magnético. O usuário tem fácil acesso a haste horizontal do goniômetro girando-a em um ângulo α em torno de seu eixo.	46
4.1	Imagens de microscopia eletrônica das amostras (a) Y e (b) Z . A escala é de 20 μm	48
4.2	Padrão de difração da amostra X para o feixe de raio X (a) perpendicular e (b) paralelo as camadas de h-BN. A distorção no padrão de difração apresentada indica que a amostra possui defeitos de empilhamento. (c) Ilustração do desalinhamento das camadas atômicas paralelas ao plano 0001.	49
4.3	Imagens óticas da amostra X (a) após ser irradiada com nêutrons durante 32 horas e antes dos ciclos de tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico em 550 °C. Amostra Z (c) antes e (d) após 8 horas de irradiação de nêutrons.	50
4.4	Espectros de absorbância no limite espectral UV-VIS para a amostra Z em função do tempo de irradiação de nêutrons (medidos no modo de reflectância).	51
4.5	Espectros de PL das amostras X e Z . Em (a) é apresentada a PL da amostra Z antes da irradiação com nêutrons (0h), após a irradiação com nêutrons (16h), destacando-se a presença de um pico de luminescência em torno de 400 nm e após a irradiação com nêutrons (8h) seguida de tratamento térmico (800 °C, 1 hora) evidenciando que a luminescência do material é afetada pelo tratamento térmico. Em (b) apresenta-se a PL da amostra Z , porém excitada com um laser contínuo de 532 nm, condição necessária para o surgimento da banda larga no infravermelho presente na amostra após o processo de irradiação com nêutrons. Em (c) é apresentada a PL da amostra X medida em baixa temperatura (50 K), destacando-se a ausência do pico de luminescência em torno de 400 nm observado na amostra Z . Para (a) e (c) , a banda larga centrada em 530 nm deve-se ao filtro para o laser UV (371 nm) usado para excitar as amostras. Os dados experimentais apresentados em (b) foram coletados pelo Prof. Igor Aharanovich com um espectrômetro adaptado para medidas de micro-luminescência.	52
4.6	Espectros Raman para a amostra X (a) antes e (b) depois do tratamento térmico em 1000 °C durante 24 horas. Em (c) é apresentado o espectro Raman da amostra Z . Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e com dois comprimentos de onda de excitação (457 nm e 532 nm) para diferenciar o sinal Raman das bandas largas de luminescência. As linhas tracejadas verticais indicam a posição do pico Raman em 1369 cm^{-1} associado com fônons no ramo TO, característico da fase hexagonal do nitreto de boro.	53

4.7	Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente de todos os defeitos pontuais produzidos por irradiação de nêutrons nas amostras de h-BN. Os espectros de EPR dos defeitos pontuais paramagnéticos existentes nas amostras em pó Y e Z são apresentados nas figuras (a) e (b) . No painel (b) é apresentado apenas o espectro de ressonância contido apenas no entorno de 340 mT. Em (c) é apresentado o espectro de EPR da amostra monocristalina X em função da orientação do campo magnético B em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$	54
4.8	(a) Espectros de EPR da amostra Z em função do tempo de irradiação de nêutrons. Antes do processo de irradiação a amostra não apresenta nenhum sinal de EPR (0h). (b) Intensidade dos sinais A e B em função do tempo de irradiação. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. Posteriormente será demonstrado que o sinal de EPR dentro da identificação “Sinal B” na realidade é formado pela sobreposição do sinal de três defeitos paramagnéticos distintos. A inserção em (b) apenas ilustra, em escala apropriada, o aumento da intensidade do Sinal A em função do tempo de irradiação. Cinco lotes da amostra Z foram irradiados separadamente.	56
4.9	Espectros de EPR das amostras Y (a) e Z (b) , evidenciando o sinal A, em função da temperatura de tratamento térmico. As curvas em vermelho indicam os espectros de EPR medidos após o tratamento térmico em 600 °C. Em (c) é ilustrado o comportamento da redução da intensidade do sinal A em função da temperatura de tratamento térmico. A partir de 600 °C a intensidade do sinal é drasticamente reduzida em ambas as amostras. A duração de cada tratamento térmico foi de 15 minutos. Logo após a irradiação de nêutrons e antes dos ciclos de tratamentos térmicos, ambas as amostras foram expostas apenas à temperatura ambiente (≈ 25 °C).	57
4.10	Espectros de EPR da amostra Z tratada termicamente (800 °C) em função da dose de irradiação gama.	58
4.11	Espectros de EPR experimentais e ajustados do centro de cor criado em h-BN e medido em temperatura ambiente. O ajuste foi feito utilizando a Equação 4.1. . .	60
4.12	Dependência angular de EPR simulada para o centro de cor $S = 1$ em dois planos perpendiculares utilizando os parâmetros da Tabela 4.1. O plano em (a) é definido pelas direções xxz e em (b) por xyx . A dependência angular da transição proibida está delimitada pela região hachurada em (a), as linhas vermelhas são geradas pela componente paralela do tensor D , enquanto as azuis são geradas pela componente perpendicular. A variação angular entre cada espectro consecutivo vale 10°. . .	61
4.13	Espectros de EPR simulados e seus respectivos desdobramentos dos níveis de spin para o defeito com $S = 1$ para três orientações: (a) e (d) para $\theta = 0^\circ$, (b) e (e) para $\theta = 45^\circ$ e (c) e (f) para $\theta = 90^\circ$. As linhas verticais vermelhas indicam entre quais níveis ocorrem as transições observadas nos espectros de EPR e na escala vertical elas correspondem a 9,45 GHz, que é a frequência de micro-onda utilizada nas simulações.	62

4.14	Dependência angular do sinal de EPR D1 na amostra X nos planos (a) cxc e (b) yxy medida em 15 K. As linhas vermelhas e azuis em (a) indicam quando o campo magnético está aplicado paralelo aos eixos c e x , respectivamente. Ajustes da posição das linhas do sinal D1 para os planos (c) cxc e (d) yxy . Os círculos pretos representam o centro de cada linha, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes das posições de linha obtidos através da Equação 4.2 usando os parâmetros otimizados do Hamiltoniano de spin presentes na Tabela 4.2. Os ajustes de posição de linha sem comparação experimental apresentados em (d) são linhas artificiais utilizadas pelo software para a convergência dos dados. O tempo de irradiação de nêutrons ao qual a amostra X foi submetida antes dessa medida foi de 16 horas.	64
4.15	Orientação das componentes principais dos tensores g e A obtidos para o sinal D1. O plano hachurado de azul representa uma camada de h-BN. O módulo dos vetores é arbitrário.	66
4.16	(a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra X para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ em função da temperatura de tratamento térmico. Nos painéis (b) , (c) e (d) são exibidos espectros de EPR simulados para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ (b) antes dos tratamentos térmicos, (c) após tratamento em 550 °C e (d) 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro de EPR simulado para o sinal D1 e as linhas azuis a simulação para o sinal D2. A soma dos sinais D1 e D2 é representada pelas linhas roxas, enquanto os dados experimentais estão representados em preto. O tempo de irradiação de nêutrons empregado foi de 32 horas.	67
4.17	Espectros de EPR medidos em 10 K da amostra X para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ após 32h de irradiação com nêutrons (linha preta) e após tratamento térmico em 1000 °C durante 24h seguido de 500 kGy de radiação gama (linha vermelha).	69
4.18	(a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra Y em função da temperatura de tratamento térmico. Simulações de espectros de pó são apresentadas em (b) após a irradiação com nêutrons, isto é, expondo a amostra apenas à temperatura ambiente, (c) após tratamento térmico em 550 °C e (d) após tratamento em 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro simulado para o sinal D1, as linhas azuis o espectro simulado do sinal D2 e em verde a simulação para o sinal D3. A soma dos sinais simulados para D1, D2 e D3 é representada pelas linhas roxas e o os dados experimentais pelas linhas pretas.	70
4.19	(a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra Z em função da temperatura de tratamento térmico. Simulações de espectros de pó são apresentadas em (b) após a irradiação com nêutrons, isto é, expondo a amostra apenas à temperatura ambiente, (c) após tratamento térmico em 550 °C e (d) após tratamento em 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro simulado para o sinal D1, as linhas azuis o espectro simulado do sinal D2 e em verde a simulação para o sinal D3. A soma dos sinais simulados para D1, D2 e D3 é representada pelas linhas roxas e o os dados experimentais pelas linhas pretas. O tempo de irradiação com nêutrons empregado foi de 16 horas.	73
4.20	Representação da estrutura das vacâncias de boro V_B e de nitrogênio V_N em h-BN.	75

4.21	Espectro de EPR para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ no entorno de uma linha de ressonância da vacância de boro evidenciando as sete linhas superhiperfinas associadas com os núcleos de nitrogênio da vizinhança. A constante de interação hiperfina é estimada em 47 MHz. Em verde é apresentando o espectro experimental e em azul o espectro simulado da vacância de boro. Figura extraída da referência [70].	76
4.22	Espectros de EPR de uma amostra monocristalina de h-BN irradiada com nêutrons medidos na temperatura de 5 K. Em preto é apresentando o espectro de ressonância sem iluminar a amostra e em verde o espectro da mesma amostra, porém sob iluminação de um laser com comprimento de onda de 532 nm. O defeito V_B^- é sensível à iluminação, enquanto as três linhas no entorno de 340 mT (sinal D1 nas amostras desta Tese de Doutorado) não são influenciadas pela iluminação. Figura extraída da referência [70].	77
4.23	Comparação de espectros de EPR de pó simulados para um centro de spin $S = 1$ ($g = 2$, $D = 3.5$ GHz) sem considerar a interação superhiperfina, isto é, tomando $I = 0$ (linha vermelha) e com três núcleos com spin nuclear $I = 1$ envolvidos na simulação (linha preta). A constante de interação hiperfina utilizada foi de 47 MHz.	78
4.24	(a) Estrutura eletrônica da vacância de boro negativamente carregada V_B^- . Os dois buracos no nível e' formam o estado de spin $S = 1$. Os estados de energia e' , e'' , a'_1 e a''_2 são combinações lineares de orbitais moleculares. O estado a'_1 no canal de spin-up encontra-se no topo da banda de valência. As setas azuis representam os elétrons com spin <i>up</i> ou <i>down</i> distribuídos nos níveis, enquanto as setas brancas representam os buracos. (b) Densidade de spins desemparelhados localizada majoritariamente sob os núcleos de nitrogênio da primeira vizinhança da vacância. Figura extraída da referência [80].	79
4.25	Ilustração de como o orbital p_z e a componente principal A_{zz} do tensor hiperfino se alinham em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ e sobre o anti-sítio N_B do defeito complexado $V_N N_B$	81
4.26	Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente da amostra Y após irradiação com nêutrons (linhas pretas) e elétrons (linhas vermelhas). No painel (a) evidencia-se que a irradiação com elétrons é incapaz de produzir a vacância de boro negativamente carregada (V_B^-), enquanto em (b) ilustra-se os espectros no entorno próximo de 337 mT, destacando-se a diferença dos sinais de EPR gerados com cada tipo de irradiação. A dose de irradiação de elétrons aplicada foi de $0,32 \times 10^{16} \text{ e}^- \text{cm}^{-2}$ e a de nêutrons foi de $2,3 \times 10^{17} \text{ n}^0/\text{cm}^2$	85
4.27	Espectro de EPR experimental e simulado do defeito TBC (C_N) na amostra Y irradiada com elétrons. Uma linha larga está sobreposta às dez linhas superhiperfinas e pode ser originada da interação hiperfina com o spin nuclear nulo da impureza de carbono.	86
4.28	Esquematisação das trocas de cargas que supostamente ocorrem entre os defeitos produzidos pela irradiação com nêutrons nas amostras X , Y e Z . As setas representam as trocas de carga que ocorrem entre eles.	87

4.29	Representação dos defeitos pontuais produzidos por irradiação de nêutrons em h-BN identificados pelas medidas de EPR. As regiões hachuradas delimitam qualitativamente os núcleos atômicos envolvidos nas interações hiperfinas dos defeitos pontuais V_B^- , $V_N N_B$, $C_N V_B$	89
4.30	Medidas de micro-PL da amostra Z irradiada durante 8 e 16 horas sob iluminação de comprimento de onda 532 nm. (a,b) Mapas confocais das PL das amostras irradiadas durante 8h e 16h, respectivamente. (c) Espectros de PL obtidos a partir dos emissores indicados com as setas nos mapas confocais das amostras irradiadas durante 16h (linha rosa) e 8 h (linha azul). (d) Medida de autocorrelação das emissões mostradas em (c) confirmando a existência do <i>antibunching</i> . As escalas são de 20 μm . Dados experimentais fornecidos pelo Prof. Igor Aharonovich. . . .	91
A.1	Espectros de EPR (9,45 GHz) de impurezas de arsênio em 2H-MoS ₂ geológico em função da temperatura para o campo magnético (a) perpendicular e (b) paralelo ao eixo $\hat{c}$. As setas indicam as transições resolvidas associadas a interação de quadrupolo nuclear.	106
A.2	Espectros de EPR experimentais (medidos em 4,2 K, pontos pretos) e ajustados (linhas vermelhas) para (a) $\vec{B} \perp \hat{c}$ e (b) $\vec{B} \parallel \hat{c}$. Os parâmetros apresentados na Tabela A.1 foram obtidos com os ajustes de forma de linha apresentados nesta figura.	107
A.3	Densidade de buracos na amostra natural tipo-p de MoS ₂ dopada com impurezas de arsênio em função do inverso da temperatura.	109
B.1	Espectros de absorção ótica das amostras de montebrasita irradiadas com elétrons (linha azul) e raios gama (linha preta). As fotos inseridas no gráfico indicam a coloração levemente azulada que o mineral adquire após irradiação com elétrons.	112
B.2	Espectros de EPR das amostras de montebrasita: (a) antes dos processos de irradiação, (b) após irradiação gama (200 kGy) e (c) após irradiação com elétrons (80 MGy), todos medidos em temperatura ambiente e com o campo magnético aplicado ao longo do eixo $\hat{a}$. (d-f) Os espectros experimentais de cada defeito estão representados pelas linhas pretas, enquanto os espectros simulados estão representados pelas linhas vermelhas. Os espectros em (d) e (e) foram medidos em temperatura ambiente na amostra irradiada com raios gama, enquanto o espectro em (f) foi medido em 15 K para a amostra irradiada com elétrons. Os três defeitos analisados são o centro O^- (f) e dois centros envolvendo impurezas de titânio; Ti^{3+} (I) (e) e Ti^{3+} (II) (f)	113
B.3	Dependências angulares de EPR experimentais (pontos pretos) e ajustadas (linhas vermelhas) para as amostras de montebrasita, medidas em três planos mutuamente perpendiculares: P1: $c^*b^*c^*$, P2: c^*ac^* e P3: b^*ab^* . As dependências angulares de EPR dos defeitos O^- , Ti^{3+} (I) e Ti^{3+} (II) estão representadas nos painéis (a-c) , (e-f) e (g-i) , respectivamente.	115

- B.4 Representação da dinâmica que uma carga possui em um centro O^- . Um buraco é compartilhado entre dois átomos de oxigênio em diferentes estados de carga. A transferência da carga é feita através de excitação ótica. Q indica uma coordenada generalizada de posição e o quadrado representa um defeito aceitador ligado aos dois átomos de oxigênio, que no caso da montebrasita é o átomo de alumínio. . . 116

Lista de Tabelas

3.1	Identificação das amostras de h-BN em função de seu tipo, tempo e dose de irradiação de nêutrons.	43
4.1	Parâmetros do Hamiltoniano de spin axial obtidos para o centro de cor em temperatura ambiente.	60
4.2	Parâmetros otimizados do Hamiltoniano de spin do sinal D1 na amostra X . O ângulo polar θ (zenite) é medido em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$. As componentes principais g_{zz} e A_{zz} estão aproximadamente paralelas ao eixo $\hat{c}$	65
4.3	Valores para a constante de acoplamento hiperfino e largura de linha dos sinais D1 e D2 na amostra X em função da temperatura de tratamento térmico.	68
4.4	Componentes do tensor hiperfino e da largura de linha para os sinais D1, D2 e D3 simulados para a amostra Y para todas as temperaturas de tratamento térmico.	71
4.5	Componentes do tensor hiperfino e da largura de linha para os sinais D1, D2 e D3 simulados para a amostra Z para todas as temperaturas de tratamento térmico. Em todos os casos um fator-g isotrópico $g \approx 2$ foi utilizado.	74
4.6	Estados de carga e spin eletrônico estudados para o defeito $V_N N_B$	83
4.7	Parâmetros do Hamiltoniano de spin para o defeito TBC associado à impurezas de carbono. Valores extraídos diretamente da referência [44].	86
A.1	Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para o $MoS_2:As$	107
B.1	Parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos durante os ajustes de posição de linha das dependências angulares dos defeitos O^- , Ti^{3+} (I) e Ti^{3+} (II).	115

Lista de Símbolos e Abreviaturas

EPR *Electron paramagnetic resonance* (Ressonância paramagnética eletrônica)

PL *Photoluminescence* (Fotoluminescência)

OBC *One-boron center* (Centro de um boro)

TBC *Three-boron center* (Centro de três boros)

NV Nitrogênio substitucional adjacente à uma vacância de carbono

Gy Unidade de medida Gray. $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$

V_N Vacância de nitrogênio

C_N Carbono ocupando um sítio de nitrogênio

V_B Vacância de boro

N_i Nitrogênio intersticial

B_i Boro intersticial

$V_N N_B$ Vacância de nitrogênio adjacente à um nitrogênio ocupando um sítio de boro

$V_B O_N$ Vacância de boro adjacente à um oxigênio ocupando um sítio de nitrogênio

V_B^- Vacância de boro no estado de carga 1-

$C_N V_B$ Impureza de carbono num sítio de nitrogênio ao lado de uma vacância de boro

Publicações e apresentações de trabalho

Artigos publicados relacionados com a tese

1. **Título:** Electron paramagnetic resonance signature of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride;

J. R. Toledo, D. B. de Jesus, M. Kianinia, A. S. Leal, C. Fantini, L. A. Cury, G. A. M. Sáfar, I. Aharonovich, e K. Krambrock. *Phys. Rev. B* **98**, 155203 (2018).
2. **Título:** Identification and thermal stability of point defects in neutron-irradiated hexagonal boron nitride (h-BN);

J. R. Toledo, e K. Krambrock. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 065303 (2021).

Artigos publicados relacionados com outros projetos

1. **Título:** Electrical and structural characterization of shallow As acceptors in natural p-type 2H-MoS₂;

J. R. Toledo, R. de Oliveira, P. H. Vaz, F. D. Brandão, G. M. Ribeiro, J. C. González, e K. Krambrock. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 192103 (2019).
2. **Título:** Radiation-induced defects in montebrasite: An electron paramagnetic resonance study of O[•] hole and Ti³⁺ electron centers;

José R. Toledo, Raphaela de Oliveira, Lorena N. Dias, Mário L.C. Chaves, Joachim Karfunkel, Ricardo Scholz, Maurício V.B. Pinheiro, e Klaus Krambrock. *Am. Mineral.* **105**, 1051–1059 (2020).

Apresentações de trabalhos

1. **Apresentação Oral:** Ressonância paramagnética eletrônica de defeitos pontuais em nitreto de boro hexagonal irradiado com nêutrons;

Evento: I Simpósio da Pós-Graduação em Física (Universidade Federal de Viçosa, 2018).

2. **Apresentação Oral:** Criação e caracterização de centros de cor em hBN irradiado com nêutrons;

Evento: II Workshop da Pós-Graduação em Física (Universidade Federal de Minas Gerais, 2018).

3. **Apresentação Oral:** Defeitos pontuais O^- e Ti^{3+} : um modelo para o centro de cor azul no mineral montebrasita;

Evento: III Workshop da Pós-Graduação em Física (Universidade Federal de Minas Gerais, 2019).

4. **Apresentação Oral (virtual):** Identification and thermal stability of point defects in neutron-irradiated hexagonal Boron Nitride (h-BN);

Evento: 20th International Conference on Defects in Insulating Materials (Universidade Federal de Sergipe, 2020).

5. **Apresentação Oral (virtual):** Identificação e estabilidade térmica de defeitos pontuais em nitreto de boro irradiado com nêutrons;

Evento: IV Workshop da Pós-Graduação em Física (Universidade Federal de Minas Gerais, 2020)

Participação em trabalhos apresentados

1. **Apresentação em pôster:** Characterization of natural p-type MoS_2 with As acceptors;

Evento: International Conference on the Physics of Semiconductors – Montpellier, França (2018);

Apresentador: Prof. Klaus Krambrock.

2. **Apresentação em pôster:** Characterization of color centers in hexagonal boron nitride induced by neutron irradiation;

Evento: International Conference on the Physics of Semiconductors – Montpellier, França (2018);

Apresentador: Prof. Klaus Krambrock.

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Publicações e apresentações de trabalho	xiii
1 Introdução	2
2 Revisão de Literatura	5
2.1 Nitreto de boro hexagonal	5
2.1.1 Estrutura cristalina e propriedades básicas	5
2.2 Emissão de fótons únicos	6
2.2.1 Definição e características	7
2.2.2 A emissão de fótons únicos em h-BN	9
2.3 Defeitos pontuais observados experimentalmente em h-BN	11
3 Metodologia utilizada	15
3.1 Fundamentação teórica das técnicas experimentais	15
3.1.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica	15
3.1.2 Engenharia de defeitos pontuais	39
3.2 Preparação das amostras	42
3.3 Condução dos experimentos e análise de dados	44
3.3.1 Medidas óticas	44
3.3.2 Medida e análise de espectros de EPR	45
3.3.3 Experimentos complementares: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e tratamentos térmicos	47
4 Resultados e Discussão	48
4.1 Caracterização estrutural e ótica	48
4.1.1 Microscopia eletrônica e difração de raios X	48
4.1.2 Geração de cor	49
4.1.3 Fotoluminescência e Raman	51
4.2 Caracterização dos centros paramagnéticos	53

4.2.1	Visão geral	53
4.2.2	Centro de cor com spin $S = 1$	55
4.2.3	Defeitos com spin $S = 1/2$	63
4.3	Discussão e interpretação dos resultados	74
4.3.1	Modelo estrutural do centro de cor	74
4.3.2	Identificação do defeito pontual D1	80
4.3.3	Proposta para o defeito D3	83
4.3.4	Considerações sobre o sinal D2	84
4.3.5	Troca de carga entre os defeitos	87
4.4	Perspectivas futuras	88
4.4.1	Questões em aberto	88
4.4.2	O diamante, o carbetto de sílcio e o nitreto de boro	91
5	Conclusões	95
	Bibliografia	103
	Apêndices	105
A	Impurezas de ^{75}As em amostras geológicas de 2H-MoS_2	105
A.1	Introdução	105
A.2	Resultados	105
B	O centro de cor O^- em montebrasita	111
B.1	Introdução	111
B.2	Resultados	111

Capítulo 1

Introdução

As propriedades óticas e eletrônicas dos sólidos são fortemente influenciadas pela presença de defeitos pontuais, intrínsecos e/ou extrínsecos, em suas redes cristalinas. Tais defeitos podem alterar a resistividade dos materiais, pois atuam como centros espalhadores para os elétrons, alteram propriedades térmicas através do espalhamento de fônons, podem modificar o mecanismo de condução em semicondutores, pois se comportam como aceitadores ou doadores e podem modificar propriedades óticas pela introdução de estados eletrônicos dentro da banda proibida (*gap*) [1].

Defeitos pontuais extrínsecos e intrínsecos em materiais podem se formar durante o crescimento do material ou podem ser criados/ionizados através de irradiação de partículas de alta energia / radiação ionizante. Em geral, materiais semicondutores são dopados tipo $-n$ ou tipo $-p$ para obtenção de dispositivos baseados em junções pn . Desta forma, vários defeitos extrínsecos e/ou intrínsecos em semicondutores determinam o nível de Fermi e induzem transições óticas envolvendo transferência de carga (elétrons/buracos) para as bandas de condução/valência ou transições internas.

Nos últimos anos, semicondutores esfoliáveis têm atraído muito interesse na comunidade científica e em empresas de alta tecnologia. Esta classe de materiais pode apresentar propriedades físicas exóticas, muitas vezes manifestando-se quando reduzidos à uma única camada de espessura atômica, que englobam desde propriedades mecânicas, como maleabilidade e alta resistência, à propriedades óticas e de transporte elétrico. Para o escopo desta Tese de Doutorado, o semicondutor bidimensional estudado é o nitreto de boro hexagonal (h-BN).

Recentemente a emissão de fótons únicos em temperatura ambiente a partir de defeitos pontuais intrínsecos em monocamadas de h-BN foi descoberta [2], evidenciando-o como um material promissor para a aplicação em fotônica e computação quântica. Possivelmente a fonte de emissão de fótons únicos mais estudada até o momento são os centros NV em diamante [3, 4], formados quando uma vacância de carbono fica adjacente à uma impureza de nitrogênio. Este centro pode ser produzido facilmente em diamantes que contêm baixa concentração de impurezas de nitrogênio, através de irradiação com elétrons, prótons, íons

ou nêutrons de alta energia e tratamentos térmicos entre 500 °C e 850 °C [5, 6].

Assim como no diamante, o destaque do h-BN neste ramo de emissores de fótons únicos se dá pela simplicidade de se obter estas fontes de emissão; o grande *gap* de energia do material favorece que os níveis de energia de defeitos pontuais praticamente não interajam com as bandas de valência e condução, possibilitando que o processo de luminescência do defeito resulte numa emissão associada unicamente às suas propriedades físicas intrínsecas, tal como a separação energética entre os níveis da transição, similar a átomos isolados em uma matriz pouco interagente.

Aliada à facilidade de produção do h-BN e sua produção como material 2D que reduz os custos quando se pensa em uma produção em larga escala, a detecção de fótons únicos emitidos por defeitos intrínsecos do material em temperatura ambiente sem a necessidade de nenhum tratamento prévio [2] motiva o surgimento de mais estudos, tanto na caracterização destes emissores e de sua emissão, quanto na produção de novos defeitos que possam também atuar como emissores de fótons únicos. Defeitos com spin eletrônico elevado ($S \geq 1$) são de grande interesse para aplicações em computação quântica, uma vez que com um campo magnético externo os níveis de spin podem ser separados em ao menos três estados ($S = 1$) que criam novos canais para a excitação/decaimento do elétron/buraco fortemente associados aos diferentes estados de polarização do fóton emitido [7, 8]. Além disso, defeitos com spin eletrônico elevado que atuam como emissores de fótons únicos são atraentes para aplicações em computação quântica também devido ao maior número de *qubits* que podem ser processados em uma única unidade (no caso o próprio defeito), em comparação com sistemas quânticos com $S = 1/2$ que processam apenas um *qubit* por vez [4].

Portanto, o objetivo principal desta Tese de Doutorado é a produção e caracterização de defeitos pontuais em amostras de h-BN visando futuras aplicações em dispositivos de alta tecnologia. Para a produção dos defeitos, a principal técnica utilizada é a irradiação com nêutrons rápidos, largamente difundida como um meio viável para produção controlada e homogênea de defeitos no *bulk* de diversos materiais.

Este texto está organizado em capítulos e ao final um anexo é apresentado para discutir rapidamente dois projetos paralelos desenvolvidos ao longo do curso de Doutorado: o estudo e caracterização de impurezas e defeitos intrínsecos em amostras geológicas tipo-*p* do semicondutor dissulfeto de molibdênio (2H-MoS₂) e no mineral gemológico montebrasita (LiAlPO₄OH) e suas influências sobre as propriedades elétricas e óticas destes materiais, respectivamente. Os capítulos a seguir abordam: (i) uma revisão bibliográfica sobre defeitos pontuais estudados em h-BN ao longo das últimas décadas e o crescente interesse nas propriedades óticas deste material, (ii) a conceituação teórica das principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, a saber, a ressonância paramagnética eletrônica utilizada para a caracterização e identificação dos defeitos pontuais e as técnicas mais comuns para efetuar a engenharia destes defeitos, envolvendo a produção através de técnicas de irradiação com partículas de alta energia e a aniquilação destes defeitos através

de tratamentos térmicos, (iii) a descrição das metodologias empregadas durante o trabalho, envolvendo desde as doses de irradiação, à forma como os experimentos de ressonância paramagnética eletrônica e de técnicas auxiliares foram conduzidos e, por fim, (iv) onde são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o trabalho.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2.1 Nitreto de boro hexagonal

2.1.1 Estrutura cristalina e propriedades básicas

O nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um semiconductor esfoliável com um gap de banda de aproximadamente 6 eV. Os átomos de nitrogênio e boro são ligados covalentemente e formam camadas bidimensionais em um arranjo hexagonal (Figura 2.1.a) que podem ser empilhadas e mantidas unidas através de ligações de Van der Waals (Figura 2.1.b). Em termos da estrutura cristalina, o h-BN é semelhante ao grafite. Na configuração de multi-camadas ou mesmo já como *bulk*, os átomos de boro e nitrogênio são distribuídos alternadamente ao longo do eixo cristalográfico $\hat{c}$, isto é, um átomo de boro estará posicionado entre dois átomos de nitrogênio e vice-versa, como já indicado na Figura 2.1.b. O h-BN apresenta grande estabilidade térmica [9] e mecânica, além de forte luminescência no ultravioleta [10, 11]. Também pode ser encontrado cristalizado em estruturas cúbicas e romboédricas [12]. A fase hexagonal é caracterizada pela célula unitária com parâmetros de rede $a = b = 2.498 \text{ \AA}$, $c = 6.634 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [13].

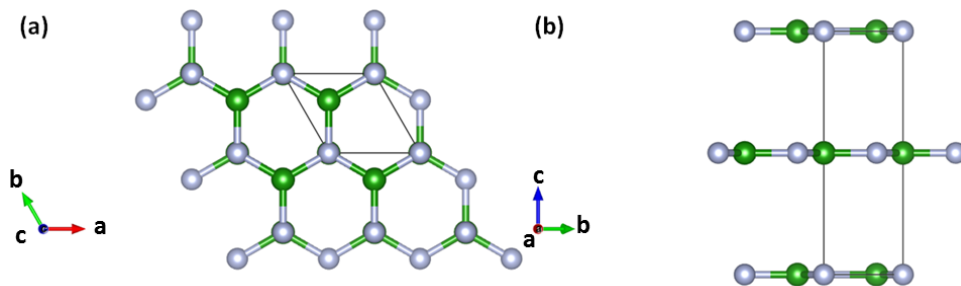


Figura 2.1: Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal. **(a)** Ilustração dos átomos de boro (verde) e nitrogênio (cinza) ligados em um arranjo hexagonal. **(b)** Representação do empilhamento das camadas de h-BN. As linhas pretas delimitam a célula unitária do material com os seus eixos cristalinos indicados no canto inferior esquerdo.

Uma forma eficaz para diferenciar as fases cristalinas do nitreto de boro é através de seus espectros Raman: a fase hexagonal, que é a de interesse para este trabalho, possui um pico

dominante no seu espectro de espalhamento Raman centrado aproximadamente em 1369 cm^{-1} , resultado das vibrações em direções opostas executadas pelos átomos de nitrogênio e boro no plano das camadas do material [11, 14–16]. Em contrapartida, a fase cúbica possui duas bandas dominantes no seu espectro Raman, centradas aproximadamente em 1055 cm^{-1} e 1304 cm^{-1} . Um exemplo destes espectros Raman é apresentado na Figura 2.2.

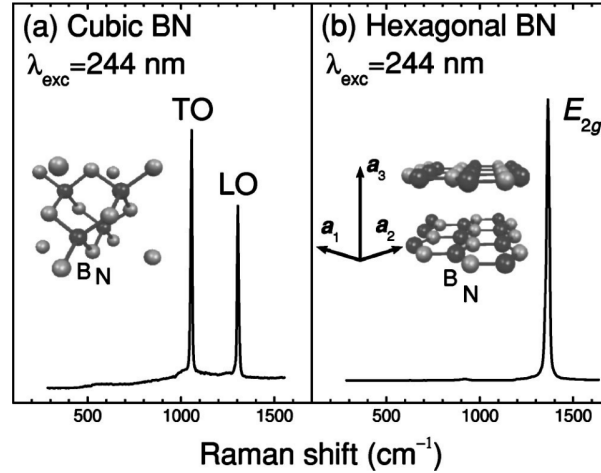


Figura 2.2: Espectros Raman característicos das fases (a) cúbica e (b) hexagonal do nitreto de boro. Para a fase hexagonal, a assinatura predominante é o pico em torno de 1369 cm^{-1} . Figura extraída da referência [14].

Na fase hexagonal o nitreto de boro pode ser empregado como um lubrificante sólido [17, 18] e, devido à sua capacidade de esfoliação ao limite de uma monocamada mecanicamente resistente, flexível e que atua como um eficiente isolante elétrico, consequência de *gap* eletrônico de 6 eV, também tem sido utilizado no encapsulamento de componentes de dispositivos microeletrônicos [19] ou mesmo empregado como substrato para crescimento de outras amostras cristalinas [20].

Entretanto, para aplicações propostas nos últimos anos, o maior apelo do h-BN tem sido sua capacidade de hospedar diversos defeitos pontuais em sua rede cristalina que conferem ao material propriedades óticas exóticas, tal como a emissão de fótons únicos, fenômeno descrito a seguir.

2.2 Emissão de fótons únicos

A descoberta da emissão de fótons únicos em temperatura ambiente a partir de defeitos pontuais intrínsecos do material [2, 21–26] coloca o h-BN na classe de materiais promissores para aplicações em nanofotônica e computação quântica, já que junto com sua estabilidade mecânica e térmica, possibilita a criação de dispositivos opto-eletrônicos capazes de operar em condições mais extremas.

2.2.1 Definição e características

Define-se como um emissor de fótons únicos sistemas físicos que idealmente atuam como fontes luminosas capazes de emitir um único fóton em um dado instante de tempo e com probabilidade nula de emitir dois ou mais fótons simultaneamente, com a informação quântica associada às transições óticas que os geraram conservada durante um intervalo de tempo maior do que o entre a emissão e a detecção do fóton. Além disso, estes emissores devem apresentar *antibunching*¹, isto é, dentro de um intervalo constante de tempo τ apenas um fóton é emitido [27]. Sistemas reais desviam-se destas características, mas alguns ainda podem ser encarados como emissores de fótons únicos dentro de uma margem de tolerância. Moléculas, íons e átomos isolados podem atuar como estes emissores [28, 29] e, quando utilizados em computação quântica recebem o nome de *qubit*, uma vez que são nestes emissores que a informação quântica é processada.

A manipulação da informação quântica em um *qubit* ocorre através de transições óticas entre os seus níveis de spin. Defeitos pontuais em semicondutores e isolantes despontam como eficientes *qubits*, desde de que atendam algumas pré-condições tais como [4]: (i) seus níveis de energia estejam localizados profundamente no *gap* do material que o hospeda, (ii) apresentar estado paramagnético com ao menos dois subníveis de spin não degenerados, (iii) a transição ótica entre cada nível de spin deve ser indexada por algum parâmetro bem definido, como por exemplo, polarização do fóton emitido ou intensidade da banda de luminescência associada.

O fato do *gap* do h-BN ser extremamente largo favorece que defeitos pontuais sejam produzidos em sua rede com seus níveis de energia distantes das bandas de condução e valência do material. Porém, isto torna os níveis de energia internos do *qubit* acessíveis de forma prática apenas por excitação ótica. O tamanho do *gap* também influencia na temperatura de operação de um *qubit*. Por exemplo, impurezas de fósforo ($S = 1/2$) atuando como doadores rasos em silício podem operar como *qubits* desde de que estejam submetidos à temperaturas criogênicas, impedindo-as de serem ionizadas termicamente. Para um material com *gap* largo e um *qubit* com níveis de energia localizados profundamente nele, a ionização térmica dificilmente ocorre em temperatura ambiente. O pequeno *gap* do silício (em torno de 6 vezes menor que o do h-BN) permite que as transições entre os níveis de spin do *qubit*, desdobrados pela aplicação de um campo magnético externo, sejam promovidas por excitação elétrica [30]. Disto fica evidente a vantagem de trabalhar com *qubits* hospedados em uma matriz cristalina com *gap* de banda largo, já que a excitação ótica é simples de ser empregada e os custos financeiros e operacionais de um sistema criogênico são evitados.

Outra propriedade física, desta vez associada exclusivamente à estrutura eletrônica do *qubit*, que torna-o extremamente atrativo para a computação quântica, é a existência de

¹Outra forma de se referir ao *antibunching* é afirmar que uma fonte luminosa emite fótons uniformemente distribuídos no espaço, já que a velocidade de propagação do fóton é constante e o tempo de emissão entre dois fótons consecutivos também é bem definido.

um estado paramagnético com spin eletrônico elevado ($S \geq 1$). Nesta questão, o defeito pontual mais estudado e aplicado como *qubit* são os centros NV^- em diamante. Tal defeito consiste em uma impureza substitucional de nitrogênio adjacente à uma vacância de carbono, cujo estado fundamental apresenta separação em campo magnético nulo entre o subníveis de spin $m_s = 0$ e $m_s = \pm 1$ igual à $D = 2,8$ GHz e spin eletrônico $S = 1$ [4, 30–32]. A estrutura atômica, o desdobramento dos níveis de spin em campo nulo e o espectro de fotoluminescência característico deste defeito estão representados na Figura 2.3.

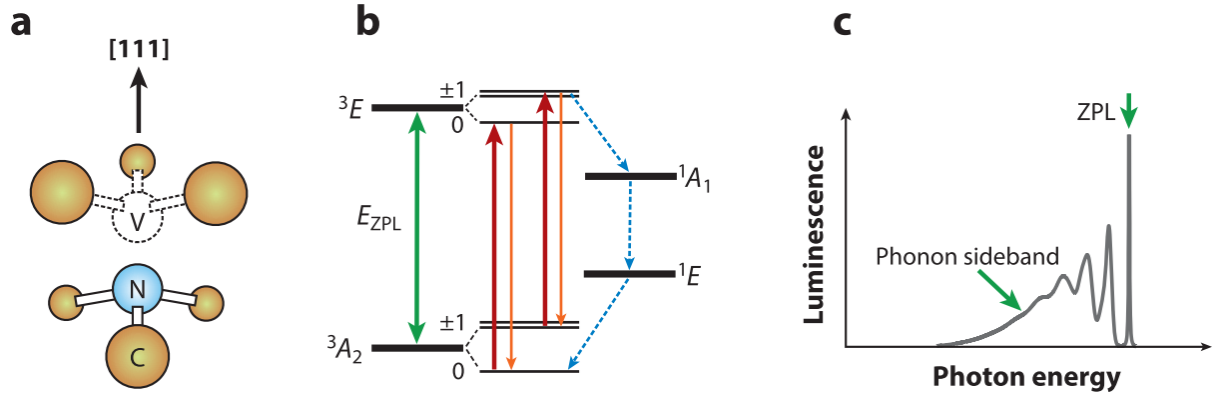


Figura 2.3: (a) Estrutura atômica do defeito NV^- . Os índices C e N representam os átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente. (b) Representação do mecanismo de inicialização do spin através de excitações óticas. As setas vermelhas e laranja representam, respectivamente, as excitações e emissões óticas. A ocorrência do cruzamento intersistema é representado pelas linhas pontilhadas azuis. (c) Ilustração da banda de luminescência do defeito, composta pela linha de fônon zero (ZPL, *zero phonon line*) e as subsequentes réplicas de fônons formando a banda lateral de fônons. Figura adaptada da referência [30]

A promoção de um spin do estado fundamental do centro NV^- para o estado excitado 3E pode ser feita via excitação ótica que, geralmente, conserva o spin eletrônico, levando-o do estado $m_s = 0$ do estado fundamental para o mesmo subnível de spin do estado excitado, com a mesma conservação ocorrendo para as transições entre os subníveis $m_s = \pm 1$. Decaimentos radiativos que também conservam o spin ocorrem posteriormente ao processo de excitação, conforme ilustrado na Figura 2.3.b. Destes processos de excitação e decaimento é gerada uma emissão ótica direta, isto é, sem absorção ou emissão de fônons, associada à uma banda de luminescência centrada em 1,945 eV (a linha de fônon zero indicada na Figura 2.3.c) [30].

Para as transições entre os subníveis $m_s = 0$ do estado fundamental e excitado, a conservação do spin é predominante, mas para recombinções a partir dos estados excitados $m_s = \pm 1$ existe uma probabilidade considerável do spin não decair diretamente para os subníveis $m_s = \pm 1$ do estado fundamental e sim, através de cruzamentos intersistema², decair para um estado singlete (ou seja, indexado por $m_s = 0$) metaestável 1A_1 . Deste

²São transições internas do próprio sistema que não conservam spin, isto é, um spin pode passar de um estado $m_s = 0$ para outro com $m_s = 1$ sem fontes externas de perturbação, tal como uma micro-onda. As causas para a ocorrência de um cruzamento intersistema podem ser acoplamento spin-órbita, interações com fônons da rede, entre outros [33].

estado metaestável ocorre uma transição para outro estado singlete 1E_1 , a partir do qual ocorre o decaimento induzido por outro cruzamento intersistema para o estado fundamental 3A_2 , em particular predominantemente para o seu subnível $m_s = 0$. Se este ciclo de excitação ótica for repetido várias vezes, ao final do processo se obtém todos os centros NV^- inicializados no estado $m_s = 0$ [4, 30].

O bombeamento ótico prepara o estado fundamental do defeito no subnível $m_s = 0$ e através de absorção de micro-ondas e aplicação de campos magnéticos externos, todo o estado fundamental pode ser configurado para os subníveis $m_s = -1$ ou $m_s = 1$. Assim, cada estado de spin do defeito pode ser lido, uma vez que a intensidade da banda de luminescência está atrelada aos subníveis de spin entre os quais ocorreu a emissão [30].

Isto evidencia a utilidade de *qubits* com spin eletrônico elevado, já que o processo de luminescência passa a envolver transições entre diversos subníveis de spin que resultam em emissões spin-polarizadas, diferentes comprimentos de onda ou com intensidades distintas [34]. Além disso, tais transições podem ser escolhidas pelo usuário através da manipulação dos subníveis de spin do estado fundamental através da absorção de micro-ondas.

2.2.2 A emissão de fótons únicos em h-BN

De acordo com Tran *et al.* [2] a emissão de fótons únicos no h-BN é consequência da presença de defeitos intrínsecos em sua rede, uma vez que este tipo de emissão é observada em monocamadas, multicamadas e monocristais do material. Dentro deste trabalho [2], três possíveis defeitos podem ser considerados como responsáveis pela emissão de fótons únicos: **i)** vacâncias de boro (V_B), **ii)** vacâncias de nitrogênio (V_N) e **iii)** um anti-sítio no qual um nitrogênio ocupa o lugar de um átomo de um boro ao lado de uma vacância de nitrogênio ($N_B V_N$). Tran *et al.* [2] observaram a luminescência de defeitos isolados em mono- e multicamadas de h-BN ocorrendo entre 623 e 624 nm (Figura 2.4.a) e utilizaram este fato experimental para descartar as V_B como as responsáveis pela emissão de fótons únicos, uma vez que previsões teóricas indicam que este defeito apresentaria bandas de emissão e absorção na região do ultravioleta [35], não condizente com os dados experimentais obtidos (Figura 2.4.b).

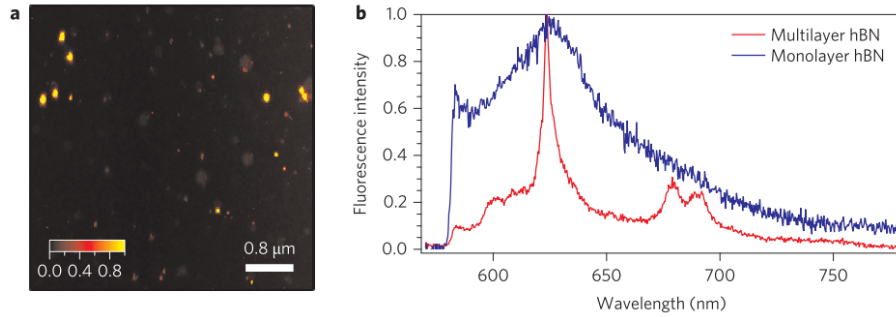


Figura 2.4: (a) Mapeamento confocal de uma multicamada de h-BN apresentando pontos de luminescência, alguns correspondentes à emissão de defeitos pontuais isolados. (b) Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de um defeito em uma monocamada (azul) e multicamada (vermelho). As amostras foram excitadas com um laser com 532 nm de comprimento de onda. Figura adaptada de [2].

Cálculos de DFT (teoria do funcional de densidade, do inglês *density functional theory*) foram empregados para modelar o tipo de emissão dos defeitos V_N e $V_N N_B$, a partir dos quais Tran *et al.* [2] concluem que o defeito $V_N N_B$ é candidato mais provável de ser responsável pela emissão de fótons únicos em h-BN, pois o modelo teórico empregado previu que este defeito apresentaria uma emissão em torno de 1,9 eV, consistente com o observado experimentalmente.

Impurezas de carbono também são apontadas como precursores para a produção de defeitos emissores de fótons únicos, tendo sido proposto que o defeito $V_B C_N^-$ é o mais provável pela emissão de fótons únicos [36]. Vale ressaltar que a luminescência neste caso ocorre em comprimentos de onda levemente destoantes daqueles observados quando o emissor de fótons únicos é, supostamente, o defeito $V_N N_B$. Demais trabalhos estudando este tipo de emissão no material, tais como o de Martínez *et al.* [37] que verifica a emissão de fótons únicos em monocristais ou de Tran *et al.* [22] que produz defeitos pontuais emissores de fótons únicos através de tratamentos térmicos e irradiação com elétrons, não abordam em detalhes os defeitos pontuais presentes e/ou produzidos nas amostras, mas direcionam os esforços de pesquisa na caracterização das propriedades físicas das bandas de emissão de fótons únicos observadas, tais como comprimento de onda, intensidade etc.

Apesar de bem caracterizada e com propostas de defeitos pontuais responsáveis pelo seu surgimento, a banda de emissão de fótons únicos observada em h-BN está associada à um estado de spin eletrônico $S = 1/2$. Como exposto anteriormente, a busca por defeitos pontuais isolados com spin eletrônico elevado ($S \geq 1$) que possam atuar como emissores de fótons únicos torna-se fundamental para o avanço das pesquisas e aplicações do h-BN em tecnologias de informação quântica, uma vez que as possibilidades de endereçamento das transições óticas entre subníveis de spin específicos aumentam o tanto quanto maior for o spin eletrônico do defeito pontual ou, numa nomenclatura mais adequada, do *qubit*.

2.3 Defeitos pontuais observados experimentalmente em h-BN

O estudo de defeitos pontuais em nitreto de boro existe desde o começo da década de 1960 com o trabalho de Geist e Römelt [38] onde amostras de BN foram produzidas e apresentaram um sinal de ressonância paramagnética eletrônica (EPR, *electron paramagnetic resonance*) formado por 10 linhas espaçadas por aproximadamente 0,8 mT com um fator-g de 2,0027. Os autores atribuíram este sinal à interação hiperfina entre o spin de um elétron e os spins nucleares de três átomos de ^{11}B ($I = 3/2$, 80,1% de abundância natural) em posições magneticamente equivalentes, causada pela presença de impurezas substituindo átomos de nitrogênio na rede do nitreto de boro. Moore e Singer em 1972 [39] investigaram também por EPR a presença de impurezas de carbono em amostras em pó de BN aquecidas entre 1800 e 2300 °C em fornos de grafite. Estas amostras enriquecidas com carbono apresentam o mesmo sinal de EPR reportado por Geist e Römelt [40]. Moore e Singer verificaram que após o tratamento nos fornos de grafite as amostras adquirem cor amarela que é perdida junto com o estado paramagnético dos defeitos pontuais criados após novo tratamento térmico feito entre 1800 a 2300 °C em atmosfera livre de carbono. Com isso argumentam que os centros de cor amarela em h-BN aparecem apenas por intermédio da ionização de impurezas do material e destacam que os centros paramagnéticos produzidos por radiação ionizante são idênticos aos obtidos termicamente. De acordo com a proposta dos autores, o centro de cor amarela em BN surge devido à presença de centros- F^3 produzidos pela ionização de impurezas de carbono presentes no material.

O trabalho de Moore e Singer é seguido em 1975 e 1976 por uma série de três trabalhos que abordam com mais detalhes a criação de defeitos pontuais em h-BN através de tratamentos térmicos e irradiação com elétrons e raios gama [40, 43, 44]. Esta série de trabalhos define os principais centros paramagnéticos que podem ser produzidos no material com as técnicas citadas acima e reforçam as publicações de Geist e Römelt [38] e Moore e Singer [39]. O primeiro trabalho, publicado por Katzir *et al.* [40], apresenta as investigações em pastilhas feitas a partir de h-BN pulverizado. Todas as amostras foram parcialmente orientadas em relação a um eixo preferencial paralelo ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ que, em medidas de EPR, melhoram a resolução do espectro obtido e auxiliam na investigação de possíveis anisotropias em relação a este eixo.

O trabalho de Katzir *et al.* [40] é iniciado apresentando os resultados obtidos por outros autores na investigação de defeitos pontuais paramagnéticos presentes em h-BN e resumindo as descobertas em duas classes de defeitos:

1. Centros de três boros (TBC, *three boron center*): formados por um elétron apri-

³Centro-F, do alemão *Farbzentrum*, é um defeito pontual paramagnético formado pelo aprisionamento de um ou mais elétrons em uma vacância aniônica da rede cristalina do material. É um defeito muito comum em cristais iônicos como KCl e NaCl [41, 42].

sionado numa vacância de nitrogênio interagindo com os núcleos de três átomos magneticamente equivalentes de ^{11}B ($I = 3/2$, 81,17% de abundância);

2. Centros de um boro (OBC, *one boron center*): formados por um elétron aprisionado numa vacância de nitrogênio, porém interagindo apenas com um núcleo de ^{11}B .

Katzir *et al.* relatam o trabalho de Krasnoperov *et al.* [45] onde os defeitos TBC foram produzidos por dois processos distintos: **(a)** o aquecimento de amostras de h-BN a 1700 °C, resfriadas rapidamente até atingir a temperatura ambiente e depois expostas a radiação ionizante. Este procedimento produz centros de cor amarela no material, associados aos defeitos TBC que desaparecem junto com a cor quando a amostra é levada à temperaturas entre 800 e 1000 °C e **(b)** o aquecimento das amostras em temperaturas superiores à 2000 °C. Este procedimento produz defeitos TBC que não desaparecem após tratamentos térmicos. Moore e Singer [39] assumem que a produção de defeitos TBC exclusivamente por tratamentos térmicos com temperaturas acima de 2000 °C ocorre pela difusão de impurezas de carbono entre as camadas de h-BN que podem remover átomos de nitrogênio de seu sítio através da formação do gás de CN. A vacância de nitrogênio resultante então poderia aprisionar um elétron que seria estabilizado pela presença de um átomo de carbono intersticial próximo. Já para a produção de defeitos TBC com a utilização de radiação ionizante, Moore e Singer [39] propõem que ela pode ocorrer pelo deslocamento de um átomo de nitrogênio de seu sítio na rede com sua posterior estabilização através de ligações C-N com uma impureza de carbono vizinha.

A principal medida de EPR feita por Katzir *et al.* [40] foi em pastilhas prensadas em alta temperatura de h-BN pirolítico expostas a radiação ionizante. O espectro de EPR é formado pela soma de dois conjuntos de linhas, o primeiro formado por quatro linhas e o segundo por dez linhas, ambas igualmente espaçadas (Figura 2.5). A origem do sinal é atribuída à presença dos defeitos OBC (quatro linhas) e TBC (dez linhas) e sua intensidade pode ser reduzida com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas.

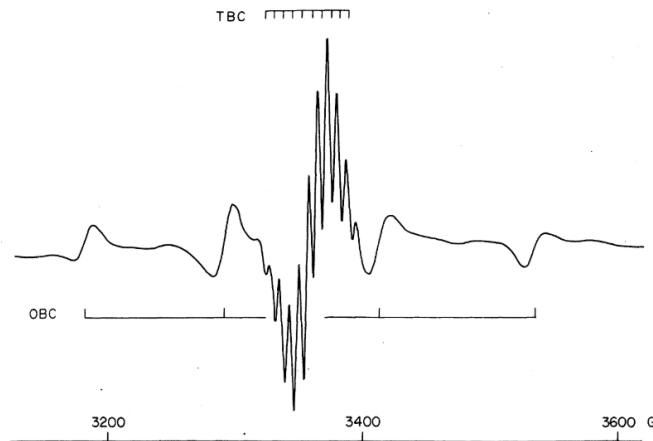


Figura 2.5: Espectro de EPR para pastilhas de h-BN irradiadas com raios gama. A posição das linhas de ressonância dos defeitos OBC e TBC estão indicadas na figura. Figura extraída de [40].

O espectro de EPR apresentado na Figura 2.5 surge devido a três tipos de interações: a interação Zeeman eletrônica que surge quando o spin eletrônico dos defeitos OBC e TBC é imerso em um campo magnético, a interação Zeeman nuclear associada a interação do spin nuclear dos átomos de ^{11}B com o campo magnético e, principalmente, as interações hiperfinas dos spins nucleares dos átomos de ^{11}B com o spin eletrônico $S = 1/2$ do elétron desemparelhado associado a estes defeitos. Medidas de dependência angular de EPR rotacionando o eixo cristalográfico $\hat{c}$ das amostras em torno do campo magnético foram feitas e Katzir *et al.* determinaram o valor isotrópico de $2,002 \pm 0,003$ para o fator- g e uma anisotropia na interação hiperfina dos defeitos OBC de aproximadamente 20% entre a orientação $\vec{B} \parallel \hat{c}$ ($A_{\parallel} = 14,45$ mT) e $\vec{B} \perp \hat{c}$ ($A_{\perp} = 11,65$ mT). Para o caso dos defeitos TBC a dependência angular da interação hiperfina pode ser descrita pela equação $A = 0,785 - 0,127 \cos^2 \theta$ (em mT) [40], onde θ é o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo cristalográfico $\hat{c}$.

Os dados experimentais obtidos em [40] são então comparados no trabalho teórico desenvolvido por Zunger e Katzir [43], onde impurezas de carbono e vacâncias de nitrogênio em h-BN são investigadas através de cálculos de primeiros princípios. Os resultados obtidos em ambos os trabalhos corroboram a modelagem dos defeitos pontuais observados em h-BN considerando as classes de defeito TBC e OBC. Por fim, em 1976 o último trabalho desta série sobre defeitos pontuais em h-BN é publicado e aborda a criação de defeitos através da irradiação de partículas de alta energia. Andrei *et al.* [44] empregaram radiação de elétrons acelerados por uma diferença de potencial de 550 keV nos mesmos tipos de amostras de h-BN utilizadas por Katzir *et al.* [40] e detectaram através de medidas de EPR a criação de defeitos do tipo TBC, entretanto com desdobramento hiperfino muito maior do que o reportado anteriormente [40] sendo detectado em amostras sem impurezas de carbono. Neste caso o bombardeamento de elétrons cria a vacância de nitrogênio (deslocando íons de nitrogênio de seu lugar na rede), sem a necessidade de um átomo de carbono vizinho para estabilizá-la na rede. O valor do fator- g medido foi de $2,0020 \pm 0,0008$ com a dependência angular da interação hiperfina descrita pela equação $A = A_{\perp} + (A_{\parallel} - A_{\perp}) \cos^2 \theta$, onde θ é o ângulo entre o eixo cristalográfico $\hat{c}$ e o campo magnético aplicado, com $A_{\perp} = 4$ mT e $A_{\parallel} = 4,53$ mT.

De forma geral, esta série de trabalhos [40, 43, 44] coloca em bases sólidas toda a pesquisa precedente em defeitos pontuais em h-BN. Impurezas de carbono possuem papel importante na fotoluminescência do material [40] além de serem responsáveis pela estabilização dos defeitos TBC produzidos em amostras que passam por tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 1000 °C. A irradiação com elétrons mostrou-se eficaz em produzir outro tipo de defeito TBC, detectável em amostras livres de carbono. Algumas décadas depois, a irradiação de nêutrons também foi investigada como fonte de produção de defeitos pontuais em h-BN. Cataldo e Iglesias-Groth [46] empregaram este tipo de irradiação em amostras em pó de h-BN e relataram a produção dos defeitos TBC e OBC, identificados através dos valores da constante de acoplamento hiperfino estimados

dos espectros de EPR obtidos, mas não discutem se outros defeitos são produzidos.

Como dito no início desta seção, a descoberta da emissão de fótons únicos em h-BN em temperatura ambiente motivou novamente a busca por defeitos pontuais que exibam propriedades óticas relevantes para aplicações tecnológicas. Esta busca envolve esforços experimentais visando tanto a produção destes defeitos, quanto a especificação de uma rota para produzi-los de forma eficiente e preparados para apresentarem as propriedades físicas desejadas, por exemplo, através da manipulação de seus estados de carga. Esforços teóricos também são fundamentais para atingir este objetivo; cálculos de primeiros princípios são úteis para a formulação de modelos que expliquem os dados experimentais observados e permitam que novos experimentos sejam elaborados, uma vez que estes cálculos fornecem informações sobre a estrutura atômica e eletrônica destes defeitos. Conforme será visto ao longo deste texto, a pesquisa voltada para defeitos pontuais em h-BN possui uma base teórica forte e muitas vezes podendo ser facilmente comparada com os dados experimentais coletados.

Capítulo 3

Metodologia utilizada

Apresentado o objetivo de estudar e produzir defeitos pontuais em h-BN visando, principalmente, alcançar propriedades óticas de interesse para a ciência e tecnologia de informação quântica, o próximo passo é apresentar a metodologia utilizada para este fim.

Propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos pontuais podem ser extensivamente estudadas através de experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, ao mesmo tempo em que uma forma de produzi-los e/ou aniquilá-los pode ser implementada utilizando a irradiação com partículas, radiação ionizante e tratamentos térmicos. Desta forma, a conceituação teórica destas ferramentas é importante para esclarecer ao leitor o que pode ou não ser obtido de informação dos defeitos presentes ou produzidos nas amostras de h-BN, bem como as condições que devem ser respeitadas para que estes procedimentos experimentais possam ser empregados.

De igual importância é também descrever como as amostras foram preparadas e levadas para a bateria de experimentos feitos neste trabalho. Tais informações englobam os tipos de amostras de h-BN utilizadas, detalhes sobre os processos de irradiação e tratamentos térmicos empregados, além da preparação e manuseio das amostras ao serem submetidas à diferentes técnicas experimentais.

Neste capítulo serão, portanto, apresentadas estas informações com atenção especial para a ressonância paramagnética eletrônica e as formas de se analisar os dados obtidos com ela, uma vez que esta é a principal técnica experimental empregada no trabalho.

3.1 Fundamentação teórica das técnicas experimentais

3.1.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Uma técnica poderosa para identificar defeitos intrínsecos e extrínsecos em semicondutores é a ressonância paramagnética eletrônica (EPR, electron paramagnetic resonance), bastando que estes defeitos sejam paramagnéticos para serem detectados com ela. Nas próximas seções serão apresentados os fundamentos teóricos mais gerais da técnica e como estes fenômenos se manifestam durante o experimento. Esta seção foi baseada no livro

Point Defects in Semiconductors and Insulators [47] com pequenos acréscimos retirados do livro *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications* [48].

Elétrons e núcleos em um campo magnético

Elétrons orbitando um núcleo atômico possuem momento angular orbital $\vec{L}$ que origina um momento magnético orbital $\vec{\mu}$, definido como:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \quad (3.1)$$

onde $\mu_B = e\hbar/2m_e$ é o Magneton de Bohr e m_e é a massa do elétron. Uma vez que elétrons também possuem spin, algumas vezes tratado como um momento angular intrínseco, é natural associar um momento magnético de spin como:

$$\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (3.2)$$

onde g_e é o fator-g de Landè¹ do elétron livre e $\vec{S}$ é o spin eletrônico. O fator-g é uma das grandezas físicas mais importantes que são medidas em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, pois trás informações sobre a simetria local do sitio no qual o spin eletrônico está localizado. Desta forma, dada as contribuições da órbita e do spin eletrônico, o momento magnético total de um elétron pode ser escrito como:

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

Núcleos atômicos também possuem spin associado $\vec{I}$, tal que um momento magnético nuclear possa ser definido como:

$$\vec{\mu}_I = \mu_N g_N \vec{I} \quad (3.4)$$

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.

A presença de um campo magnético estático $\vec{B}$ faz com que um sistema magnético clássico com momento magnético $\vec{\mu}$ tenda a alinhar-se paralelamente ou anti-paralelamente ao campo magnético de forma a minimizar a energia $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ do sistema. Por outro lado, em sistemas quânticos tais como átomos e moléculas, o momento magnético total é dado pela soma dos operadores definidos nas Equações 3.3 e 3.4, de forma que a quantização dos autovalores de $\vec{S}$, $\vec{I}$ e $\vec{L}$ deve ser levada em conta ao se buscar o estado fundamental que o sistema irá alcançar na presença do campo magnético. O exemplo mais simples de um momento magnético de um sistema quântico interagindo com um campo magnético $\vec{B}$ é o de um elétron livre. Sabendo que a energia de um dipolo magnético clássico vale $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, podemos considerar o seguinte Hamiltoniano de spin composto apenas pela interação

¹Para um elétron livre $g_e \approx 2,00232$.

Zeeman eletrônico,

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (3.5)$$

com autoenergias $E_s = g_e \mu_B m_s B$, onde m_s é a projeção do spin eletrônico ao longo do eixo z (convenciona-se que a direção de aplicação do campo magnético seja ao longo do eixo z). Para um elétron tem-se $m_s = \pm 1/2$, o que leva a dois autovalores de energia cuja diferença $|\Delta E|$ de energia é da ordem da energia de uma micro-onda com frequência $\nu \approx 9$ GHz para campos magnéticos acessíveis em laboratório (aproximadamente 300 mT). Em outras palavras, a presença do campo magnético quebra a degenerescência dos níveis de spin do elétron livre, habilitando transições eletrônicas acessíveis pela absorção de micro-ondas. Note que esta transição inverte a projeção do spin do elétron, pois ele é excitado de um estado $m_s = -1/2$ para outro com $m_s = 1/2$ de forma que transições eletrônicas entre os autoestados do Hamiltoniano de spin, seja para o caso do elétron livre ou para sistemas mais complexos discutidos posteriormente, devem obedecer a regra de seleção $\Delta m_s = \pm 1$. Este desdobramento dos níveis pode ser esquematizado na Figura 3.1.

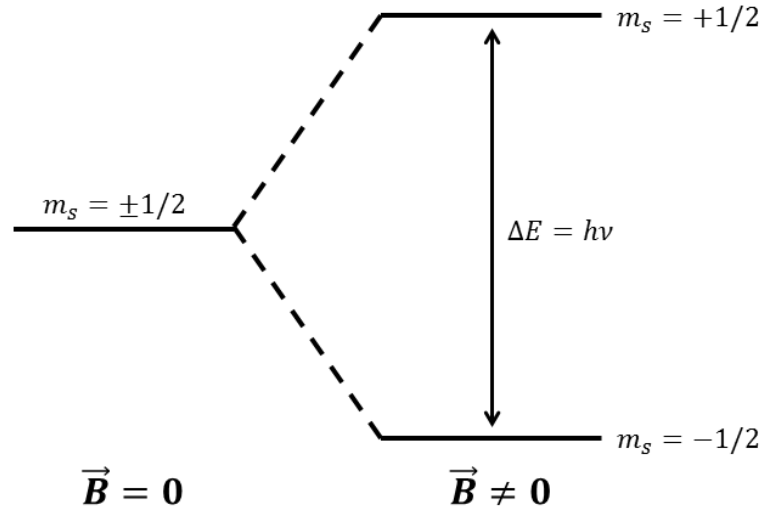


Figura 3.1: Representação da quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos de um elétron imerso em um campo magnético $\vec{B}$. Em campo nulo os estados $m_s = \pm 1/2$ estão degenerados e após a aplicação do campo magnético são separados em dois estados indexados por um valor distinto de m_s . Um elétron pode ser excitado para o estado de maior energia ao absorver uma micro-onda com energia $h\nu = \Delta E$.

O mesmo fenômeno ocorre para o caso de um spin nuclear isolado. Seu Hamiltoniano de spin pode ser escrito como $\mathcal{H} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}$ com autoenergias $E_I = -g_N \mu_N m_I B$, onde m_I é a projeção do spin nuclear $\vec{I}$ ao longo do eixo z . As únicas diferenças para o caso do elétron livre são a faixa de energia para excitação de um núcleo entre os estados indexados pela projeção m_I (radiofrequência, ≈ 15 MHz para $B \approx 300$ mT) e a regra de seleção, que por se tratar de transições nucleares, deve obedecer à $\Delta m_I = \pm 1$, sendo esse último tratamento a base da ressonância magnética nuclear.

A análise apresentada nos parágrafos acima leva em conta apenas os efeitos do campo

magnético sobre a componente associada ao spin eletrônico do momento magnético de um elétron livre. Considere agora que além de seu próprio spin eletrônico um elétron esteja sujeito a uma órbita em torno de um núcleo atômico sem spin nuclear ou então que os orbitais eletrônicos deste núcleo estão sujeitos aos efeitos do campo cristalino elétrico gerado por outros íons ao seu redor. Nesta nova situação, a interação Zeeman eletrônica não é plenamente descrita apenas com um fator- g isotrópico, tal como feito para o caso do elétron livre (Equação 3.5). Para analisar ambos os efeitos da interação spin-órbita e do campo cristalino tome como exemplo um átomo com configuração eletrônica ns^2np imerso em um campo cristalino ortorrômbico, conforme ilustrado na Figura 3.2.

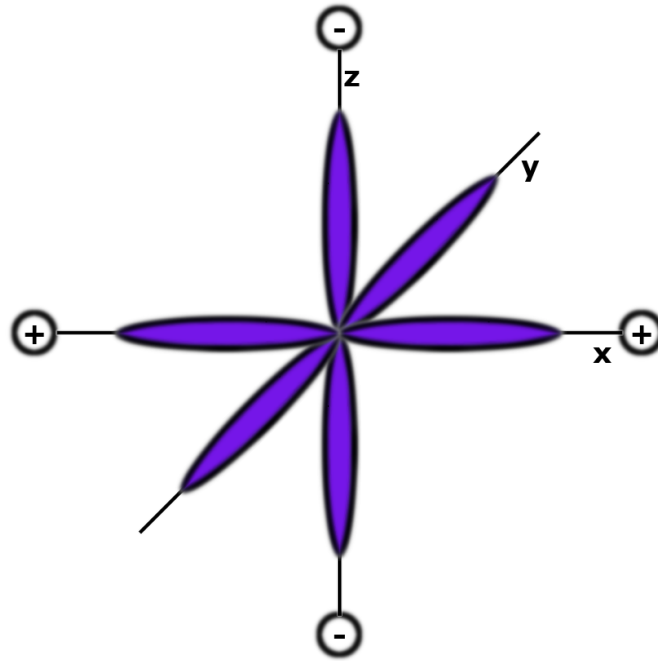


Figura 3.2: Orbitais p imersos em um campo cristalino ortorrômbico gerados por íons positivos e negativos dispostos nos eixos x e z , respectivamente.

Os íons negativos ilustrados na Figura 3.2 repelem o orbital p_z , enquanto o inverso ocorre para os íons positivos que atraem o orbital p_x diminuindo sua energia. Desta forma, o campo elétrico gerado por estes íons quebra a degenerescência em energia dos estados $|p_x, m_s\rangle$, $|p_y, m_s\rangle$ e $|p_z, m_s\rangle$ associados aos orbitais p_x , p_y e p_z , tal que se possa escrever

$$\begin{aligned}\langle p_x, m_s | \mathcal{H}_{\text{cristalino}} | p_x, m_s \rangle &= -\Delta, \\ \langle p_y, m_s | \mathcal{H}_{\text{cristalino}} | p_y, m_s \rangle &= 0, \\ \langle p_z, m_s | \mathcal{H}_{\text{cristalino}} | p_z, m_s \rangle &= +\Delta,\end{aligned}\tag{3.6}$$

onde $\mathcal{H}_{\text{cristalino}}$ representa o Hamiltoniano associado ao campo elétrico cristalino e Δ o seu respectivo autovalor. A ausência de cargas ao longo do eixo y não altera a energia do estado $|p_y, m_s\rangle$. Após a atuação do campo cristalino, o estado $|p_x, m_s\rangle$ passa a ser o de menor energia e sua contribuição para a interação Zeeman eletrônico pode ser calculada

através do produto interno

$$\langle p_x, m_s | \mu_B (L_z + g_e S_z) B | p_x, m_s \rangle, \quad (3.7)$$

uma vez que a direção de aplicação do campo magnético externo B define a direção de projeção z dos operadores L e S . Usando $p_x = (p_+ + p_-)/2$ [47], o termo $\langle p_x, m_s | L_z | p_x, m_s \rangle$ pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \langle p_x, m_s | L_z | p_x, m_s \rangle &= \frac{1}{2} \langle (p_+ - p_-), m_s | L_z | (p_+ - p_-), m_s \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\underbrace{\langle p_+, m_s | L_z | p_+, m_s \rangle}_{+1} + \underbrace{\langle p_-, m_s | L_z | p_-, m_s \rangle}_{-1} + \\ &\quad + \underbrace{\langle p_+, m_s | L_z | p_-, m_s \rangle}_0 + \underbrace{\langle p_-, m_s | L_z | p_+, m_s \rangle}_0) \\ &= 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Desta forma, a energia Zeeman eletrônico do estado fundamental $|p_x, m_s\rangle$ (Equação 3.7) é dada pelo mesmo termo que descreve este desdobramento para o elétron livre,

$$\begin{aligned} \langle p_x, m_s | \mu_B (L_z + g_e S_z) B | p_x, m_s \rangle &= \langle p_x, m_s | \mu_B g_e S_z B | p_x, m_s \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \mu_B g_e B. \end{aligned} \quad (3.9)$$

O campo cristalino suprime a contribuição do momento angular orbital para a energia da interação Zeeman eletrônico. Isto é uma consequência dos desdobramentos dos estados $|p, m_s\rangle$ ocasionados por este campo, que fixa os orbitais ao longo das direções x , y e z impossibilitando que ocorra a livre rotação destes em um ou mais planos. Outra forma de enxergar esta fixação dos orbitais é admitir que o spin eletrônico desemparelhado tem apenas o orbital p_x com configuração energeticamente favorável, já que o estado $|p_x, m_s\rangle$ possui energia menor de Δ e 2Δ em relação aos estados $|p_y, m_s\rangle$ e $|p_z, m_s\rangle$, respectivamente. Tal rotação é que contribui para a energia Zeeman eletrônico.

Até este ponto a interação Zeeman eletrônico para um spin eletrônico atrelado à um momento angular orbital L é bem descrita pelo termo do elétron livre, porém em situações onde uma interação spin-órbita $\mathcal{H}_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ está presente, onde λ é a constante de interação spin-órbita, novas alterações nos estados $|p, m_s\rangle$ ocorrem.

Para a situação onde $\mathcal{H}_{LS} \ll \mathcal{H}_{cristalino}$, a contribuição da interação spin-órbita para a interação Zeeman eletrônico pode ser determinada por teoria de perturbação. O operador spin-órbita $\mathcal{H}_{LS}$ mistura os estados excitados $|p_y, m_s\rangle$ e $|p_z, m_s\rangle$ no estado $|p_x, m_s\rangle$, tal que a supressão do momento angular orbital obtida na Equação 3.9 não será mais observada.

Por teoria de perturbação de primeira ordem, as misturas de estado geradas no estado

$|p_x, m_s\rangle$, são dadas por

$$\begin{aligned} |p_x, 1/2\rangle^{(1)} &= |p_x, 1/2\rangle - \sum_{n, m_s} \frac{\langle n, m_s | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | p_x, 1/2 \rangle}{(E_n - E_0)} |n, m_s\rangle \\ &= |p_x, 1/2\rangle - i\lambda/(2\Delta) |p_y, 1/2\rangle - \lambda/(4\Delta) |p_z, -1/2\rangle. \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde $|n, m_s\rangle$ representa os estados excitados $|p_y, m_s\rangle$ e $|p_z, m_s\rangle$ que são misturados ao estado fundamental por efeito da interação spin-órbita.

Da Equação 3.10 fica fácil notar que o efeito da interação spin-órbita é misturar ao estado $|p_x, m_s\rangle$ os estados $|p_y, m_s\rangle$ e $|p_z, m_s\rangle$ pesados basicamente pelo termo λ/Δ , tal que a supressão do momento angular orbital obtida na Equação 3.8 não ocorre mais. De fato, repetindo os procedimentos feitos nas Equações 3.7 e 3.8 para a Equação 3.10, o resultado obtido será [47]

$$\langle p_x, 1/2 | \mu_B (L_z + g_e S_z) B | p_x, 1/2 \rangle^{(1)} \approx \left(\frac{1}{2} g_e - \frac{\lambda}{\Delta} \right) \mu_B B. \quad (3.11)$$

O efeito imediato da interação spin-órbita é deslocar o valor da energia Zeeman eletrônico de um fator λ/Δ em relação ao valor obtido para o elétron livre. Este desvio na energia pode ser todo “direcionado” para o fator- g adotando a notação de spin efetivo, isto é, uma notação que engloba todas as contribuições do momento angular orbital L e de spin S em um único termo de momento angular $\mathbf{S}^*$, tal que

$$\langle 1/2^* | g_{zz} \mu_B \mathbf{S}^* B | 1/2^* \rangle = \frac{1}{2} g_{zz} \mu_B B \quad (3.12)$$

onde a energia da interação Zeeman eletrônico passa a ser descrita por um fator- g g_{zz} diferente de g_e . Desta forma, o fator- g isotrópico obtido antes da aplicação da interação spin-órbita (Equação 3.9) passa a ser descrito por um tensor g .

Com o campo magnético B aplicado ao longo das direções x e y do sistema de coordenadas empregado na Figura 3.2 obtêm-se as componentes restantes g_{xx} e g_{yy} do tensor g :

$$\begin{aligned} g_{xx} &= g_e \\ g_{yy} &= g_e - \frac{\lambda}{\Delta} \end{aligned} \quad (3.13)$$

As misturas de estado ocasionadas pela interação órbita contornam a supressão do momento angular orbital causada pelo campo cristalino, assim o momento angular orbital passa a contribuir também para a interação Zeeman eletrônico, cujo todo efeito pode ser levado em consideração no fator- g do sistema de spin, tornando-o anisotrópico. Note que na ausência de interação spin-órbita, isto é, $\lambda = 0$ ou no caso dela ser desprezível em

relação ao desdobramento Δ causado pelo campo cristalino, as três componentes principais do tensor- g ficam iguais à g_e .

Para um átomo com configuração eletrônica que não esteja restrita apenas ao caso ns^2np , as componentes do tensor- g podem ser calculadas através da relação [47, 48]

$$g_{ij} = g_e - \lambda \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0, m_s | L_i | n, m_s \rangle \langle n, m_s | L_j | 0, m_s \rangle + \text{complexo conjugado}}{(E_n - E_0)}, \quad (3.14)$$

onde $|n, m_s\rangle$ e E_n representam os estados excitados e suas energias, enquanto $|0, m_s\rangle$ e E_0 é o estado fundamental e sua respectiva energia.

Centros-elétrons, isto é, centros paramagnéticos cujo spin eletrônico resultante está associado à elétrons desemparelhados, apresentam desvio $\delta g = g - g_e$ negativo, uma vez que $\lambda > 0$ e centros-buraco exibem desvio δg positivo, dado que $\lambda < 0$ neste caso.

A ordem de grandeza de δg é útil para classificar o tipo de centro paramagnético ao qual está associado. Desvios em relação à g_e geralmente seguem os padrões abaixo:

- i. $\delta g \approx 10^{-5} \dots 10^{-2}$: Valores típicos para defeitos com fraco acoplamento spin-órbita $\lambda \approx 1 \dots 10^2 \text{ cm}^{-1}$ em um campo cristalino intenso. Comumente associados à impurezas de átomos leves em cristais iônicos ou defeitos com estado fundamental s ;
- ii. $\delta g \approx 10^{-2} \dots 10^{-1}$: Típico para íons de metal de transição em uma configuração $3d^n$;
- iii. $\delta g \approx 1$ Situação inadequada para ser analisada com o formalismo apresentado nesta seção. Aqui $\lambda > \Delta$ e o tratamento correto passa a considerar o estado de spin total $|J, m_s\rangle$ e não mais o conceito de spin efetivo $\mathbf{S}^*$.

Esta anisotropia no fator- g , ou mais especificamente, a anisotropia da interação Zeeman eletrônico pode ser facilmente mensurada em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica. Para um sistema de spins imerso num campo de micro-ondas com energia $h\nu$, o valor B do campo magnético externo para a qual ocorre a absorção de micro-ondas (Figura 3.1) irá variar de acordo com a direção de aplicação deste campo, de forma que é possível mapear a variação do fator- g em todas as direções e com isso aferir informações acerca do tipo de centro paramagnético associado à interação Zeeman eletrônico observada e de sua simetria local.

Condições de Ressonância

Para induzir uma transição de dipolo magnético, um campo de micro-ondas ou de radiofrequência deve ser aplicado. Para o caso de transições eletrônicas, o campo magnético $\vec{B}_1$ da micro-onda deve oscilar perpendicularmente em relação ao campo estático $\vec{B}_0$ aplicado

ao longo de z . Assim, considerando que $\vec{B}_1$ oscile ao longo de x com frequência ν , o campo magnético total aplicado na amostra é descrito por:

$$\vec{B} = 2B_1 \cos(\nu t) \hat{x} + B_0 \hat{z} \quad (3.15)$$

de forma que o Hamiltoniano de spin apresente dependência temporal:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(t) &= g_e \mu_B B_0 S_z + 2g_e \mu_B B_1 S_x \cos(\nu t) \\ &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_W \cos(\nu t) \end{aligned} \quad (3.16)$$

e $\mathcal{H}_w$ possa ser encarado como um termo perturbativo se $B_1 \ll B_0$. Os efeitos da interação com o campo elétrico da micro-onda são desprezados, uma vez que durante a preparação de um experimento de EPR o sistema de spins sob estudo fica localizado sempre sob um nó do campo elétrico da micro-onda. Como descrito na seção anterior, se um spin eletrônico $S = 1/2$ é imerso em um campo estático $\vec{B}$, dois níveis de energia serão desdobrados, então se $|-1/2\rangle$ representa o estado de menor energia e $|+1/2\rangle$ o de maior energia, é possível calcular a probabilidade de que uma transição entre estes estados ocorra. Admitindo que $B_1 \ll B_0$ a Regra de Ouro fornece a probabilidade W de que estas transições ocorram:

$$W(|-1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle) = W(|+1/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle) = \frac{1}{4} \hbar^2 |\langle -1/2 | \mathcal{H}_W | +1/2 \rangle|^2 g(\nu) \quad (3.17)$$

onde $g(\nu)$ é uma função de forma.

Para transições eletrônicas de EPR esta probabilidade de transição vale:

$$W_{EPR} = \frac{1}{4} \left(\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \right)^2 B_1^2 g(\nu) \quad (3.18)$$

Os níveis eletrônicos não são infinitesimalmente finos e por isso a função de forma $g(\nu)$ foi introduzida na Equação 3.17. Esta função é importante pois todos os estados excitados possuem um tempo de vida finito caracterizado pelo tempo de relaxamento spin-rede, que resulta no alargamento dos níveis. Desconsiderar os efeitos de $g(\nu)$ na Regra de Ouro é o mesmo que admitir que um spin ao ser excitado para um nível mais energético, decairia imediatamente após a absorção, de forma que sua absorção seria descrita por uma função delta de Dirac, o que não é observado experimentalmente.

Se o campo $\vec{B}_1$ da micro-onda fosse paralelo ao campo estático $\vec{B}_0$, então a Regra de Ouro resultaria no elemento de matriz $\langle -1/2 | S_z | +1/2 \rangle$ que é nulo e não haveriam transições de dipolo magnético.

A ocupação dos níveis $|+1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ também é um fator que influencia fortemente as transições eletrônicas de um sistema de spin. Se ambos os níveis possuem a mesma ocupação $N_+ = N_-$, onde N_+ e N_- são o número de spins lotados nos estados $|+1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ respectivamente, a probabilidade de absorção e emissão de micro-ondas são iguais e a transmissão de energia da micro-onda para o sistema de spin não ocorre. Logo, a

população dos níveis deve estar sujeita a condição $N_+ < N_-$ para que ocorra transmissão de energia para o sistema.

Em alguns casos é possível descrever a diferença de ocupação dos níveis $|+1/2\rangle$ e $|-1/2\rangle$ pela estatística de Boltzmann, tal que:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \quad (3.19)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Este modelo é útil para compreender a influência da temperatura na transmissão de energia para o sistema de spin. Para uma micro-onda com frequência $\nu = 9$ GHz, $N_+ = N_-$ quando $T = 300$ K, mas em temperaturas menores N_- começa a ficar mais ocupado que N_+ e a transferência de energia da micro-onda para o sistema começa a ocorrer efetivamente.

Em resumo, as seguintes condições devem ser atendidas para que o sistema absorva uma micro-onda e este fenômeno possa ser detectado:

1. O campo $\vec{B}_1$ da micro-onda deve ser perpendicular ao campo estático $\vec{B}_0$ e $B_1 \ll B_0$ para que a Regra de Ouro possa ser aplicada;
2. A condição $h\nu = g\mu_B B_0$ deve ser satisfeita para que a micro-onda seja absorvida e o spin eletrônico promovido para um estado excitado;
3. A diferença de população entre os estados que ocorre a transição deve ser diferente de zero;
4. O tempo de relaxamento spin-rede não pode ser extremo, nem pequeno nem grande demais. Tempos muito curtos resultam em estados excitados que se extinguem rapidamente e a potência de micro-ondas não é suficiente para que o sistema possa absorvê-la. Tempos muito longos resultam em um alargamento acentuado dos níveis de energia, omitindo completamente as informações sobre o sistema de spin sob excitação.

Satisfeitas as condições acima, o sinal detectado em uma medida de EPR possui as características ilustradas na Figura 3.3. Para um sistema $S = 1/2$ os autovalores de energia do Hamiltoniano de spin variam linearmente com o campo magnético aplicado, onde na Figura 3.3.(a) a curva em vermelho representa o autovalor $+\frac{1}{2}g_e\mu_B B$ e a curva em preto representa o autovalor $-\frac{1}{2}g_e\mu_B B$. Quando o campo magnético aplicado satisfaz a Condição 2 descrita acima, a micro-onda incidente sobre o sistema é absorvida e o spin eletrônico é excitado do estado $|-1/2\rangle$ para $|+1/2\rangle$, esta situação é representada pela reta azul tracejada da Figura 3.3.(a). A absorção de energia da micro-onda pelo sistema pode ser representada em uma curva de absorção conforme esquematizado na Figura 3.3.(b). Fora da condição de ressonância a potência absorvida P é nula e quando ela é satisfeita o sistema absorve a micro-onda resultando em um sinal diferente de zero.

Devido a interações do spin eletrônico com a sua vizinhança, os níveis de energia passam a ter certa largura não-infinitesimal, portanto a absorção de micro-ondas se estende em um certo intervalo em torno do campo magnético de ressonância caracterizado pela largura de linha ΔB do sinal. Na parte (c) da Figura 3.3 é representada a derivada primeira em função do campo magnético do sinal de absorção. Esta é a forma geral de um espectro de EPR e esta derivada é obtida aplicando-se um campo magnético modulado paralelo à $\vec{B}_0$. Esta técnica de modular o sinal incrementa a sensibilidade do experimento de EPR e o sinal obtido possui uma forma de linha que facilita a análise e obtenção de parâmetros do Hamiltoniano de spin, como o fator-g, e sua largura de linha.

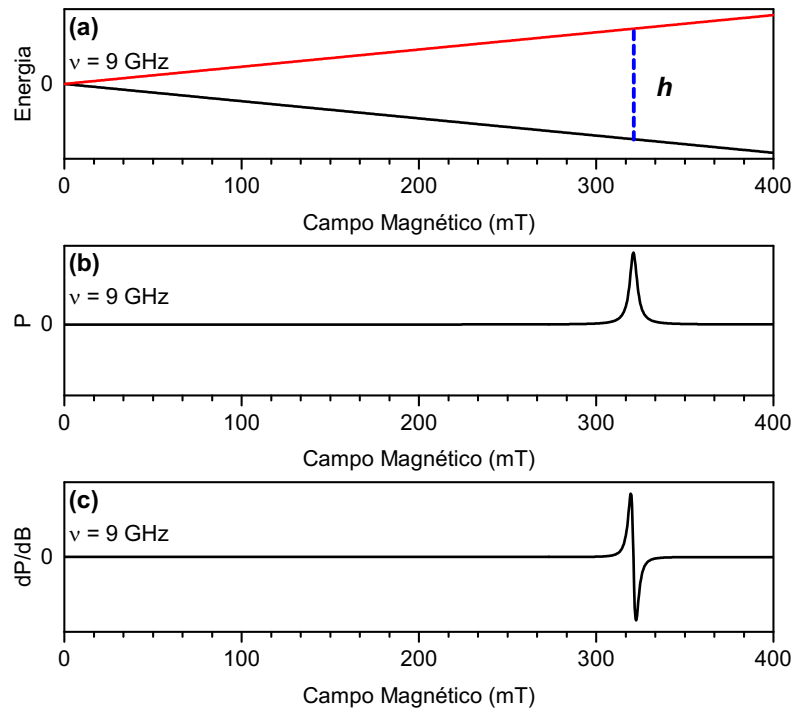


Figura 3.3: (a) Níveis de energia de um sistema $S = 1/2$ em função do campo magnético. A linha azul tracejada indica em qual campo magnético a Condição 2 é satisfeita. (b) Potência de micro-onda absorvida em função do campo magnético. (c) Derivada primeira do sinal de absorção em função do campo magnético.

Já na Figura 3.4 é indicado como obter determinados parâmetros físicos a partir do sinal de EPR convencional. A distância entre os dois valores extremos de dP/dB fornece a largura de linha do sinal, que é idêntica à largura de linha a meia altura para sinais de absorção com forma de linha Gaussiana ou Lorentiziana e o ponto central do espectro de EPR fornece o campo magnético de ressonância, com o qual é possível calcular o valor do fator-g.

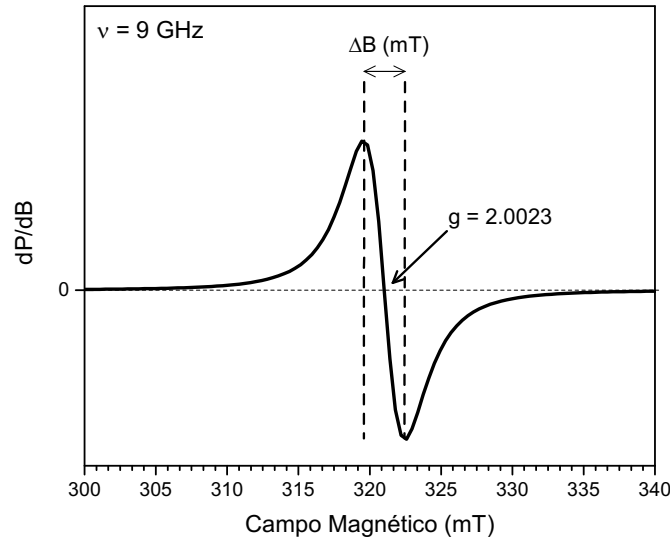


Figura 3.4: Parâmetros físicos para um elétron livre contidos na forma de linha da derivada primeira do sinal de absorção de micro-ondas durante um experimento de EPR.

Formas de linha

Durante a absorção da potência de micro-ondas por um sistema de spin, a curva de absorção em função do campo magnético é descrita idealmente por uma Lorentiziana ou no caso em que muitas linhas de ressonância sobrepõem-se num curto intervalo de campo magnético devido a interação com spins nucleares na vizinhança, por uma Gaussiana. A dedução de que a absorção de micro-ondas é descrita por uma forma de linha Lorentiziana é obtida pela análise da dinâmica temporal do spin $\vec{S}$ ou, no caso macroscópico e mais geral, da magnetização $\vec{M}$ quando este sistema paramagnético é submetido a um campo magnético total $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$, onde $\vec{B}_0$ é o campo magnético estático externo $\vec{B}_0 = B_0 \hat{z}$ e $\vec{B}_1$ é o campo magnético de micro-ondas $\vec{B}_1 = B_1 \hat{x}$.

Seja $\mathcal{H}$ o operador Hamiltoniano de um dado sistema quântico, tal que a evolução temporal de um observável $\mathcal{J}$ pode ser calculada pela relação de comutação

$$\frac{d\mathcal{J}}{dt} = -i\hbar[\mathcal{H}, \mathcal{J}]. \quad (3.20)$$

Para o caso de um sistema de spin $\vec{S}$ imerso num campo magnético estático $B_0 \hat{z}$, o Hamiltoniano $\mathcal{H}$ é o Hamiltoniano de spin $\mathcal{H}_S$, e disso é possível então escrever

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -i\hbar[\mathcal{H}_S, \vec{S}], \quad (3.21)$$

de onde obtêm-se [47]

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} (\vec{B}_0 \times \vec{S}). \quad (3.22)$$

Uma vez que um sistema quântico é composto por um *ensemble* de partículas e, particularmente para o objetivo desta seção, a ideia de dinâmica num contexto clássico

só faz sentido para uma grandeza macroscópica, a Equação 3.22 pode ser analisada em termos da magnetização macroscópica $\vec{M}$ que pode ser encarada como a média espacial dos momentos magnéticos de spin $\mu\vec{S}$, tal que $\vec{M} = \langle \mu\vec{S} \rangle$ e a Equação 3.22 transforme-se em

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar}(\vec{B}_0 \times \vec{M}). \quad (3.23)$$

A Equação 3.23 descreve a dinâmica temporal da magnetização $\vec{M}$ em um campo magnético $\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$. Para a situação onde o campo de micro-ondas $\vec{B}_1$ também está presente, de forma que $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$, basta escrever

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar}(\vec{B} \times \vec{M}). \quad (3.24)$$

A Equação 3.24 possui a limitação de que, na forma como se encontra, é incapaz de descrever os fenômenos de relaxação que possibilitam a ocorrência contínua de transições de spin quando um momento magnético entra em ressonância com um campo de micro-ondas, isto é, uma vez ocorrida a absorção de energia o sistema nunca decairia de volta para o estado fundamental.

Uma vez que a magnetização $\vec{M}$ experiencia dois campos magnéticos distintos, no quais o campo estático $\vec{B}_0$ tende a alinhá-la paralelamente à direção $\hat{z}$, enquanto o campo de micro-ondas $\vec{B}_1$ tende a perturbá-la causando uma precessão em torno de $\hat{z}$, a falta de um mecanismo de relaxação na Equação 3.24 pode ser corrigido inserindo na equação termos de relaxação longitudinal, que responde aos efeitos de $\vec{B}_0$ sobre a componente da magnetização ao longo de $\hat{z}$ associado a um tempo de relaxação T_1 , e relaxação transversal associado às componentes x e y da magnetização que estão sujeitas à precessão causada pela perturbação de $\vec{B}_1$ e caracterizada por um tempo T_2 . Supõem-se que estas relaxações ocorram de forma exponencial, tal que a Equação 3.24 possa ser reescrita da seguinte forma [47, 49]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{g_e\mu_B}{\hbar}(\vec{B} \times \vec{M}) - \frac{M_x}{T_2}\hat{x} - \frac{M_y}{T_2}\hat{y} - \left(\frac{M_z}{T_1} - \frac{M_0}{T_1}\right)\hat{z}, \quad (3.25)$$

onde M_0 é a magnetização total no equilíbrio térmico e na ausência de transições induzidas pela absorção de micro-ondas. O conjunto de equações contidas na expressão 3.25 recebe o nome de Equações de Bloch.

A resolução da Equação 3.25 leva à definição da susceptibilidade $\chi = \chi' + i\chi''$, a partir da qual a parte imaginária χ'' descreve a absorção de micro-ondas pelo sistema de spins quando as condições de ressonância são satisfeitas. Nesta situação onde há apenas o sistema de spin sendo excitado pelos campos magnéticos externo e de micro-ondas e com

as transições de spin ainda não saturadas, χ'' é descrito por uma função Lorentziana:

$$\chi'' = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \frac{T_2 M_0}{2[1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]}, \quad (3.26)$$

onde ω é a frequência angular de oscilação do campo de micro-ondas $\vec{B}_1$ e ω_0 é a frequência angular de ressonância do sistema de spins $\omega_0 = -g_e \mu_B B_0 / \hbar$.

Para o caso onde também há interação com spins nucleares, a taxa de transição entre dois níveis de spin e, conseqüentemente, a absorção de micro-ondas pelo sistema de spins, passam a ser influenciadas por uma função de forma Gaussiana $g(\omega)$ (Equação 3.17) do tipo:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} T_2^2 (\omega - \omega_0)^2\right). \quad (3.27)$$

A comparação entre as formas de linha Gaussiana e Lorentziana, além da derivada primeira de ambas as curvas está ilustrada na Figura 3.5.

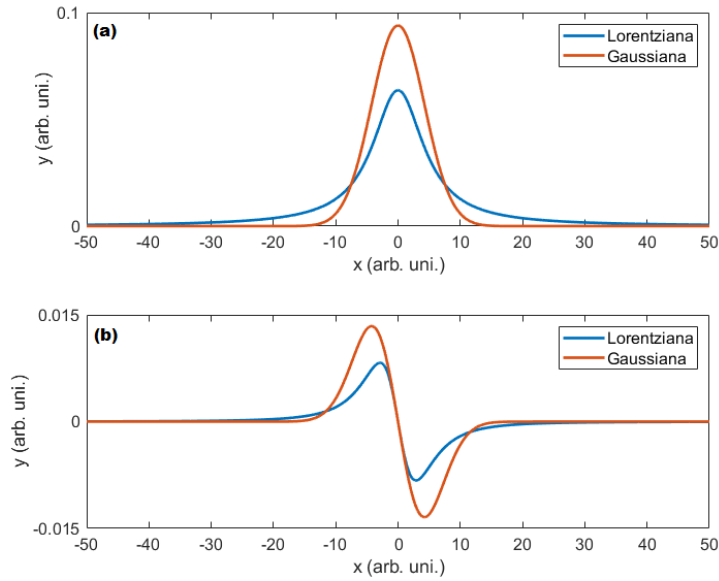


Figura 3.5: (a) Comparação entre as formas de linha Lorentziana e Gaussiana, ambas centradas em $x = 0$ e de área unitária. (b) Derivada primeira de ambas as curvas.

Na Figura 3.5 ambas as curvas foram construídas com área unitária para enfatizar a diferença da forma de linha entre elas. A Gaussiana é uma curva mais estreita, tendendo rapidamente a zero a partir de seu ponto máximo. Já na Lorentziana esse decaimento é mais suave, resultando numa curva com caudas laterais mais pronunciadas. O mesmo comportamento é observado para a derivada primeira de cada curva, cuja forma de linha é observada em experimentos de EPR. Também é possível observar espectros de EPR formados pela soma das duas formas de linha, sendo que neste caso a curva resultante recebe o nome de Voigtiana.

Construção do Hamiltoniano de spin

Nas seções anteriores o Hamiltoniano de spin foi utilizado na descrição exclusiva de um spin eletrônico interagindo com um campo magnético externo e os efeitos da interação spin-órbita sobre este acoplamento. Entretanto elétrons (ou buracos) e núcleos podem interagir um com o outro, sistemas com spin eletrônico elevado possuem interações do tipo dipolo-dipolo ($S \geq 1$) e núcleos atômicos interagem com gradientes de campo elétrico local através de seu momento de quadrupolo elétrico ($I \geq 1$). Desta forma, sistemas mais complexos tais como metais de transição com spin eletrônico e nuclear elevados, são descritos por um Hamiltoniano de spin mais complexo do que o apresentado na Equação 3.5. Na maioria dos casos a interação hiperfina entre spins eletrônicos e nucleares é a mais importante a ser analisada em um experimento de EPR.

Interação hiperfina

A interação hiperfina (hf) surge quando o momento magnético de elétrons e buracos interage com o momento magnético de núcleos. Esta interação é descrita por um tensor $\mathbf{A}$ e para o caso de um sistema com $S = 1/2$ (para eliminar a interação fina) e com fator-g isotrópico (por simplicidade), o Hamiltoniano de spin torna-se:

$$\mathcal{H} = \mu_B g \vec{B} \cdot \vec{S} - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} \quad (3.28)$$

O primeiro termo da equação acima é a interação Zeeman eletrônico, pois $S \neq 0$ (condição necessária para a EPR), o segundo termo é a interação Zeeman nuclear, pois $I \neq 0$, e o último termo descreve a interação hiperfina.

O tensor $\mathbf{A}$ pode ser decomposto em uma parte isotrópica e outra anisotrópica,

$$\mathbf{A} = a\vec{I} + \mathbf{B} \quad (3.29)$$

A grandeza escalar a recebe o nome de termo de contato de Fermi e $\mathbf{B}$ é um tensor de traço nulo descrito por duas constantes b e b' em seu sistema de eixos principais, onde b descreve a parte axial da interação e b' o desvio em relação à essa simetria:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} -b + b' & 0 & 0 \\ 0 & -b - b' & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Considerando que o elétron ou buraco desemparelhado possa ser descrito por uma função de onda de um orbital atômico ou por expansão de orbitais, o significado físico de a fica fácil de ser compreendido. Para um núcleo ocupando um sítio r_l , o termo de contato de Fermi ou a parte isotrópica da interação hf pode ser expresso como:

$$a_l = \frac{2}{3} \mu_0 g_e \mu_B g_N \mu_N |\psi(r_l)|^2 \quad (3.31)$$

onde $\psi(r_l)$ é a função de onda que descreve a dinâmica do elétron ou buraco. Uma vez que a norma quadrática da função de onda de uma partícula avaliada em uma posição $\vec{r}$ é a probabilidade de encontrá-la nesta posição, então a parte isotrópica da interação hf descreve a densidade de spins desemparelhados no sítio do núcleo. Os elementos anisotrópicos de $\mathbf{B}$ são dados por:

$$B_{ij} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B g_N \mu_N \int \left(\frac{3x_i x_j}{r^5} - \frac{\delta_{ij}}{r^3} \right) |\psi(r)|^2 dV \quad (3.32)$$

A parte anisotrópica da interação hf descreve essencialmente a média de $|\psi(r)|^2$ sobre r^{-3} e reflete como a função de onda decai radialmente.

A interação hf é um fenômeno quântico que necessita do formalismo relativístico da mecânica quântica para ser descrita matematicamente de forma precisa. Porém, é possível estabelecer uma conexão entre a interação hf e a interação dipolo-dipolo magnético, que auxilia na interpretação física de como orbitais atômicos nos quais estão os spins desemparelhados localizam-se em um sítio atômico.

A energia de interação entre dois dipolos magnéticos clássicos separados por uma distância r_{12} vale:

$$E_{DD} = \frac{-3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} + \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r_{12}^3} \quad (3.33)$$

Seja $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_I$, então E_{DD} pode ser convertida no seguinte Hamiltoniano, admitindo que a distância entre o elétron e o núcleo seja r ,

$$\mathcal{H}_{DD} = \frac{g_e \mu_B g_N \mu_N}{r^3} \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] \quad (3.34)$$

A equação acima trata o elétron desemparelhado como se estivesse localizado em um ponto do espaço, entretanto o tratamento correto é considerar que o elétron possa ser encontrado em um certo volume do espaço, logo a transição de $\mathcal{H}_{DD}$ para a interação hf passa por uma integração no espaço todo:

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{I} \cdot \vec{B} \cdot \vec{S} + A'(r=0) \quad (3.35)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = g_e \mu_B g_N \mu_N \int \frac{1}{r^3} \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{I} \cdot \vec{S} \right] |\psi(r)|^2 dV \quad (3.36)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = g_e \mu_B g_N \mu_N \sum_{i,j} I_i S_j \int \frac{1}{r^3} \left[\frac{3x_i x_j}{r^2} - \delta_{ij} \right] |\psi(r)|^2 dV \quad (3.37)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{i,j} B_{ij} I_i S_j + A'(r=0) \quad (3.38)$$

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{I} \cdot \vec{B} \cdot \vec{S} + A'(r=0) \quad (3.39)$$

Este tratamento semi-clássico para a interação hf ilustra que sua anisotropia é consequência da interação de dipolo-dipolo entre o elétron e o núcleo. Neste tratamento a parte isotrópica da interação hf representada pelo termo $A'(r = 0)$ está associada com a densidade de spin localizada sobre o núcleo (posicionado em $r = 0$), logo $A'(r = 0)$ representa o termo de contato de Fermi.

Resta analisar como a interação hf afeta os estados quânticos de um átomo com spin nuclear e eletrônico não nulos na presença de um campo magnético. Considere novamente a situação simplificada do Hamiltoniano de spin da Equação 3.28, reproduzido novamente abaixo:

$$\mathcal{H} = \mu_B g \vec{B} \cdot \vec{S} - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} \quad (3.40)$$

Em adição, considere que a interação hf seja isotrópica e pequena em comparação à interação Zeeman eletrônico. Para funções de onda da forma $|\psi\rangle = |m_s\rangle|m_I\rangle$ onde $|m_s\rangle$ são autoestados do operador $\vec{S}$ e $|m_I\rangle$ são autoestados do operador $\vec{I}$, os autovalores da Equação 3.40 em uma aproximação de primeira ordem são dados por:

$$E_{m_s, m_I} = g\mu_B B m_s + a m_I m_s - g_N \mu_N B m_I \quad (3.41)$$

Se $S = 1/2$ e $I = 1/2$, tal como ocorre para um átomo de hidrogênio, então $m_s = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 1/2$ e a Equação 3.40 assume quatro valores possíveis, isto é, a presença do campo magnético divide os estados de energia do sistema descrito pelo Hamiltoniano da Equação 3.40 em quatro estados não degenerados. Se este sistema é excitado por um campo de micro-ondas com energia $h\nu$, duas transições irão ocorrer respeitando as regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$. Um diagrama dos desdobramentos dos níveis de energia pode ser esboçado nos moldes do ilustrado na Figura 3.1, porém levando em conta os efeitos das interações Zeeman nuclear e hiperfina conforme esquematizado na Figura 3.6.

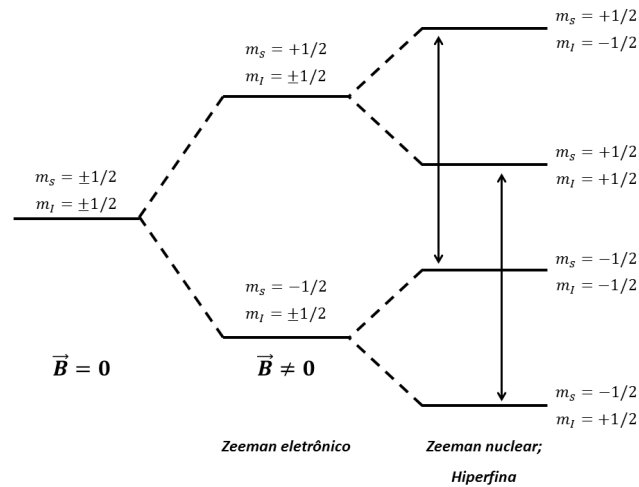


Figura 3.6: Representação da quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos de um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$ imerso em um campo magnético $\vec{B}$. As setas verticais representam as transições que ocorrem quando o sistema absorve uma micro-onda com energia $h\nu = \Delta E$.

De acordo com o ilustrado na Figura 3.6, quando o campo magnético é nulo todos

os estados do sistema $S = 1/2$ e $I = 1/2$ estão degenerados. Assumindo que a interação Zeeman eletrônico seja a predominante, então com a aplicação do campo magnético todos os estados indexados pelo número quântico m_s são desdobrados primeiro, porém para um único valor de m_s há dois estados degenerados com os valores $m_I = \pm 1/2$. Uma vez que o sistema descrito pelo Hamiltoniano de spin 3.40 possui spin nuclear não nulo, o campo magnético também irá causar o desdobramento dos estados de spin nuclear, representado pelo terceiro “ramo” da Figura 3.6. Após este efeito tem-se por fim quatro estados quânticos completamente não degenerados, indexados por diferentes combinações dos valores $m_s = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 1/2$. A interação hiperfina não cria novos desdobramentos (já que após a atuação das interações Zeeman eletrônico e nuclear, outros seriam impossíveis), mas desloca a posição dos níveis de energia descritos por parte da Equação 3.41. Nesta Equação o termo $g\mu_B B m_s$ descreve os desdobramentos causados pela interação Zeeman eletrônico, enquanto o termo $g_N\mu_N B m_I$ descreve os desdobramentos decorrentes da interação Zeeman nuclear, a contribuição $am_I m_s$ da interação hiperfina apenas soma ou subtrai a quantidade $a/4$ do valor de energia resultante da soma $g\mu_B B m_s - g_N\mu_N B m_I$.

As regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$ descrevem quais transições entre estados de spin eletrônico com energias dadas pela Equação 3.41 são permitidas. Para o caso $S = 1/2$ e $I = 1/2$ duas transições são possíveis e ocorrem entre os níveis com energias:

$$1^a \text{ transição } \begin{cases} E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (g_e\mu_B B - g_N\mu_N B + \frac{a}{2}) \\ E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (-g_e\mu_B B - g_N\mu_N B - \frac{a}{2}) \end{cases} \quad (3.42)$$

$$2^a \text{ transição } \begin{cases} E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (g_e\mu_B B + g_N\mu_N B - \frac{a}{2}) \\ E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} (-g_e\mu_B B + g_N\mu_N B + \frac{a}{2}) \end{cases} \quad (3.43)$$

Pelas equações acima é possível determinar o valor do campo magnético onde cada transição irá ocorrer, além disso, pela regra de seleção $\Delta m_I = 0$ cada transição é indexada por um valor único de m_I , tal que é possível escrever:

$$B(m_I = +1/2) = \frac{h\nu - \frac{a}{2}}{g_e\mu_B} \quad (3.44)$$

$$B(m_I = -1/2) = \frac{h\nu + \frac{a}{2}}{g_e\mu_B} \quad (3.45)$$

onde $h\nu$ é a energia da micro-onda incidente sobre o sistema e $h\nu = E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = E_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$. As duas linhas de ressonância são separadas pelo valor $\Delta B = \frac{a}{g_e\mu_B}$ de campo magnético. Logo é possível estimar diretamente de um espectro de EPR o valor isotrópico da constante de interação hiperfina medindo-se a distância entre duas linhas de ressonância consecutivas.

Na Figura 3.7 é ilustrado o aspecto geral de um espectro de EPR com a presença da interação hiperfina causada pela interação de um spin eletrônico $S = 1/2$ com diferentes valores de spin nuclear I . Todas as transições hiperfinas ocorrem simetricamente em

relação à posição de onde estaria a linha de ressonância da interação Zeeman eletrônico, por isso o fator-g para estes sistemas é sempre calculado em relação ao campo magnético central do espectro de EPR. Além disso, todas as linhas possuem a mesma intensidade e são igualmente espaçadas. Para o caso de um spin eletrônico $S = 1/2$ é possível saber o valor do spin nuclear I com o qual ele está interagindo apenas contando o número N de linhas no espectro de EPR e utilizar a relação de recorrência $N = 2I + 1$.

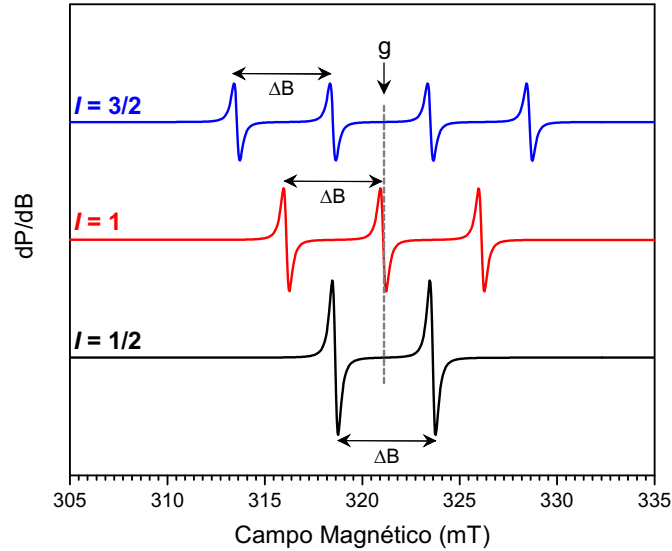


Figura 3.7: Espectros de EPR da interação hiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com três spins nucleares I diferentes. A distância ΔB entre duas linhas consecutivas é diretamente proporcional à constante de acoplamento hiperfino a .

Interação superhiperfina

Quando dois ou mais spins nucleares compõem um sistema de spin envolvendo tanto os spins nucleares quanto spins eletrônicos, para cada spin nuclear existente, existirá também uma interação hiperfina associada. Somada todas as contribuições hiperfinas, dá-se origem à chamada interação superhiperfina, uma vez que o espectro de EPR resultante não apresentará uma estrutura tão simples quanto à ilustrada, por exemplo na Figura 3.7.

Para exemplificar o efeito da soma de várias interações hiperfinas em um espectro de EPR, considere o caso simplificado envolvendo um spin eletrônico S equidistante de dois núcleos atômicos idênticos 1 e 2 com spins nucleares $I_1 = I_2$. Nesta situação, o Hamiltoniano de spin pode ser escrito pela soma da interação Zeeman eletrônico com as interações Zeeman nuclear e hiperfina para cada núcleo,

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} - g_{N1} \mu_{N1} \vec{B} \cdot \vec{I}_1 + \vec{I}_1 \cdot \mathbf{A}_1 \cdot \vec{S} - g_{N2} \mu_{N2} \vec{B} \cdot \vec{I}_2 + \vec{I}_2 \cdot \mathbf{A}_2 \cdot \vec{S}. \quad (3.46)$$

Uma vez que os núcleos são idênticos e estão em posições simétricas em relação ao spin eletrônico, os termos das interações Zeeman nuclear e hiperfinas podem ser agrupados em

um somatório,

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^2 (\vec{I}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \vec{S} - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I}_i). \quad (3.47)$$

A quebra da degenerescência dos níveis de spin com a aplicação de um campo magnético externo segue o mesmo padrão discutido para uma interação hiperfina (Figura 3.6), porém com o acréscimo de novos desdobramentos dos níveis de spin nuclear para cada núcleo atômico que compõe o sistema de spin. Admitindo que o Hamiltoniano de spin acima seja isotrópico e com os spins eletrônico e nucleares iguais à $1/2$, o desdobramento dos níveis de spin pode ser esquematizado conforme apresentado na Figura 3.8.

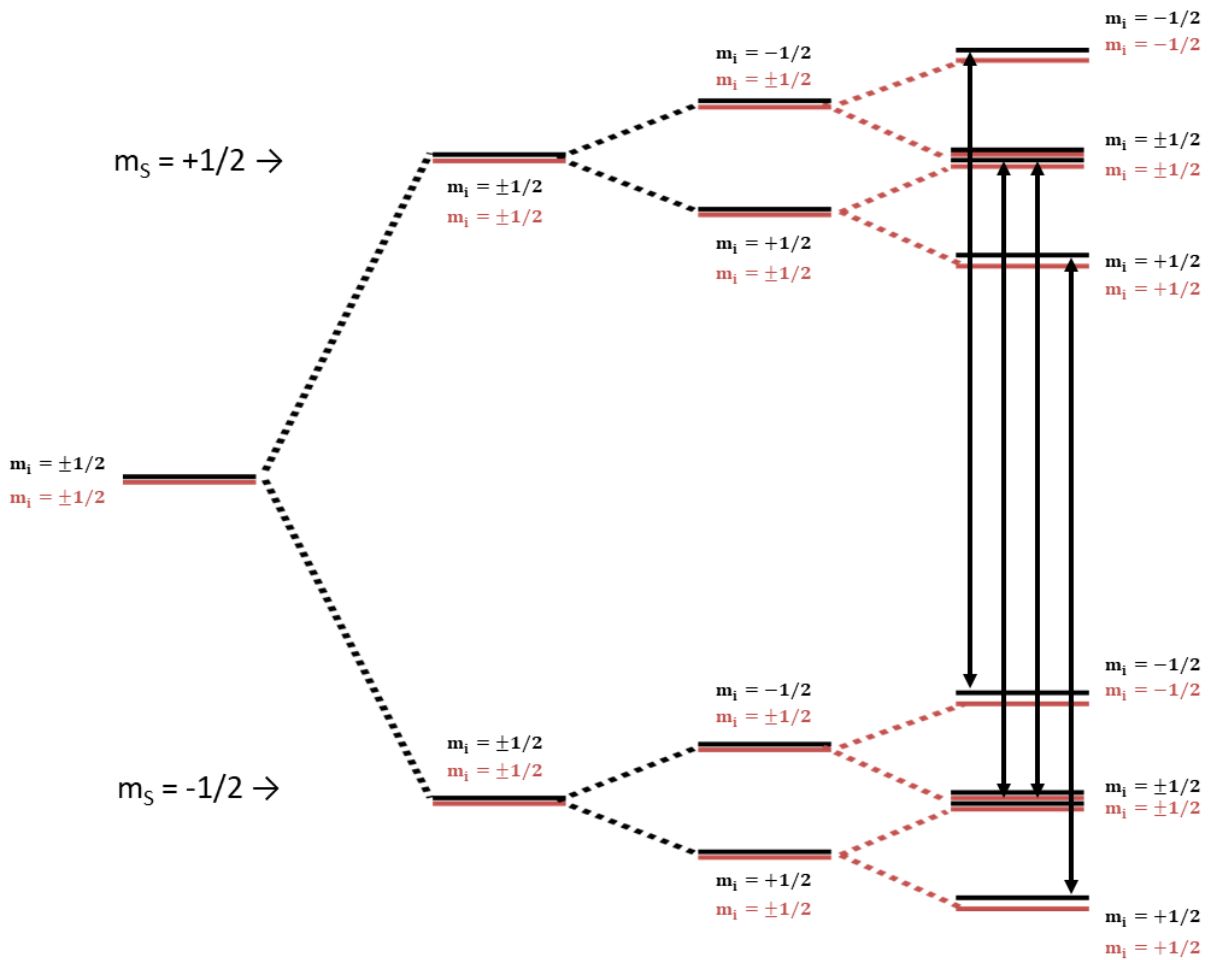


Figura 3.8: Representação da quebra de degenerescência dos níveis de spin eletrônico e nuclear de um sistema com um spin $S = 1/2$ interagindo com dois núcleos equivalentes $I = 1/2$. As setas verticais simbolizam as transições de spin eletrônico permitidas. As cores vermelho e preto representam os níveis de spin e projeções m_i para cada um dos núcleos com spin nuclear $I = 1/2$.

A quebra da degenerescência dos níveis de spin com a aplicação de um campo magnético externo ocorre como já descrito anteriormente: inicialmente os níveis de spin eletrônico são desdobrados, gerando dois estados de spin não-degenerados em termos da projeção de spin eletrônico m_s , porém degenerados em relação às quatro projeções m_i associadas aos dois spin nucleares envolvidos neste exemplo.

De acordo com o ilustrado no diagrama da Figura 3.8, os estados de spin nuclear do núcleo indexados com a cor preta são desdobrados primeiro. Após este fenômeno restam quatro níveis de energia com os estados de spin eletrônico e nuclear totalmente separados em relação ao primeiro núcleo (cor preta), porém degenerados em termos das projeções de spin nuclear do segundo núcleo (cor vermelha).

Logo em seguida, é representado o desdobramento dos estados de spin nuclear do núcleo indexado com a cor vermelha. Neste ponto, dado que ambos os núcleos são magneticamente equivalentes, alguns estados voltam a ficar misturados. Em casos onde cada núcleo possui um tensor de interação hiperfina distinto, esta degenerescência no final dos desdobramentos não ocorre.

Excitando este sistema de spins com uma micro-onda e em determinados valores do campo magnético externo, transições eletrônicas detectáveis num experimento de ressonância paramagnética eletrônica ocorrem. Novamente a regra de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_i = 0$ é utilizada para determinar entre quais níveis podem ocorrer as transições, porém destacando-se que a regra $\Delta m_i = 0$ tem que ser atendida para todos os núcleos envolvidos no sistema. No exemplo de desdobramento ilustrado na Figura 3.8, as quatro setas verticais pretas estão indexadas com as regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_i = 0$, sendo que esta última é aplicada separadamente para os dois núcleos apresentados no exemplo. O espectro de ressonância associado a estes desdobramentos possui a forma de linha apresentada na Figura 3.9.

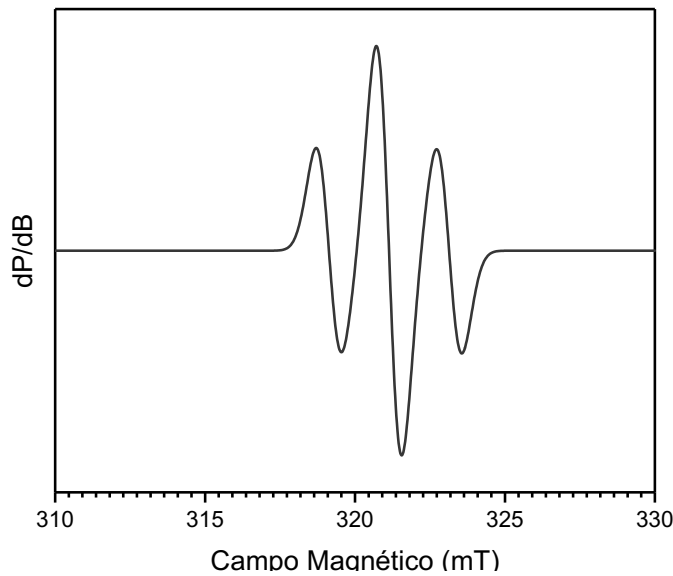


Figura 3.9: Exemplo de um espectro de EPR isotrópico gerado pela interação entre um spin $S = 1/2$ interagindo com dois núcleos equivalentes $I = 1/2$. A linha central possui o dobro da intensidade das linhas laterais.

Apesar de serem exibidas na Figura 3.9 apenas três linhas de ressonância, o espectro é composto por quatro transições, sendo duas delas degeneradas (o que resulta numa posição em campo magnético idêntica para elas), tornando a linha central do espectro mais intensa do que as duas linhas laterais.

Dado que dois núcleos equivalentes com $I = 1/2$ interagindo com um spin eletrônico $S = 1/2$, gera três linhas de ressonância com relação de intensidade 1:2:1 entre elas, por inspeção matemática é possível concluir que o número N_T transições superhiperfinas de um sistema formado por N núcleos equivalentes de spin nuclear I e um spin eletrônico $S = 1/2$ obedece a relação $N_T = 2NI + 1$.

Estrutura fina e outras contribuições

Quanto mais complexo for o sistema de spin em estudo, mais termos são adicionados ao Hamiltoniano de spin. Os termos mais importantes que devem ser considerados no Hamiltoniano capazes de descrever a grande maioria dos sistemas estudados em EPR são:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ZE} &= \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} && \text{Interação Zeeman eletrônico} \\ \mathcal{H}_{EF} &= \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} && \text{Interação de estrutura fina} \\ \mathcal{H}_{HF} &= \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I} && \text{Interação hiperfina} \\ \mathcal{H}_{ZN} &= \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{S} && \text{Interação Zeeman nuclear} \\ \mathcal{H}_P &= \vec{I} \cdot \mathbf{P} \cdot \vec{I} && \text{Interação de quadrupolo nuclear}\end{aligned}$$

onde $\mathbf{g}$, $\mathbf{D}$ e $\mathbf{A}$ são tensores simétricos no espaço tridimensional. A soma destas interações no Hamiltoniano de spin gera um operador capaz de descrever sistemas de spin eletrônico e nuclear elevados (S e I maiores que 1) e interagentes entre si.

Sistemas paramagnéticos com spin eletrônico elevado $S \geq 1$ podem estar sujeitos à interação de estrutura fina que surge devido à interação de dipolo magnético entre dois ou mais elétrons desemparelhados. O tensor $\mathbf{D}$ que a descreve é simétrico e de traço nulo e em seu sistema de eixos principais pode ser construído da forma

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}(D + E) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}(D - E) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (3.48)$$

onde D descreve a parte axial de $\mathbf{D}$ e E é o parâmetro de assimetria da interação de estrutura fina.

Como esta interação ocorre “internamente” no sistema paramagnético sem a necessidade de um campo magnético, é também chamada de *zero-field splitting* e causa desdobramentos dos níveis de spin na ausência de campo magnético. Para o caso mais simples desta interação, isto é, um sistema com $S = 1$ e o tensor de estrutura fina com simetria axial, os autovalores de energia para o Hamiltoniano de spin $\mathcal{H} = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}$ são dados por,

$$E_{m_s} = g\mu_B B m_s + \frac{D}{6} [3 \cos^2(\theta) - 1] [3m_s^2 - S(S + 1)] \quad (3.49)$$

onde θ é o ângulo entre a direção de aplicação do campo magnético e a direção do eixo-z de $\mathbf{D}$. Duas transições eletrônicas são possíveis neste caso, uma vez que $m_s = -1, 1$ ou 0 , e

em campo nulo os estados $m_s = \pm 1$ já estão separados do estado $m_s = 0$. Na Figura 3.10 são apresentados o diagrama de energia e o espectro de EPR para um sistema com $S = 1$ e tensor $\mathbf{D}$ axial com $D = 900$ MHz.

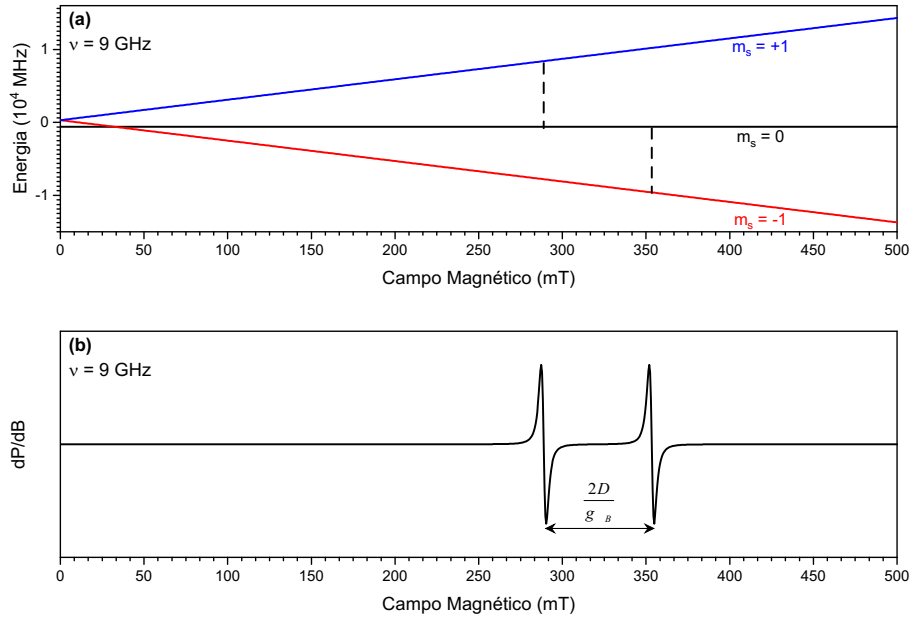


Figura 3.10: (a) Diagrama de níveis de energia para um sistema $S = 1$ imerso em um campo magnético uniforme. As duas transições de estrutura fina possíveis estão indicadas pelas linhas verticais pontilhadas. (b) Espectro de EPR associado ao sistema $S = 1$ com um tensor de estrutura fina axial com $D = 900$ MHz. A separação entre as duas linhas é proporcional à constante axial D . A intensidade da interação Zeeman eletrônico ($\nu = 9$ GHz) é muito maior que da estrutura fina.

O espectrômetro de EPR

Fisicamente, os experimentos de EPR podem ser conduzidos mantendo-se a frequência de micro-ondas fixa e variando-se o campo magnético estático $\vec{B}$ ou fixando o campo magnético e variando a frequência de micro-ondas. Na prática, entretanto, o campo magnético é variado e a frequência de micro-ondas é mantida fixa, pois desta forma o espectrômetro de EPR pode ser montado da forma mais simples e com maior possibilidade de acessar transições eletrônicas associadas a valores do fator- g contidos em um intervalo muito grande. Na Figura 3.11 é apresentada a montagem de um espectrômetro de EPR que opera em frequência fixa de micro-ondas e os principais componentes utilizados em sua construção.

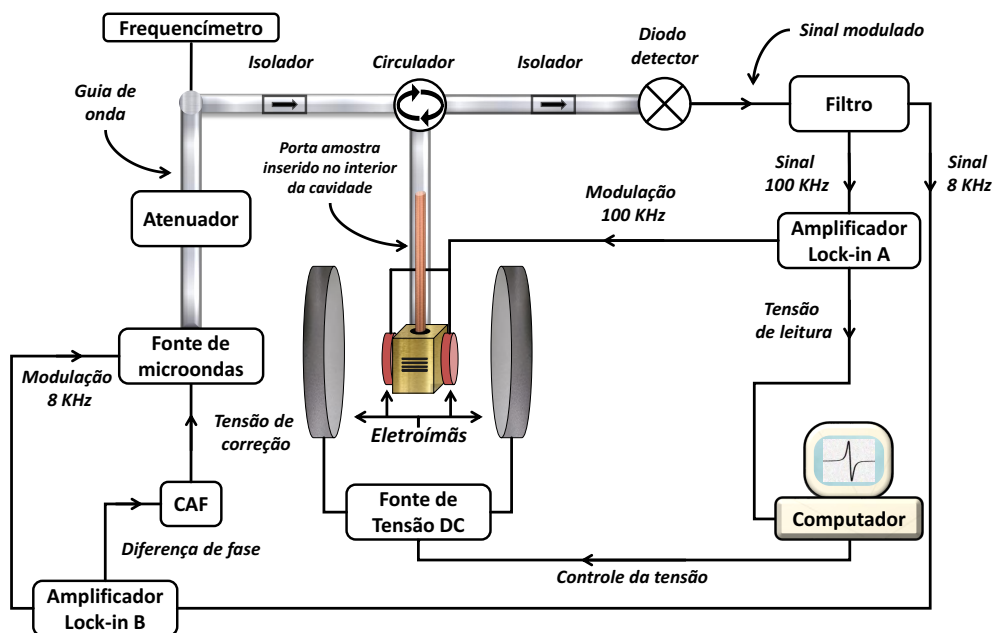


Figura 3.11: Representação de um espectrômetro de EPR.

Os três componentes mais básicos do espectrômetro são: i) a fonte de micro-ondas, ii) as guias de onda e iii) a cavidade ressonante. As micro-ondas produzidas em sua fonte são levadas para o interior de uma cavidade ressonante através de guias de onda e sua frequência é tal que, ao chegar na cavidade, um modo estacionário é formado e uma parcela mínima da micro-onda incidente é refletida para fora da cavidade, retornando pela guia de onda. Se uma amostra está inserida no interior da cavidade e um campo magnético é aplicado tal que desdobre os níveis de spin eletrônico de seus defeitos paramagnéticos e seja suficiente para que este centro paramagnético entre em ressonância, o modo estacionário é destruído e a parcela da micro-onda refletida para fora da cavidade aumenta. Este excesso de micro-ondas refletidas é proporcional à absorção de micro-ondas da amostra e caracteriza o sinal de EPR.

A cavidade ressonante é necessária na EPR pois na maioria dos casos a concentração de defeitos paramagnéticos das amostras está na faixa de ppm, portanto o acúmulo de energia dentro da cavidade e sua posterior liberação quando o acoplamento é quebrado aumenta a sensibilidade da técnica possibilitando a detecção de defeitos em baixas concentrações. Somando-se a isso, a necessidade do uso de guias de ondas para levar as micro-ondas para a cavidade inviabiliza o uso da EPR variando-se a frequência de micro-ondas. As dimensões das guias de onda e do interior da cavidade ressonante devem estar de acordo com o comprimento de onda das micro-ondas (aproximadamente 3 cm para frequências na faixa de 9 GHz), de forma que fazer os experimentos com frequência de micro-ondas fixa e variando o campo magnético aplicado é mais simples em termos técnicos/experimentais.

Outros componentes devem ser adicionados ao espectrômetro para melhorar a precisão e sensibilidade na detecção do sinal de EPR. Um atenuador é acoplado entre a saída da fonte de micro-ondas e a entrada da cavidade ressonante, permitindo que a potência de

micro-ondas seja reduzida para que a condição ótima entre a diferença de população dos estados de spin seja alcançada. Um frequencímetro também é posto neste caminho para que a leitura da frequência de micro-ondas seja efetuada. Isoladores garantem que o fluxo de potência ocorra apenas em um sentido e não retorne direto para a fonte. Um circulador é posto na trifurcação entre a guia de onda vinda da fonte de micro-ondas e as que vão para a cavidade ressonante e para o diodo detector permitindo que o fluxo de potência circule em dois sentidos, a micro-onda refletida na cavidade retorna pelo guia de onda que a trouxe e o circulador direciona seu fluxo para a guia de onda conectada em um diodo detector.

A sensibilidade da detecção é ampliada quando o sinal refletido pela cavidade é modulado e comparado com um sinal de referência. Esta função é exercida pelo Amplificador lock-in A representado na Figura 3.11. Uma tensão alternada de frequência 100 kHz e fase fixa é aplicada em duas bobinas secundárias que produzem um campo magnético também alternado de frequência 100 kHz que modula a micro-onda refletida da cavidade nesta frequência. Fora da condição de ressonância o sinal modulado que sai da cavidade chega ao diodo detector com a mesma fase do sinal de referência produzido pelo lock-in A, sendo analisado pelo mesmo lock-in que não detecta nenhuma diferença de fase, resultando em uma tensão de saída nula que é enviada para um computador utilizado para visualizar o sinal. Quando a condição de ressonância é atingida, o acoplamento da micro-onda dentro da cavidade é modificado tal que o sinal refletido por ela sofre uma mudança de fase que quando detectado pelo lock-in A resulta em uma tensão de saída não-nula diretamente proporcional à diferença de fase entre o sinal da cavidade e o de referência.

O controle da frequência de micro-ondas é aperfeiçoado quando um sistema de Controle Automático de Frequência (CAF) é utilizado. Sua função é sempre manter a frequência de micro-ondas igual à frequência de ressonância da cavidade e corrigi-la automaticamente quando variações ocorrerem. Seu princípio de funcionamento é semelhante ao da modulação de 100 kHz, uma vez que também se utiliza da detecção de sinais sensível à fase. A micro-onda produzida pela fonte de micro-ondas é modulada com um sinal de 8 kHz produzido por um lock-in B e quando este sinal chega na cavidade, é refletido com a mesma fase se a amostra estiver fora da condição de ressonância ou com alteração na sua fase se o acoplamento da cavidade tiver sido modificado. Ao chegar no diodo detector, este envia o sinal recebido para o lock-in B que compara a fase da modulação de 8 kHz recebida com a produzida, enviando esta informação para o CAF que gera uma tensão de correção proporcional à diferença de fase dos sinais. Esta tensão é enviada para a fonte de micro-onda que a utiliza para produzir novas micro-ondas com a mesma frequência de ressonância da cavidade. O CAF deve ser sempre configurado quando uma amostra é inserida na cavidade, pois o acoplamento da cavidade varia de amostra para amostra, não sendo característico apenas da cavidade vazia.

3.1.2 Engenharia de defeitos pontuais

Durante o processo de síntese de um material, dopantes podem ser incorporadas em sua rede cristalina se o processo de síntese for feito em uma atmosfera com a presença de substâncias estranhas à composição química do material. Por vezes, defeitos intrínsecos, tais como vacâncias e anti-sítios, também são produzidos durante a síntese de um material, como consequência de flutuações locais nas condições de equilíbrio termodinâmico necessárias para a formação do material.

Entretanto, diversas vezes é desejado que os defeitos de um material estejam sob condições específicas, tais como em um certo estado de carga ou localizados num determinado sítio da rede. Naturalmente, contar apenas com os defeitos formados durante o processo de crescimento pode não atender as condições desejadas e alguma manipulação destes defeitos, ou a produção de outros, torna-se necessária.

Esta manipulação dos defeitos ou, em outras palavras, esta engenharia de defeitos pode ser feita através de irradiação com partículas, tal como elétrons e nêutrons, radiação ionizante, tratamentos térmicos, implantação iônica entre outras técnicas. Para o escopo deste trabalho, serão abordados os processos de irradiação e tratamentos térmicos.

Irradiação com partículas de alta energia

Uma forma intuitiva de produzir vacâncias e defeitos intersticiais em um dado material seria irradiá-lo com um fluxo de partículas com alta energia cinética emitidas por uma fonte externa. Desta forma, as partículas sofreriam inúmeras colisões com os átomos da rede cristalina do material, consequentemente transferindo momento linear para eles, possibilitando então que estes átomos sejam deslocados de seu sítio da rede para uma posição intersticial, restando uma vacância na rede cristalina. Para que esta transferência de momento seja eficiente, o tipo de partícula empregada no processo de irradiação deve ter massa não-nula, surgindo como opções os elétrons, prótons, nêutrons e íons.

A carga elétrica de uma partícula também afeta a taxa de transferência de energia / momento para os átomos de uma rede durante o processo de irradiação. Considerando a modelagem tradicional da colisão elástica entre duas partículas (Figura 3.12.a), verifica-se que nêutrons são muito mais eficientes para este propósito do que elétrons e prótons (Figura 3.12.b) [50].

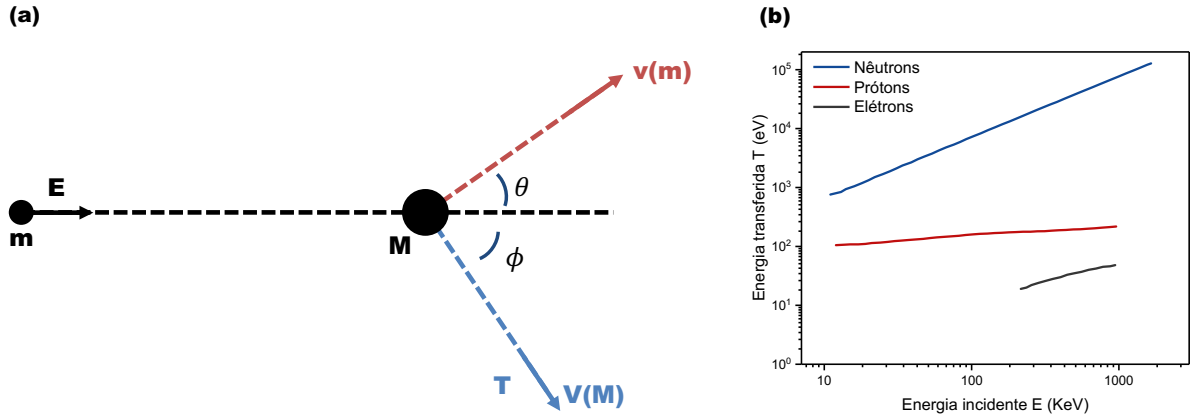


Figura 3.12: (a) Ilustração do processo de colisão elástica entre uma partícula com energia cinética E e massa m com um átomo de massa M . O átomo é deslocado após a colisão e sai com velocidade $V(M)$ em um ângulo ϕ e energia cinética T , enquanto a partícula é espalhada com velocidade $v(m)$ em um ângulo θ . (b) Transferência média de energia cinética T para um átomo de silício em função do tipo de partícula utilizada na colisão. Figuras adaptadas do capítulo 8 da referência [50].

Partículas carregadas, tal como os elétrons e prótons Figura 3.12.b, estão sujeitas à interações eletrostáticas com os núcleos dos átomos do material que está sendo bombardeado, espalhando-as muito mais na rede cristalina o que reduz o seu poder de penetração nos materiais se comparado com a penetração de uma partícula neutra.

Um fluxo de nêutrons pode ser produzido por um reator nuclear, tal como o TRIGA MARK I IPR-R1 do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (Belo Horizonte, MG) [51], e devido à sua carga elétrica nula pode penetrar muito mais numa amostra, sendo capaz de gerar vacâncias e interstícios uniformemente em todo o seu volume.

Apesar da eficiência para produção uniforme de defeitos, a irradiação com nêutrons trás como desvantagem a possibilidade de tornar a amostra radioativa por períodos de tempo que, se muito longos, dificultam o seu estudo e manipulação. Tal fato ocorre devido à absorção de nêutrons térmicos, nomenclatura originada pelo fato da energia destes nêutrons ser comparável à energia térmica kT em temperatura ambiente (aproximadamente 25 meV) [52], que por serem mais lentos são absorvidos pelos átomos da amostra, tornando seus núcleos instáveis e, conseqüentemente, gerando radioatividade. É possível evitar que nêutrons térmicos fluam através de uma amostra se esta for irradiada dentro de cápsulas de cádmio. O isótopo ^{113}Cd possui grande seção transversal de choque para nêutrons com energia abaixo de 0,5 eV e que diminui a medida que a energia do fluxo de nêutrons aumenta. Logo, o cádmio funciona como uma excelente barreira para nêutrons térmicos, enquanto simultaneamente não oferece resistência para nêutrons de maior energia, estes que, ao passar por uma amostra, apenas colidem com os átomos sem serem absorvidos evitando portanto, o problema da radioatividade [52].

Para a produção de defeitos pontuais, nêutrons com energia compreendida na faixa de 1 a 20 MeV, chamados de nêutrons rápidos, são comumente empregados para este fim [46, 53–57].

Radiação Ionizante

Fótons também podem ser usados para produzir defeitos em amostras isolantes e semicondutoras. A carga elétrica nula do fóton possibilita grande poder de penetração nos materiais, mas sua massa nula, que resulta num momento linear diminuto mesmo para um fóton de alta energia, dificulta que defeitos possam ser formados pelo deslocamento de átomos na rede cristalina. Neste caso a formação de defeitos se dá pela ionização de dopantes e defeitos intrínsecos já presentes no material.

Este processo de radiação tem como grande vantagem não tornar as amostras radioativas. Em contrapartida a formação de defeitos, ou numa linguagem mais precisa, a ionização de defeitos ocorre apenas quando dopantes e demais defeitos intrínsecos possuem estados de carga que sejam energeticamente estáveis e algum mecanismo para compensação de carga elétrica esteja presente. Em outras palavras, o fóton incide sobre um defeito e transfere energia para elétrons ou buracos que são ejetados para níveis energéticos não localizados. O estado de carga resultante no defeito bombardeado pelo fóton deve ser estável “por si só” ou ser estabilizado por algum outro defeito ou distorções na rede do material e a carga ejetada deve ser capturada por outro defeito que também deve atender as condições de estabilidade energética citadas aqui.

Raios gama emitidos por núcleos de ^{60}Co com energia entre 1,1 MeV e 1,3 MeV são comumente empregados em processos de radiação ionizante [40, 58, 59].

Tratamentos térmicos

Por fim, da mesma forma que é desejável estabelecer técnicas para produção controlada de defeitos, por vezes o objetivo é o oposto, é aniquilá-los ou ao menos reduzir as suas concentrações num dado material.

Defeitos podem ser aniquilados por meio dos seguintes processos [50]:

- i. *Migração* - Defeitos que se movem através da rede cristalina podem ser aniquilados quando atingem a superfície ou interfaces de domínios granulares de um material, ou então migram pela rede até se recombinarem com outros defeitos. Um exemplo seria um interstício que ocupa uma vacância ou então que se liga a outro defeito/impureza dando origem a um terceiro defeito.
- ii. *Dissociação* - Um defeito complexo, tal como uma vacância ligada à um anti-sítio ou uma impureza (por exemplo, o centro NV em diamante), se dissocia e os defeitos isolados produzidos podem então iniciar um processo de migração.

Tais processos são caracterizados por uma energia de ativação que pode ser fornecida através de tratamentos térmicos, isto é, aquecer a amostra até uma temperatura T , na qual a energia térmica associada kT seja suficiente para aniquilar o defeito.

Vale ressaltar que o processo de aniquilação (ou a reconfiguração da estrutura atômica) de um defeito por tratamentos térmicos é gradual e segue o comportamento de mudanças

estruturais por difusão que devem ser ativadas termicamente. Se N_0 é a densidade inicial de defeitos numa amostra, N é a densidade de defeitos numa dada temperatura T e T_a é a temperatura na qual todos os defeitos foram aniquilados, a razão N/N_0 em função da temperatura T para um processo de tratamento térmico isocrônico² segue o padrão apresentado na Figura 3.13 [50].

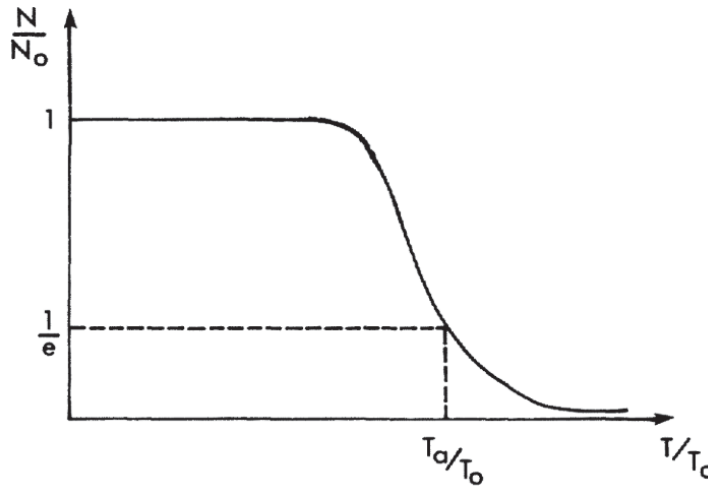


Figura 3.13: Representação da queda de concentração de defeitos durante um processo de tratamento térmico isocrônico. Na figura, T_0 é a temperatura inicial do tratamento térmico e e é o algarismo neperiano. Figura extraída do capítulo 9 da referência [50].

Ionização térmica dos defeitos também é um fenômeno que não deve ser descartado, ainda mais se estes atuam como doadores ou aceitadores rasos em um material, dado que seus níveis de energia neste caso ficam separados das bandas de condução ou valência por poucos kT .

3.2 Preparação das amostras

Identificação das amostras

Três tipos de amostras de h-BN foram estudadas neste trabalho, podendo ser divididas em dois grupos:

- (i) *Amostras pulverizadas policristalinas*: formado pelas amostras adquiridas das empresas *Graphene Supermarket* e *2D Semiconductors*. Comprou-se da primeira empresa amostras processadas em pó ultrafino³ e da segunda, amostras floculadas⁴;
- (ii) *Amostras monocristalinas*: crescidas em laboratório e obtidas através de colaboração com o Prof. Igor Aharonovich (*University of Technology Sidney*, Austrália). Consiste

²O defeito sob tratamento térmico é exposto à uma temperatura inicial T_0 constante e acrescida de ΔT dentro de intervalos de tempo também constantes.

³Detalhes em www.graphene-supermarket.com/Boron-Nitride-BN-Ultrafine-Powder-5-Grams.html. Acesso em 14 de Agosto de 2020.

⁴Detalhes em www.2dsemiconductors.com/h-bn-flakes-powder/. Acesso em 14 de Agosto de 2020.

de pequenos cristais com dimensões aproximadas de $2,0 \times 2,0 \times 0,2 \text{ mm}^3$. Imagens de microscopia ótica, que serão apresentadas nas próximas seções, indicam que as superfícies das amostras são irregulares.

Todas as amostras foram irradiadas com nêutrons no reator TRIGA Mark I IPR-R1 (fluxo térmico de $4 \times 10^{12} \text{ n}^0 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Brasil) através de parceria com o pesquisador Alexandre Soares Leal. Para prevenir que uma grande parte do fluxo de nêutrons térmicos fosse absorvido pelas amostras durante os ciclos de irradiação, elas foram irradiadas dentro de cápsulas de cádmio. Desta forma, o cádmio absorve os nêutrons térmicos e as amostras ficam expostas basicamente ao fluxo de nêutrons rápidos, que são capazes de produzir defeitos apenas pela transferência de momento para os átomos da amostra. Irradiação com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co estocada a seco e com taxa de dose de aproximadamente 15 kGy/h também foi empregada em algumas situações e o acesso à fonte de irradiação se deu por parceria com o Laboratório de Irradiação Gama também localizado no CDTN. Para as medidas de EPR, a massa das alíquotas das amostras **Y** e **Z** foram de aproximadamente 10 mg .

Para se referir em relação aos tipos de amostras ao longo deste texto, três rótulos simples (**X**, **Y** e **Z**) serão empregados para diferenciar a amostra monocristalina (**X**) das pulverizadas policristalinas (**Y** e **Z**). As doses de irradiação de nêutrons aplicadas em cada amostra juntamente com a identificação de seu respectivo rótulo, estão descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Identificação das amostras de h-BN em função de seu tipo, tempo e dose de irradiação de nêutrons.

Identificação	Tipo de amostra	Tempo de irradiação (horas)	Dose total de irradiação ($10^{17} \text{ n}^0 \cdot \text{cm}^{-2}$)
X	Monocristalina	16	2,3
		32	4,6
Y	Pó em flocos (<i>2D Semiconductors</i>)	16	2,3
Z	Pó ultrafino (<i>Graphene Supermarket</i>)	2	0,3
		4	0,6
		8	1,1
		16	2,3

3.3 Condução dos experimentos e análise de dados

3.3.1 Medidas óticas

Medidas de espectroscopias de fotoluminescência (*photoluminescence*, PL), absorção ótica e Raman foram utilizadas para providenciar uma caracterização inicial das amostras de h-BN estudadas neste trabalho.

As medidas de PL foram feitas em parceria com o Professor Luiz Alberto Cury (Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG). As amostras foram excitadas com um laser UV contínuo (371 nm, 1 mW) com a luminescência recolhida por um espectrometro ANDOR-Shamrock 303i com um detector CCD. Os experimentos de absorção ótica foram feitas em parceria com o Professor Cristiano Fantini (Departamento de Física, UFMG) em um espectrômetro Shimadzu UV3600 operando no modo de reflexão na região espectral de 200 nm a 900 nm.

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado o espectrometro Witec Alpha 300R do Laboratório de Caracterização e de Processamento de Nanomateriais (LCpNano, UFMG) operando nos comprimentos de onda 457 nm e 532 nm.

Para realizar estas medidas nas amostras em pó **Y** e **Z**, uma pastilha de cada amostra foi feita em uma prensa hidráulica manual de forma a facilitar o seu manuseio tanto para a montagem dos experimentos, quanto para a aquisição dos dados experimentais. Para a amostra **X** nenhum “processamento” prévio foi necessário, bastando montá-la nos respectivos porta-amostras para efetuar os experimentos.

Um detalhe na montagem para as medidas de PL deve ser levado em consideração. Na Figura 3.14 é ilustrada de forma simplificada o aparato experimental utilizado para as medidas de PL em temperatura ambiente, usando como fonte de excitação um laser contínuo com comprimento de onda 371 nm. Alguns filtros são utilizados na montagem. A luz emitida pelo laser passa por um filtro F1 de forma a reduzir sua potência ao incidir na amostra. Quando excitada pelo laser, a amostra emite luz e reflete parte do laser incidente e ambos os feixes são direcionados diretamente para um detector CCD. No caminho ótico para o detector CCD, um atenuador F2 é utilizado para reduzir a intensidade de ambos os feixes e um segundo filtro, F3, é utilizado para absorver toda a luz UV restante. Porém, o filtro F3 emite PL em torno da região espectral do verde quando excitado com radiação UV, e essa PL junto com a da amostra são coletadas pelo detector CCD e deve ser levada em consideração durante a análise dos dados.

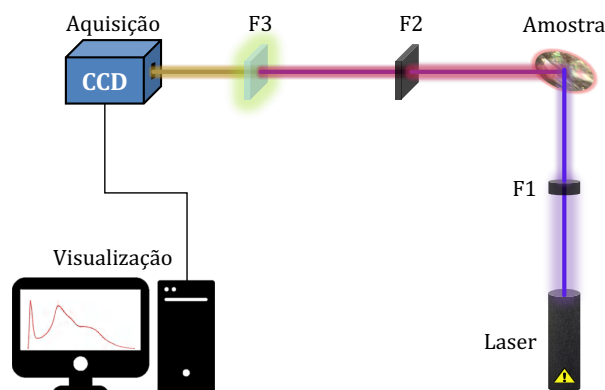


Figura 3.14: Montagem do experimento de PL. O filtro F1 é utilizado para reduzir a intensidade do laser incidente sobre a amostra, enquanto o atenuador F2 reduz a intensidade da luz direcionada para o detector CCD. A função do filtro F3 é cortar todo o laser UV refletido pela amostra, entretanto nesta situação ele passa a imitar na região espectral do verde e essa luminescência também é coletada pelo detector CCD.

3.3.2 Medida e análise de espectros de EPR

O espectrômetro Miniscope MS400 (Magnettech) operando com frequência de micro-ondas em banda X (≈ 9.45 GHz) foi utilizado para as medidas de EPR. Uma modificação foi feita em sua montagem para permitir que medidas em baixa temperatura fossem feitas: a ponte de micro-ondas interna do espectrômetro foi acoplada a uma cavidade ressonante retangular externa, que por sua vez está acoplada a um crio-sistema de hélio líquido ESR-900 (Oxford), permitindo variações de temperatura durante as medidas de 4,2 K a 300 K através de um controlador de temperatura MercuryTC (Oxford Instruments). O campo magnético externo necessário para as medidas foi gerado por um eletroímã de 9 polegadas de raio (Varian), possibilitando varreduras entre 50 mT e 800 mT.

Tubos de ensaio de quartzo (Wilmad Labglass) foram utilizados como porta-amostra para as amostras pulverizadas **Y** e **Z**. Para a amostra monocristalina **X**, um porta-amostra de acrílico foi utilizado, bastando fixá-la no porta-amostra com uma fita adesiva. Durante as medidas, o porta-amostra é inserido no centro da cavidade ressonante de forma a manter a amostra numa posição onde esteja exposta à intensidade máxima do campo magnético e em um nó de campo elétrico da micro-onda.

Para medidas de dependência angular de EPR, o porta-amostra de acrílico foi acoplado a um goniômetro permitindo que a amostra gire no interior da cavidade ressonante em ângulo conhecidos. Uma representação simplificada dessa montagem é ilustrada na Figura 3.15.

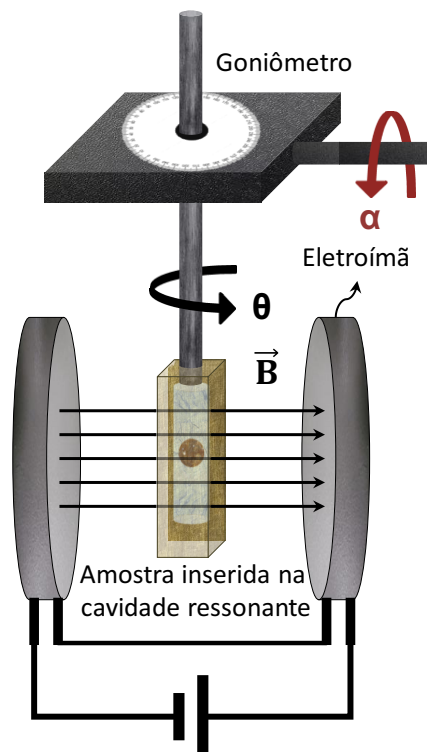


Figura 3.15: Representação da montagem da amostra dentro da cavidade ressonante para medidas de dependência angular de EPR. No referencial do laboratório a posição angular θ da amostra pode ser medida em relação à direção do campo magnético. O usuário tem fácil acesso a haste horizontal do goniômetro girando-a em um ângulo α em torno de seu eixo.

A informação contida na forma de linha de um dado espectro⁵ de EPR, junto com o estudo da variação da posição das linhas de ressonância durante uma medida de dependência angular de EPR (para amostras cristalinas), possibilita a identificação do defeito pontual através da construção do Hamiltoniano de spin associado ao espectro de EPR observado, uma vez que conhecidos os valores de spin eletrônico S e nuclear I é possível propor modelos de defeitos pontuais envolvendo isótopos nucleares (conhecendo I) e estados de carga (conhecendo S) específicos. Para tal, ferramentas de simulação e ajuste espectral são de grande importância e neste trabalho dois softwares foram utilizados para este propósito.

Para a determinação do Hamiltoniano de spin com base no ajuste das posições das linhas de ressonância de uma medida de dependência angular de EPR, o software EPR-NMR [60] foi utilizado, enquanto que para ajuste da forma de linha, tanto para espectros de pó e cristal, e determinação do Hamiltoniano de spin em espectros de pó o software utilizado foi o Easyspin [61]. Ambos os softwares operam com base na diagonalização exata do Hamiltoniano de spin. Esse método leva a resultados mais precisos, uma vez que efeitos de ordem superior e transições proibidas no espectro de EPR também são levados em consideração durante os ajustes. Entretanto, o tempo computacional demandado nestas rotinas é elevado e para contornar este problema o software Easyspin também é capaz de convergir as simulações através de teoria de perturbação de segunda ordem. Neste caso

⁵No caso a quantidade, intensidade e largura de linha das linhas de ressonância observadas no espectro de EPR.

todos os efeitos de ordem superior no Hamiltoniano de spin são ignorados. De forma geral, uma estratégia para escolher entre diagonalização exata e teoria de perturbação é saber se o defeito pontual a ser estudado possui spin eletrônico baixo ($S = 1/2$) e se o espectro de EPR experimental não apresenta transições proibidas (geralmente se manifestam como linhas de baixa intensidade e intensa dependência angular), se estas condições forem satisfeitas é seguro trabalhar com teoria de perturbação de segunda ordem [61].

3.3.3 Experimentos complementares: difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e tratamentos térmicos

Medidas de difração de raios X pelo método de Laue por retro-reflexão foram feitas na amostra monocristalina **X** em parceria com o Professor Carlos Basílio (Departamento de Física, UFMG) em um difratômetro Oxford Diffraction Gemini A Ultra. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras **X** e **Y** foram feitas em um microscópio eletrônico Hitachi TM4000 Plus do Laboratório de Caracterização e de Processamento de Nanomateriais (LCpNano, UFMG). Um módulo de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Oxford x-stream-2) acoplado ao microscópio eletrônico foi utilizado para medidas de análise elemental (EDX), porém este sistema não possui sensibilidade para detectar elementos leves, portanto a análise elemental feita nas amostras de h-BN foi inclusiva. Por fim, um forno tubular convencional (Lindberg Blue) com controle de atmosfera de argônio foi usado para realizar tratamentos térmicos nas amostras.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização estrutural e ótica

4.1.1 Microscopia eletrônica e difração de raios X

Através de imagens de microscopia eletrônica das amostras em pulverizadas policristalinas **Y** e **Z**, confirma-se as informações dos fabricantes de que uma amostra é composta por flocos (amostra **Y**, *2D Semiconductors*) e a outra por um pó ultrafino (amostra **Z**, *Graphene Supermarket*). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.1.

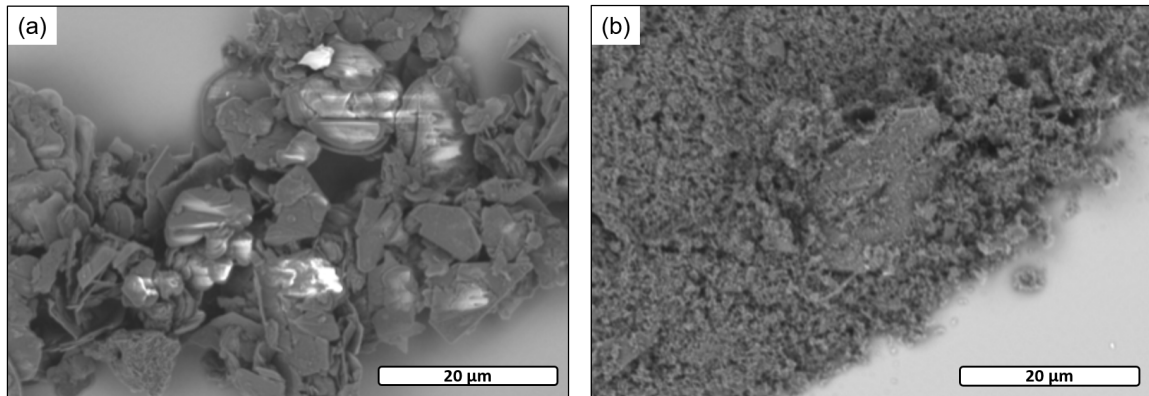


Figura 4.1: Imagens de microscopia eletrônica das amostras (a) **Y** e (b) **Z**. A escala é de 20 μm .

Os flocos que compõem a amostra **Y** podem resultar em um espectro de EPR que apresente linhas mais definidas do que o esperado para a amostra **Z**, já que a distribuição espacial dos flocos tende a deixá-los mais orientados ao longo de uma mesma direção, em contra ponto aos grãos da amostra **Z** que espalham-se homogeneamente em todas as direções¹.

Medidas de difração de raios X foram feitas na amostra monocristalina **X** e indicam que apenas o eixo cristalográfico $\hat{c}$ está bem definido na amostra. Como representado na Figura 4.2, o padrão hexagonal esperado para a rede recíproca do h-BN é observado apenas

¹Além do fato de que cada floco pode ser encarado como uma amostra monocristalina com ao menos o eixo $\hat{c}$ bem definido, já que eles são esfoliáveis ao longo de seu comprimento.

quando as camadas do material estão posicionadas perpendicularmente ao feixe de raios X (Figura 4.2.(a)). Pelo observado na Figura 4.2.(b), conclui-se que as camadas hexagonais da amostra **X** estão empilhadas ao longo de $\hat{c}$, mas rotacionadas aleatoriamente em torno dessa direção, resultando no desalinhamento dos eixos cristalográficos $\hat{a}_1$ e $\hat{a}_2$ gerando a distorção do padrão de difração de raios X no plano da amostra. Na Figura 4.2.(c) é representada de forma qualitativa o empilhamento aleatório das camadas hexagonais de B-N na amostra **X**, desobedecendo o padrão esperado AA' [62, 63] (alternância de um átomo de boro acima de um nitrogênio ao longo das camadas).

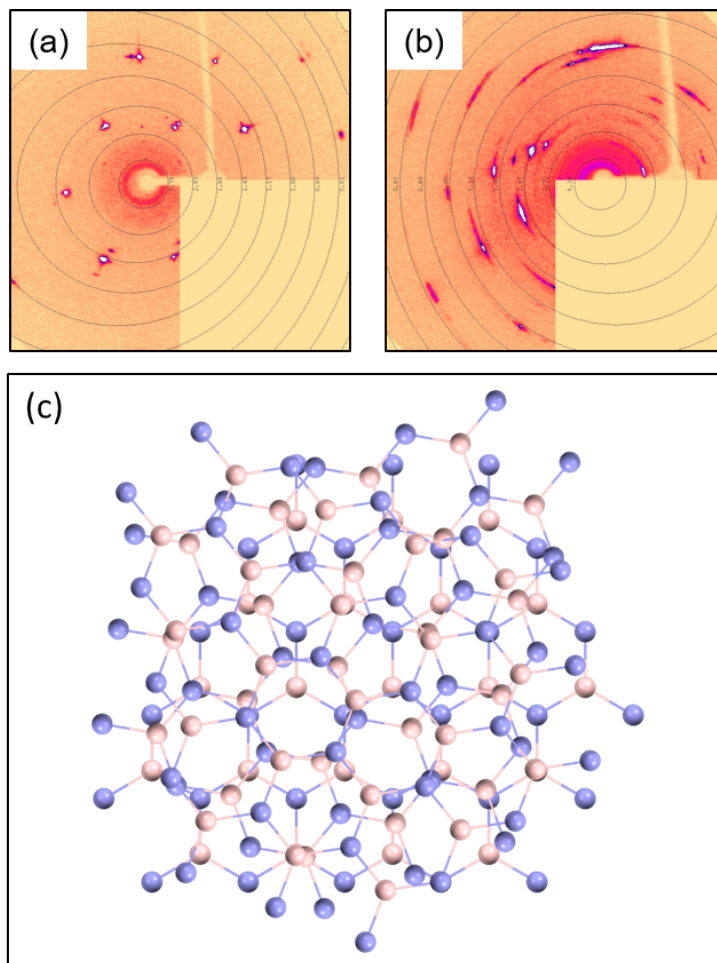


Figura 4.2: Padrão de difração da amostra **X** para o feixe de raio X (a) perpendicular e (b) paralelo as camadas de h-BN. A distorção no padrão de difração apresentada indica que a amostra possui defeitos de empilhamento. (c) Ilustração do desalinhamento das camadas atômicas paralelas ao plano 0001.

4.1.2 Geração de cor

O efeito mais notável da irradiação de nêutrons no h-BN é o aparecimento de cor após a irradiação. Todas as amostras não-irradiadas possuem cor branca, que é característica de materiais policristalinos que não absorvem luz na faixa do espectro visível, entretanto após variadas doses de irradiação de nêutrons o material adquire coloração rosa/alaranjada, tornando-se mais intensa quanto maior for a dose de irradiação. Tratamentos térmicos

em temperaturas superiores a 550 °C são suficientes para eliminar a cor produzida nas amostras. Na Figura 4.3 são apresentadas fotografias das amostras **X** e **Z** ilustrando a perda e o aparecimento de cor após tratamento térmico e irradiação com nêutrons, respectivamente.

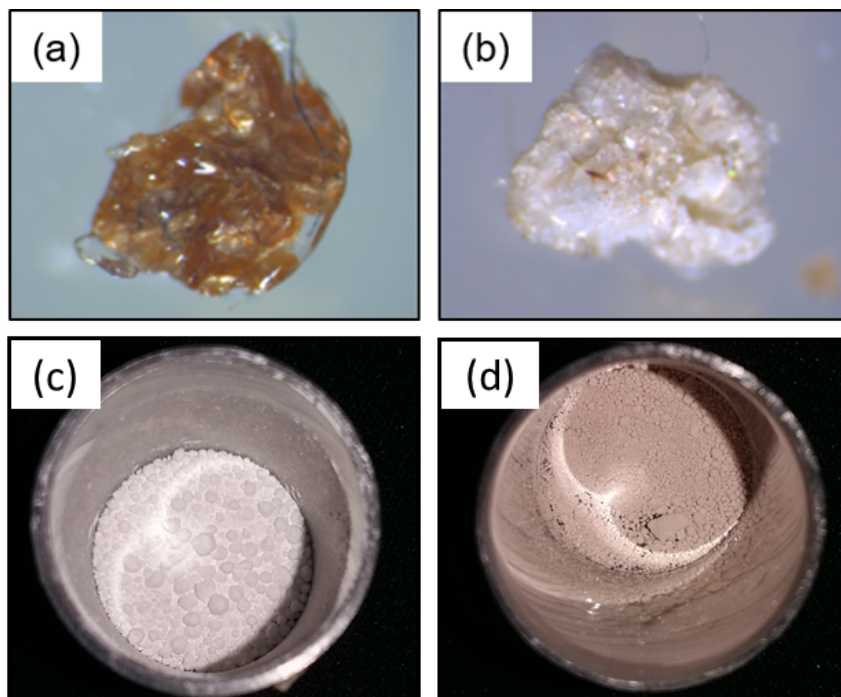


Figura 4.3: Imagens óticas da amostra **X** (a) após ser irradiada com nêutrons durante 32 horas e antes dos ciclos de tratamento térmico e (b) após o tratamento térmico em 550 °C. Amostra **Z** (c) antes e (d) após 8 horas de irradiação de nêutrons.

Medidas de absorção ótica feitas no modo de reflectância em função do tempo de irradiação de nêutrons foram feitas na amostra **Z** e, conforme apresentado na Figura 4.4, confirmam a transmissão de luz na faixa do visível antes do processo de irradiação (0h), com a absorção ocorrendo apenas na região de ultravioleta mais distante, referente à transições banda-banda no material. Com a irradiação de nêutrons duas bandas de absorção são criadas, uma na região de ultravioleta próximo (UV, Figura 4.4) e outra entre 360 nm e 600 nm (região de luz no visível, indicada como VIS na Figura 4.4), originando a coloração rosa das amostras. A intensidade dessas bandas de absorção aumenta com a dose de irradiação indicando que mais centros de cor são criados e justificando o motivo pelo qual a coloração rosa torna-se mais intensa com doses mais elevadas de irradiação.

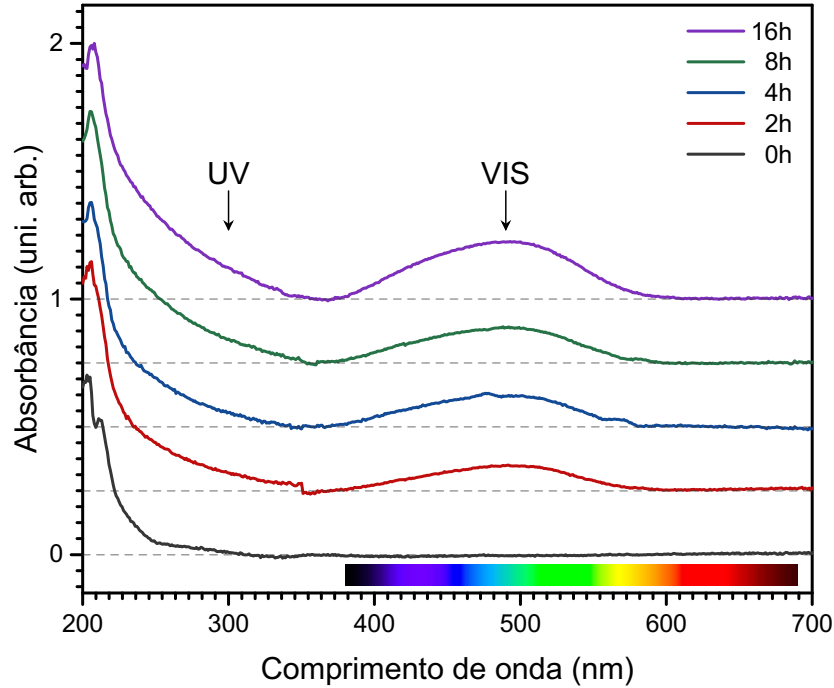


Figura 4.4: Espectros de absorbância no limite espectral UV-VIS para a amostra **Z** em função do tempo de irradiação de nêutrons (medidos no modo de reflectância).

4.1.3 Fotoluminescência e Raman

Devido ao grande *gap* eletrônico do h-BN, todo processo de luminescência que resulte na emissão de fótons com comprimento de onda a partir do ultravioleta próximo, está diretamente associado a defeitos estruturais na rede cristalina do material, tais como vacâncias, anti-sítios e impurezas. Tais defeitos podem apresentar níveis de energia isolados dentro do *gap*, resultando em uma fotoluminescência associada a transições internas do defeito, comumente apontadas como responsáveis pela emissão de fótons únicos [2, 37, 64, 65], ou serem capazes de interagir com outros defeitos na rede, podendo gerar luminescência através da recombinação entre pares elétron-buraco [66–68].

Um consenso que pode ser observado em vários trabalhos é que bandas ou picos de fotoluminescência entre 300 nm e 400 nm geralmente são atribuídos a vacâncias de nitrogênio e impurezas de carbono [11, 67–69]. Portanto, medidas de fotoluminescência permitem identificar as emissões resultantes das transições dos portadores de carga entre níveis energéticos presentes na banda proibida decorrentes da existência de defeitos pontuais ou átomos estranhos (substitucionais ou intersticiais) à matriz cristalina do h-BN.

De acordo com os espectros de fotoluminescência das amostras **X** e **Z** apresentados na Figura 4.5, uma banda larga centrada em torno de 700 nm surge nas duas amostras irradiadas com nêutrons quando ambas são excitadas com um laser UV contínuo (371 nm, potência de 1 mW), entretanto a amostra **Z** apresenta um pico de luminescência proeminente próximo a 400 nm, o que não é observado para a amostra **X**. Como exposto anteriormente, esse pico em torno de 400 nm pode indicar que amostra **Z** contenha impurezas que não estejam presentes na amostra **X**. Por outro lado, a banda centrada

em 700 nm pode estar associada a defeitos pontuais produzidos exclusivamente pela irradiação de nêutrons, tais como vacâncias. Especificamente em relação à amostra **Z**, o seu espectro de PL antes da irradiação com nêutrons (espectro 0h na Figura 4.5.(a)) consiste de cinco picos semelhantes à uma estrutura de réplica de fônons com separação energética aproximadamente igual à 1389 cm^{-1} , correspondendo ao ramo de fônons TO no plano hexagonal das camadas de h-BN [11]. Tratamentos térmicos em 800 °C durante 1h na amostra irradiada com nêutrons durante 8h, ocasionam a redução da intensidade do picos de luminescência em torno de 400 nm e 700 nm, indicando que os defeitos pontuais produzidos pela irradiação com nêutrons e, conseqüentemente, as propriedades físicas associadas à eles, são sensíveis à tratamentos térmicos, tal como observado para a coloração do material (Figura 4.3).

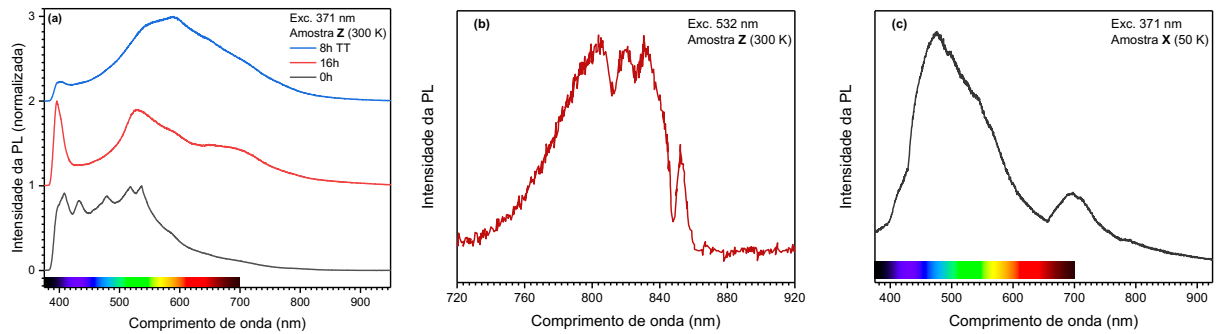


Figura 4.5: Espectros de PL das amostras **X** e **Z**. Em (a) é apresentada a PL da amostra **Z** antes da irradiação com nêutrons (0h), após a irradiação com nêutrons (16h), destacando-se a presença de um pico de luminescência em torno de 400 nm e após a irradiação com nêutrons (8h) seguida de tratamento térmico (800 °C , 1 hora) evidenciando que a luminescência do material é afetada pelo tratamento térmico. Em (b) apresenta-se a PL da amostra **Z**, porém excitada com um laser contínuo de 532 nm, condição necessária para o surgimento da banda larga no infravermelho presente na amostra após o processo de irradiação com nêutrons. Em (c) é apresentada a PL da amostra **X** medida em baixa temperatura (50 K), destacando-se a ausência do pico de luminescência em torno de 400 nm observado na amostra **Z**. Para (a) e (c), a banda larga centrada em 530 nm deve-se ao filtro para o laser UV (371 nm) usado para excitar as amostras. Os dados experimentais apresentados em (b) foram coletados pelo Prof. Igor Aharanovich com um espectrômetro adaptado para medidas de micro-luminescência.

Outra banda surge nas duas amostras quando excitadas em 532 nm. Na Figura 4.5.(b) é apresentada a banda no infravermelho da amostra **Z** que surge apenas quando a excitação é feita com o comprimento de onda de 532 nm. Ao contrário dos espectros apresentados nos painéis (a) e (c), que foram medidos no departamento de Física da UFMG utilizando uma montagem convencional para medidas de PL, o espectro em (b) foi medido pelo Prof. Igor Aharanovich em um arranjo para medidas de micro-PL. Com a mesma configuração é possível observar a mesma banda em amostras cristalinas de h-BN irradiadas com nêutrons [70]. Vale ressaltar, como já discutido no capítulo anterior, que as bandas de fotoluminescência observadas ao redor da região espectral do verde (532 nm) são devidas principalmente a emissão do filtro utilizado para absorver o laser UV refletido pela amostra.

As medidas de espalhamento Raman feitas nas amostras **X** e **Z** após a irradiação com

nêutrons (Figura 4.6) apresentam um pico centrado em aproximadamente 1369 cm^{-1} , característico da fase hexagonal do nitreto de boro, originado pelo espalhamento dos fônons no ramo transversal ótico (TO)[14, 15]. Outros picos também são observados e alguns podem ser associados a efeitos de segunda ordem no espectro Raman [15] ao invés de bandas estreitas de fotoluminescência, uma vez que suas posições em número de onda permanecem inalteradas em função do comprimento de onda de excitação (Figura 4.6). Destaca-se para a amostra **X** que após o tratamento térmico em 1000 °C (Figura 4.6.(b)) toda a PL da amostra é eliminada, evidenciando apenas as linhas finas do espectro Raman. Apesar de confirmada a fase hexagonal das amostras **X**, **Y** e **Z**, novos estudos precisam ser conduzidos para a compreensão completa do rico espectro Raman, principalmente após tratamentos térmicos, observados em todas as amostras.

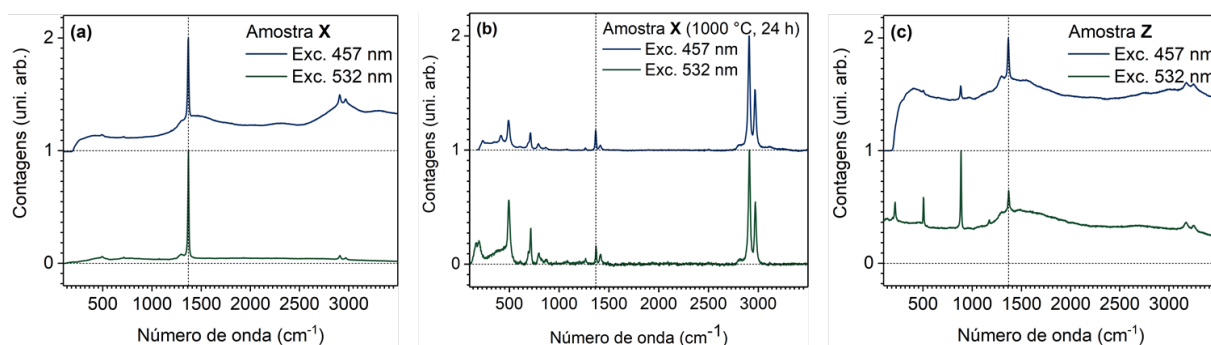


Figura 4.6: Espectros Raman para a amostra **X** (a) antes e (b) depois do tratamento térmico em 1000 °C durante 24 horas. Em (c) é apresentado o espectro Raman da amostra **Z**. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente e com dois comprimentos de onda de excitação (457 nm e 532 nm) para diferenciar o sinal Raman das bandas largas de luminescência. As linhas tracejadas verticais indicam a posição do pico Raman em 1369 cm^{-1} associado com fônons no ramo TO, característico da fase hexagonal do nitreto de boro.

4.2 Caracterização dos centros paramagnéticos

4.2.1 Visão geral

A caracterização inicial das amostras de h-BN podem ser resumidas em três pontos que serão úteis para analisar e compreender a diferença dos espectros de EPR de cada amostra separadamente:

1. O espectro de EPR da amostra **X** será beneficiado quando o campo magnético for aplicado ao longo do eixo cristalográfico $\hat{c}$, já que a melhor cristalinidade em uma direção geralmente resulta em espectros com melhor resolução. Espectros de EPR medidos no plano da amostra tendem a ser menos resolvidos como consequência do empilhamento aleatório das camadas hexagonais de BN;
2. A provável existência de impurezas na amostra **Z**, associadas ao pico de luminescência em 400 nm e que não foi observado na amostra **X**, pode levar a mais contribuições no seu espectro de EPR;

3. A amostra **Y** pode apresentar um espectro de EPR de pó com linhas mais bem definidas do que o da amostra **Z**.

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros de EPR produzidos nas amostras **X**, **Y** e **Z** após a irradiação com nêutrons. Inicialmente é possível estabelecer que o espectro de EPR das amostras em pó é formado por ao menos dois sinais distintos; um composto por três linhas bem resolvidas (Figura 4.7.(a)) e outro com a forma de linha alargada (Figura 4.7.(b)). Por outro lado, dentro das condições estabelecidas para as medidas, a amostra **X** apresenta um espectro de EPR, a priori, associado a um único sinal com forte dependência angular em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ (Figura 4.7.(c)).

A caracterização e identificação dos defeitos pontuais associados aos espectros de ressonância da Figura 4.7 será o foco da discussão nas próximas seções. As razões para as diferenças observadas em cada amostras também serão discutidas dentro do limite de confiabilidade dos dados obtidos.

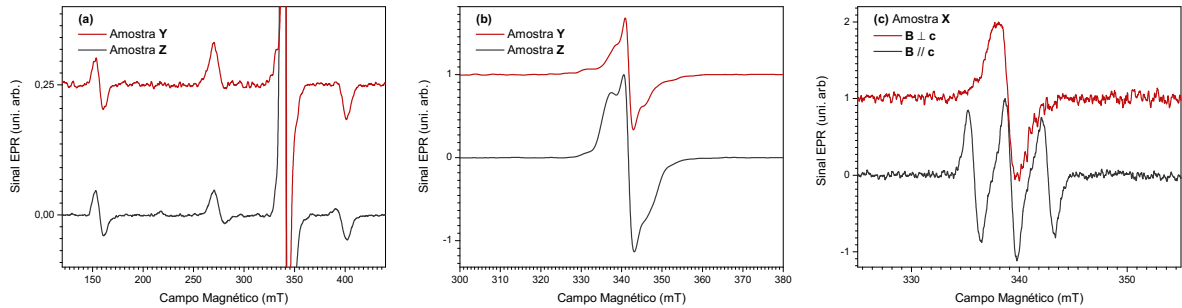


Figura 4.7: Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente de todos os defeitos pontuais produzidos por irradiação de nêutrons nas amostras de h-BN. Os espectros de EPR dos defeitos pontuais paramagnéticos existentes nas amostras em pó **Y** e **Z** são apresentados nas figuras (a) e (b). No painel (b) é apresentado apenas o espectro de ressonância contido apenas no entorno de 340 mT. Em (c) é apresentado o espectro de EPR da amostra monocristalina **X** em função da orientação do campo magnético **B** em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$.

A cronologia do trabalho desenvolvido em cada amostra também é importante para a compreensão de como a interpretação dos dados experimentais obtidos foi evoluindo até chegar ao seu formato final. A primeira amostra estudada foi a **Z**, mas como visto na Figura 4.7, é a que possui o espectro de EPR com as linhas mais sobrepostas, tornando-o mais difícil de ser analisado. Conforme será discutido nas próximas seções, a partir de seu espectro de EPR (Figuras 4.7.(a) e 4.7.(b)) é possível propor a existência de um defeito do tipo vacância com spin eletrônico $S = 1$ e, com base na literatura sobre medidas de EPR em h-BN, propor que o outro sinal apresentado na Figura 4.7.(b) está associado à existência dos defeitos OBC e TBC[40, 44, 46].

A amostra **X** foi a segunda analisada e seu espectro de EPR não pode ser interpretado levando em conta os defeitos OBC e TBC (Figura 4.7.(c)), indicando que o modelo inicial proposto para explicar o espectro de ressonância da amostra **Z** necessitou ser reformulado. O espectro de EPR apresentado na Figura 4.7.(c) apresenta indícios da interação hiperfina

entre o spin de um elétron ($S = 1/2$) e spin de um núcleo de nitrogênio ($I = 1$) ao invés do spin de núcleos de boro ($I = 3/2$), como esperado para os defeitos OBC e TBC.

Por fim, a última amostra estudada foi a **Y** e junto com os dados experimentais observados para a amostra **X**, um modelo coerente com os espectros de EPR observados para as três amostras pôde ser construído.

Ao longo das próximas seções os espectros de EPR de cada amostra serão analisados separadamente. Medidas de EPR em função da temperatura de tratamento térmico acompanhadas de simulações espectrais também serão discutidas e se mostrarão fundamentais para compreender a composição dos espectros de EPR das amostras em pó **Y** e **Z**.

4.2.2 Centro de cor com spin $S = 1$

Características do espectro de EPR

As medidas de EPR (9,45 GHz, 300 K) em função do tempo de irradiação de nêutrons (em horas) feitas na amostra **Z** são apresentadas na Figura 4.8.(a) (a relação entre tempo de irradiação e a dose de nêutrons rápidos está presente na Tabela 3.1). Antes da irradiação (espectro 0h) nenhum sinal de EPR foi observado. Com a irradiação de nêutrons, mesmo na dose mais baixa (2h), ao menos dois sinais são produzidos, cuja intensidade aumenta de acordo com o aumento do tempo de irradiação, reproduzindo o comportamento observado na medida de absorção ótica (Figura 4.4). Estes sinais estão nomeados como A e B na Figura 4.8. Ambos os sinais também são observados na amostra **Y** (Figura 4.7).

Dado que a intensidade de um sinal de EPR é diretamente proporcional à quantidade de centros paramagnéticos presentes em uma amostra, o comportamento crescente da intensidade dos sinais A e B em função do tempo/dose de irradiação ilustrado na Figura 4.8.(b) indica que mais centros paramagnéticos são produzidos quanto maior for a dose de irradiação de nêutrons rápidos aplicada na amostra **Z**.

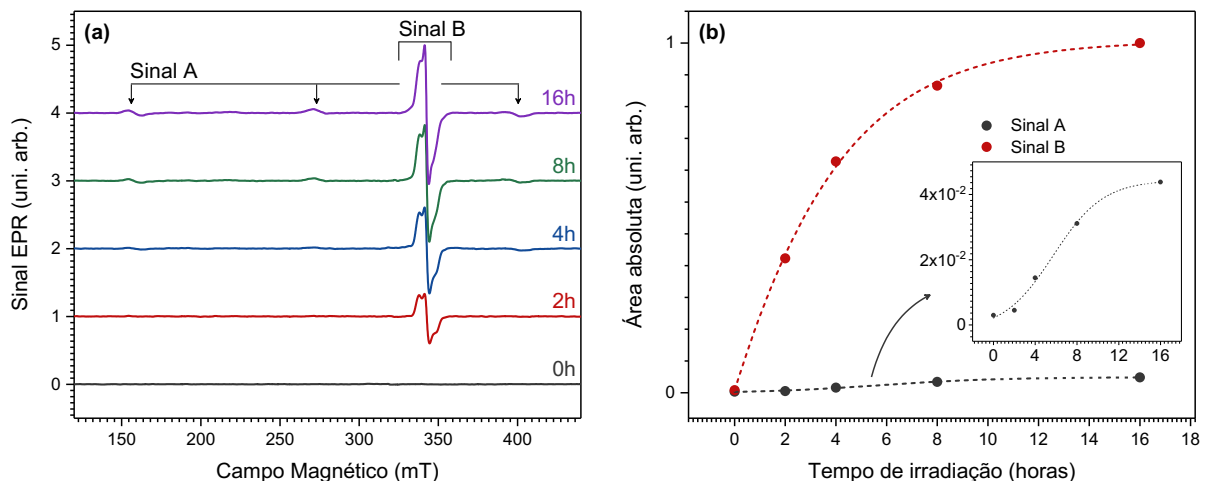


Figura 4.8: (a) Espectros de EPR da amostra **Z** em função do tempo de irradiação de nêutrons. Antes do processo de irradiação a amostra não apresenta nenhum sinal de EPR (0h). (b) Intensidade dos sinais A e B em função do tempo de irradiação. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos. Posteriormente será demonstrado que o sinal de EPR dentro da identificação “Sinal B” na realidade é formado pela sobreposição do sinal de três defeitos paramagnéticos distintos. A inserção em (b) apenas ilustra, em escala apropriada, o aumento da intensidade do Sinal A em função do tempo de irradiação. Cinco lotes da amostra **Z** foram irradiados separadamente.

O sinal A é constituído por três linhas aproximadamente de mesma intensidade centradas em torno de 158 mT, 275 mT e 398 mT, o que resulta num espaçamento médio entre linhas consecutivas igual a 120 mT. Por outro lado, o sinal B está centrado em torno de 342 mT e totalmente contido num intervalo de aproximadamente 35 mT. Ao contrário do sinal A que não possui nenhum trabalho na literatura reportando-o ou apresentando um sinal similar, o sinal B se assemelha com o publicado por Cataldo *et. al.* [46] e será discutido posteriormente em outras seções. Apenas por esclarecimento e para preparar o leitor para as próximas seções, o sinal B é gerado pela soma de três sinais independentes que serão oportunamente nomeados de D1, D2 e D3. Como ilustrado na Figura 4.7, o sinal A também é produzido na amostra **Y**.

Estabilidade térmica e cor das amostras

Para compreender a origem do defeito pontual associado ao sinal A produzido na amostra e a sua relação com a coloração rosa adquirida após a irradiação de nêutrons, foi analisado o comportamento de seu espectro de EPR nas amostras **Y** e **Z** (16h de irradiação) em função da temperatura de tratamento térmico em atmosfera inerte de argônio. Os resultados são apresentados na Figura 4.9.

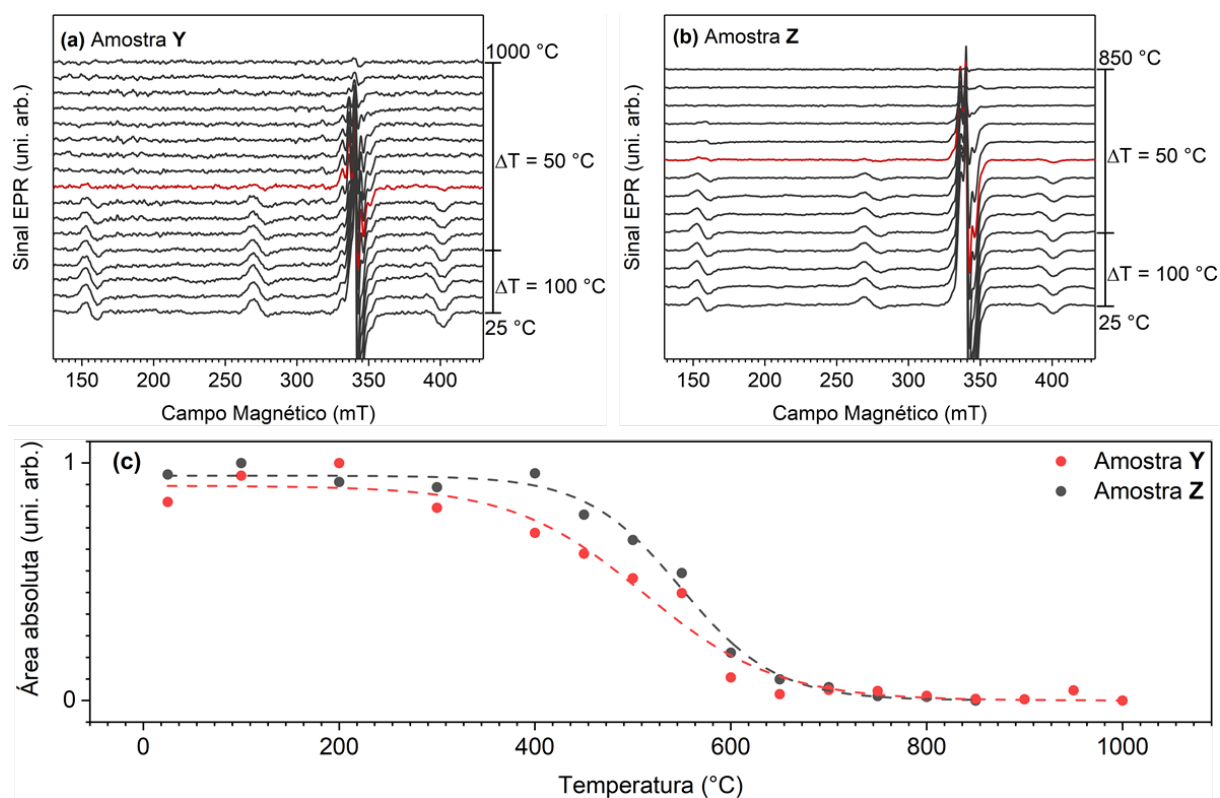


Figura 4.9: Espectros de EPR das amostras **Y** (a) e **Z** (b), evidenciando o sinal A, em função da temperatura de tratamento térmico. As curvas em vermelho indicam os espectros de EPR medidos após o tratamento térmico em 600 °C. Em (c) é ilustrado o comportamento da redução da intensidade do sinal A em função da temperatura de tratamento térmico. A partir de 600 °C a intensidade do sinal é drasticamente reduzida em ambas as amostras. A duração de cada tratamento térmico foi de 15 minutos. Logo após a irradiação de nêutrons e antes dos ciclos de tratamentos térmicos, ambas as amostras foram expostas apenas à temperatura ambiente (≈ 25 °C).

A intensidade do sinal A desaparece a partir de 600 °C em ambas as amostras (Figuras 4.9.(a) e 4.9.(b)). Na Figura 4.9.(c) é ilustrado o comportamento da intensidade do sinal A em função da temperatura de tratamento, evidenciando o início da redução da intensidade do sinal por volta de 400 °C e decaindo rapidamente a zero após 600 °C. A partir desta temperatura, o sinal A perde toda intensidade e, em conjunto, as amostras perdem a coloração rosa adquirida após a irradiação com nêutrons, retornando à cor branca original. Vale destacar que dentro deste intervalo de temperatura a cor das amostras perde intensidade gradativamente. Note que, por outro lado, o espectro de EPR do sinal B ainda está presente em ambas as amostras, mesmo após o tratamento térmico em 600 °C.

A amostra **Z** que foi irradiada com nêutrons durante 8 horas e depois submetida a tratamento térmico em 800 °C foi exposta à radiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co para verificar se o centro de cor foi destruído com o tratamento térmico ou se apenas perdeu seu estado paramagnético e, conseqüentemente, sua banda de absorção ótica no visível. A radiação gama é capaz de ionizar defeitos em um material, reocupando níveis de energia ou excitando elétrons para outros estados. Os espectros de EPR obtidos em função da dose de irradiação gama são apresentados na Figura 4.10.

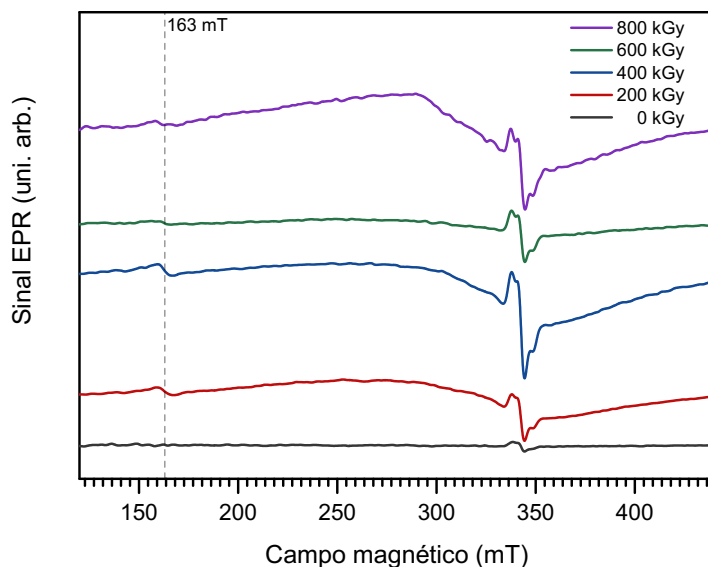


Figura 4.10: Espectros de EPR da amostra **Z** tratada termicamente (800 °C) em função da dose de irradiação gama.

O sinal B perde intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico, mas a irradiação gama recupera sua intensidade, indicando que o tratamento térmico apenas modifica o seu estado de carga, mas não destrói a estrutura de seu defeito pontual associado. Por outro lado, o espectro de EPR do centro de cor não é recuperado com a irradiação ionizante e nem a coloração rosa da amostra, portanto pode-se especular que os tratamentos térmicos em temperaturas acima de 600 °C são capazes de destruir ou distorcer a estrutura do centro de cor, impossibilitando sua restauração apenas com radiação ionizante. Além disso, reforçando o que já foi exposto anteriormente, a perda da coloração rosa das amostras não está relacionada com as alterações feitas na intensidade do sinal B, seja com tratamentos térmicos, seja com irradiação gama. Mesmo na dose mais alta de irradiação gama (800 kGy), a amostra **Z** permanece branca.

A linha larga que surge no entorno de 330 mT após a irradiação com raios gama pode estar associada à formação de defeitos super-paramagnéticos na superfície da amostra. Tais defeitos tem como característica um espectro de EPR extremamente largo devido à interação dipolo-dipolo entre defeitos próximos. Neste caso, a linha em baixo campo observada pode ser uma transição proibida associada à linha larga produzida com a irradiação gama. Note que sua posição (163 mT) é diferente da posição da linha em baixo campo do espectro de EPR do centro de cor (158 mT).

Pelos comportamentos diferentes dos sinais A e B sob tratamento térmico, conclui-se que os sinais são independentes entre si, isto é, estão associados a defeitos pontuais distintos. A perda de coloração das amostras junto com o espectro de EPR do sinal A também torna plausível associar o centro de cor que gera a coloração rosa nas amostras como sendo o defeito pontual que gera o sinal A.

Modelo proposto

Identificada a relação do sinal A com a cor do material e sua independência em relação ao sinal B, o próximo passo é propor um modelo que explique o espectro de EPR observado. O modelo a ser construído deve levar em conta a estrutura cristalina e química do nitreto de boro hexagonal, as impurezas mais prováveis que podem existir no material e o número de linhas observado no espectro de EPR. Levando em conta essas condições, uma das hipóteses abaixo pode ser empregada para compreender a estrutura atômica do centro de cor:

1. O centro paramagnético pode ter o espectro de EPR formado por uma linha, mas apresentar fator-g altamente anisotrópico ($g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$) de forma que no espectro de pó apareçam três linhas muito espaçadas entre si;
2. Interação hiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com um spin nuclear $I = 1$;
3. Interação de estrutura fina devido a presença de um spin eletrônico $S \geq 1$.

Grandes desvios do fator-g em relação ao valor para o elétron livre ($g_e = 2,0023$) estão associados à presença de forte interação spin-órbita e os valores do fator-g que podem ser associados a cada linha do sinal A, tendo em mente a hipótese 1, são aproximadamente² $g_{xx} = 4,3$, $g_{yy} = 2,4$ e $g_{zz} = 1,7$ para as transições que ocorrem aproximadamente em 158, 275 e 398 mT respectivamente. Tais valores são muito diferentes se comparados ao fator-g do elétron livre. Defeitos intrínsecos em h-BN não apresentam tamanho desvio no fator-g [39, 40, 44, 45], e não há relato de terras raras e metais de transição, típicos de apresentarem interação spin-órbita considerável, como impurezas no material. As impurezas mais comuns de serem relatadas experimentalmente ou previstas teoricamente são átomos leves como carbono, oxigênio e hidrogênio [39, 40, 44, 71–75]. Centros paramagnéticos associados a interações hiperfinas com núcleos com spin $I = 1$ também não são fortes candidatos para modelar o centro de cor; as linhas do sinal A não são igualmente espaçadas e, mesmo admitindo algum efeito de segunda ordem que quebra a equidistância entre as linhas, o termo de contato de Fermi para este sistema seria da ordem de 1 GHz³, resultando em uma intensa localização da função de onda eletrônica em torno do núcleo. Porém, este comportamento da função de onda eletrônica não foi observado experimentalmente em outros defeitos do material e não há previsões teóricas para tal [74–76]. Além disso, se a hipótese 2 fosse a mais provável de ocorrer, o sistema de spin com a interação hiperfina seria descrito por um fator-g médio em torno de 2,4, novamente muito improvável de ser observado em h-BN. Portanto, resta analisar a hipótese 3 com mais detalhes.

Para testar a hipótese 3, ajustes espectrais em cima da forma de linha do espectro de EPR do centro de cor nas amostras **Y** e **Z** foram feitos considerando o Hamiltoniano

²As direções x, y e z foram definidas arbitrariamente.

³Para esta estimativa levou-se em conta a separação média de 120 mT entre as linhas do espectro de EPR do centro de cor, que resulta numa constante de acoplamento hiperfino isotrópica igual a 3,36 GHz.

de spin axial com fator-g isotrópico contendo a interação Zeeman eletrônico e interação de estrutura fina descrito na Equação 4.1. Os espectros ajustados estão apresentados na Figura 4.11 e os parâmetros obtidos para o Hamiltoniano de spin 4.1 estão presentes na Tabela 4.1.

$$\mathcal{H} = \mu_B g \vec{B} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (4.1)$$

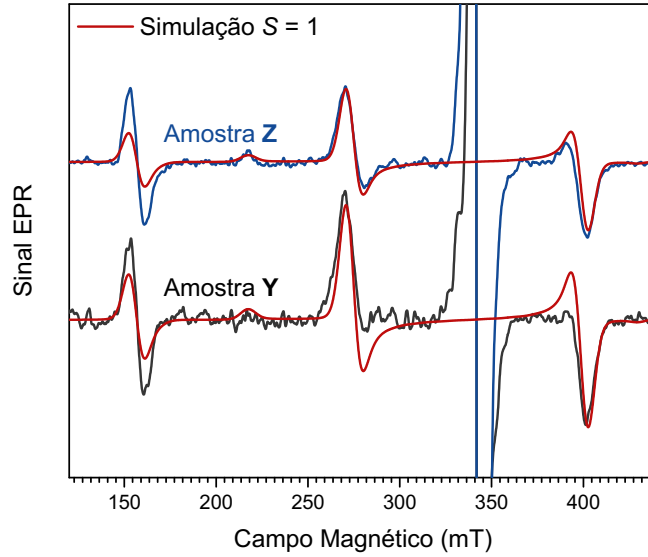


Figura 4.11: Espectros de EPR experimentais e ajustados do centro de cor criado em h-BN e medido em temperatura ambiente. O ajuste foi feito utilizando a Equação 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros do Hamiltoniano de spin axial obtidos para o centro de cor em temperatura ambiente.

g	$D_{\perp}$ (MHz)	$D_{\parallel}$ (MHz)	Largura de linha	
			Gaussiana (mT)	Lorentziana (mT)
2,0003	-1166,67	2333,33	9,3	1,1

Nota: As componentes do tensor de estrutura fina estão acopladas pelas relações $D_{\perp} = -D/3$ e $D_{\parallel} = 2D/3$ com $D = 3,5$ GHz.

O espectro de EPR obtido durante os ajustes reproduz satisfatoriamente o espectro experimental. A linha em baixo campo obtida neste modelo está associada a uma transição proibida, também chamada de transição de meio campo (*half field transition*), que não obedece a regra de seleção $\Delta m_S = \pm 1$ que rege as transições permitidas centradas no entorno de 275 mT e 398 mT.

O valor do fator-g obtido para o centro de cor está próximo do valor $g_e = 2,0023$, reforçando que impurezas pesadas, mais propensas a apresentarem forte desvio no fator-g devido à interação spin-órbita, não são as responsáveis pelo sinal de EPR observado.

Como o centro de cor com spin eletrônico $S = 1$ foi produzido em todos os tipos de amostras de h-BN irradiadas com nêutrons (sua descrição em amostras cristalinas pode

ser encontrada na referência [70]), isto também reforça que seu defeito pontual associado é de origem intrínseca. Vacâncias são defeitos pontuais intrínsecos que podem apresentar spin eletrônico elevado ($S \geq 1$), resultando em um estado paramagnético descrito por uma constante de interação fina elevada, tal como centros NV com $D = 2,8$ GHz produzidos em diamante[31, 32, 77]. Um modelo estrutural inicialmente proposto para este centro foi o de vacâncias de nitrogênio ocupadas com dois elétrons, uma vez que este tipo de defeito é comumente observado em h-BN e descrito por um estado paramagnético $S = 1/2$ quando negativamente carregado[40, 44, 75].

Simetria do tensor $\mathbf{D}$ e transições proibidas

Uma vez que o tensor $\mathbf{D}$ usado para o ajuste apresentado na Figura 4.11 possui simetria axial, é possível simular a dependência angular de EPR do centro de cor utilizando a Equação 4.1 para compreender melhor como as três linhas do espectro de pó são formadas. A simulação desta dependência angular para as direções principais do tensor $\mathbf{D}$ ($D_{zz} = D_{\parallel}$ e $D_{xx} = D_{yy} = D_{\perp}$) é apresentada na Figura 4.12.

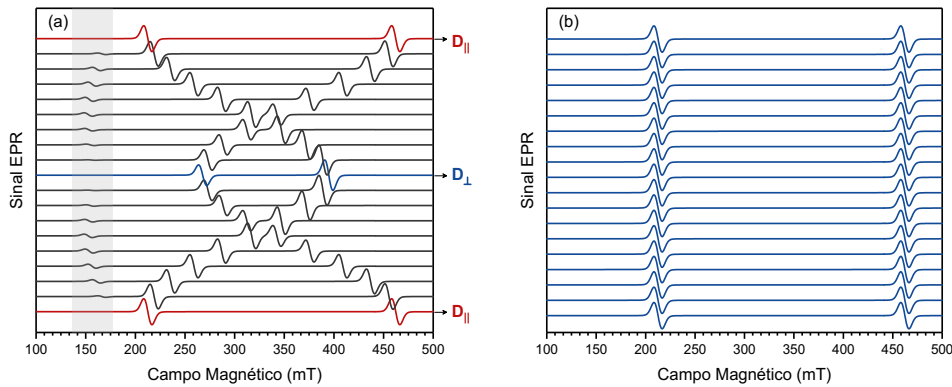


Figura 4.12: Dependência angular de EPR simulada para o centro de cor $S = 1$ em dois planos perpendiculares utilizando os parâmetros da Tabela 4.1. O plano em (a) é definido pelas direções $\mathbf{zxx}$ e em (b) por $\mathbf{xyx}$. A dependência angular da transição proibida está delimitada pela região hachurada em (a), as linhas vermelhas são geradas pela componente paralela do tensor $\mathbf{D}$, enquanto as azuis são geradas pela componente perpendicular. A variação angular entre cada espectro consecutivo vale 10° .

Devido a simetria axial do tensor $\mathbf{D}$, as linhas de ressonância do centro de cor apresentam forte dependência angular quando o campo magnético é aplicado nos planos $\mathbf{zxx}$ ou $\mathbf{zyz}$ (Figura 4.12.(a)) e são isotrópicas no plano $\mathbf{xyx}$ (Figura 4.12.(b)). A transição proibida observada no espectro experimental (Figura 4.11) aparece apenas quando o campo magnético é aplicado fora das direções principais x, y e z, conforme ilustrado na região hachurada da Figura 4.12.(a) e apresenta dependência angular menor do que a das transições permitidas.

Tendo em mente um sistema de coordenadas esféricas, os planos $\mathbf{zxx}$ e $\mathbf{xyx}$ são definidos pelos ângulos polares $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ e $\phi = 0^\circ$ para $\mathbf{zxx}$ e $\theta = 90^\circ$ e $0^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$ para $\mathbf{xyx}$, onde θ é medido a partir de z e ϕ mede o deslocamento angular no plano xy a partir de x.

O espectro de pó observado para o centro de cor nas amostras **Y** e **Z** é resultado da soma de todos os espectros de EPR associados com todas as direções possíveis num sistema de coordenadas esféricas, mas mesmo as poucas direções apresentadas na Figura 4.12 são suficientes para a compreensão de como o espectro de pó é formado. Pelo apresentado na Figura 4.11, a transição proibida possui forma de linha muito mais simétrica do que a das transições permitidas, isso é um consequência de sua fraca dependência angular: sua linha de ressonância varia de posição dentro de um intervalo de campo magnético inferior a 50 mT, enquanto as transições permitidas transitam dentro de uma região superior a 200 mT. Dessa forma, a soma de uma forma linha com menor anisotropia resulta numa linha final com formato mais próximo das linhas individuais que a geraram.

Outro ponto que pode ser explorado conhecendo-se a estrutura do tensor **D**, são os desdobramentos dos autoestados do Hamiltoniano de spin 4.1 em função do campo magnético e, com isso, verificar quais as condições que propiciam o aparecimento das transições proibidas no espectro de EPR do centro de cor em h-BN. Uma linha de EPR surge quando um sistema de spins absorve a energia de micro-ondas e os spins são excitados para outros estados de energia seguindo a regra de seleção $m_s = \pm 1$ e $m_I = 0$. No caso particular do centro de cor discutido nessa seção, apenas a regra de seleção $m_s = \pm 1$ é de interesse, uma vez que não há spins nucleares envolvidos na descrição de seu espectro de EPR. O desdobramento dos níveis de spin do centro de cor $S = 1$ para três valores do ângulo polar θ (0° , 45° e 90°) são ilustrados na Figura 4.13.

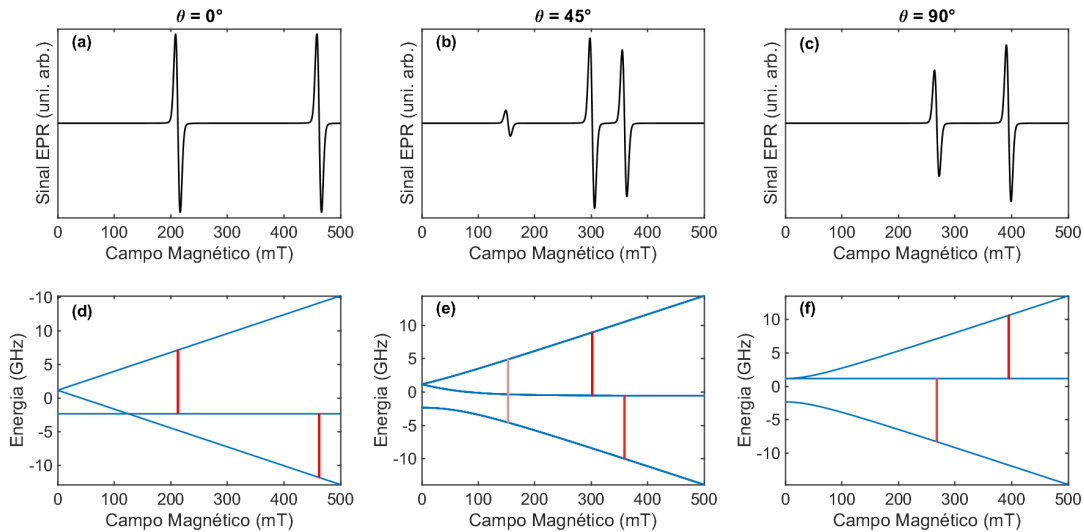


Figura 4.13: Espectros de EPR simulados e seus respectivos desdobramentos dos níveis de spin para o defeito com $S = 1$ para três orientações: (a) e (d) para $\theta = 0^\circ$, (b) e (e) para $\theta = 45^\circ$ e (c) e (f) para $\theta = 90^\circ$. As linhas verticais vermelhas indicam entre quais níveis ocorrem as transições observadas nos espectros de EPR e na escala vertical elas correspondem a 9,45 GHz, que é a frequência de micro-onda utilizada nas simulações.

Para um sistema com spin eletrônico $S = 1$ são esperados os valores $m_s = -1$, $m_s = 0$ e $m_s = 1$ para indexar os três estados de energia que são desdobrados com a aplicação de um campo magnético externo, tal que duas transições permitidas ocorram: uma entre

os estados $m_s = -1 \leftrightarrow 0$ e outra entre $m_s = 0 \leftrightarrow 1$. Nesta configuração uma transição proibida ocorreria entre os estados $m_s = -1 \leftrightarrow 1$ se, para um dado valor de campo magnético, a separação entre estes estados é igual à energia da micro-onda aplicada no sistema. Pelo ilustrado na Figura 4.13, ao longo das direções principais de **D**, isto é, com $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ esta condição não é atendida. Para orientações intermediárias, tal como $\theta = 45^\circ$, esta compatibilidade energética existe e uma transição $m_s = -1 \leftrightarrow 1$ ocorre em baixo campo.

Apesar da nomenclatura “transição proibida”, a ocorrência destas transições não é uma violação de nenhum princípio físico. Quando o campo magnético é aplicado em uma direção arbitrária em relação aos eixos principais de **D**, tal como exposto na Figura 4.13.(b) e (e), os estados $m_s = -1$, $m_s = 0$ e $m_s = 1$ são misturados pela interação spin-spin [48] entre os dois spins eletrônicos $S = 1/2$ que geram o spin efetivo $S = 1$. Essa mistura de estados faz com a aplicação direta da regra de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ resulte na condição $\Delta m_s = \pm 2$ para as chamadas transições proibidas, sendo que a transição ocorre de fato entre estados com $\Delta m_s = \pm 1$ que constituem os estados misturados do sistema com $S = 1$ fora dos eixos principais de **D**.

4.2.3 Defeitos com spin $S = 1/2$

Amostra X

Assim como nas amostras em pó **Y** e **Z**, antes da irradiação com nêutrons a amostra monocristalina **X** apresenta coloração branca e nenhum espectro de EPR. Após a irradiação, a amostra torna-se alaranjada e exhibe um espectro de EPR composto por três linhas quando o campo magnético $\vec{B}$ é aplicado paralelo ao eixo $\hat{c}$. O aparecimento de cor indica que o defeito com spin $S = 1$ foi produzido em conjunto com o defeito associado às três linhas. A posição destas linhas é sensível à direção de aplicação do campo magnético. Na medida que o campo magnético se afasta do eixo $\hat{c}$ as três linhas se aproximam até aparentemente tornaram-se apenas uma quando $\vec{B} \perp \hat{c}$. Por simplicidade, tanto o defeito quanto seu sinal de EPR serão denotados como D1. A dependência angular de EPR do sinal D1 nos planos **cx** e **xy** está representada na Figura 4.14. As direções **x** e **y** estão contidas no plano das camadas de h-BN, enquanto **c** é perpendicular a este plano. Além disso, **x** e **y** são designações genéricas para direções perpendiculares entre si dentro do plano das camadas, já que nesta direção a amostra é policristalina. A direção **c**, como é de se esperar, indica a direção do eixo cristalográfico $\hat{c}$.

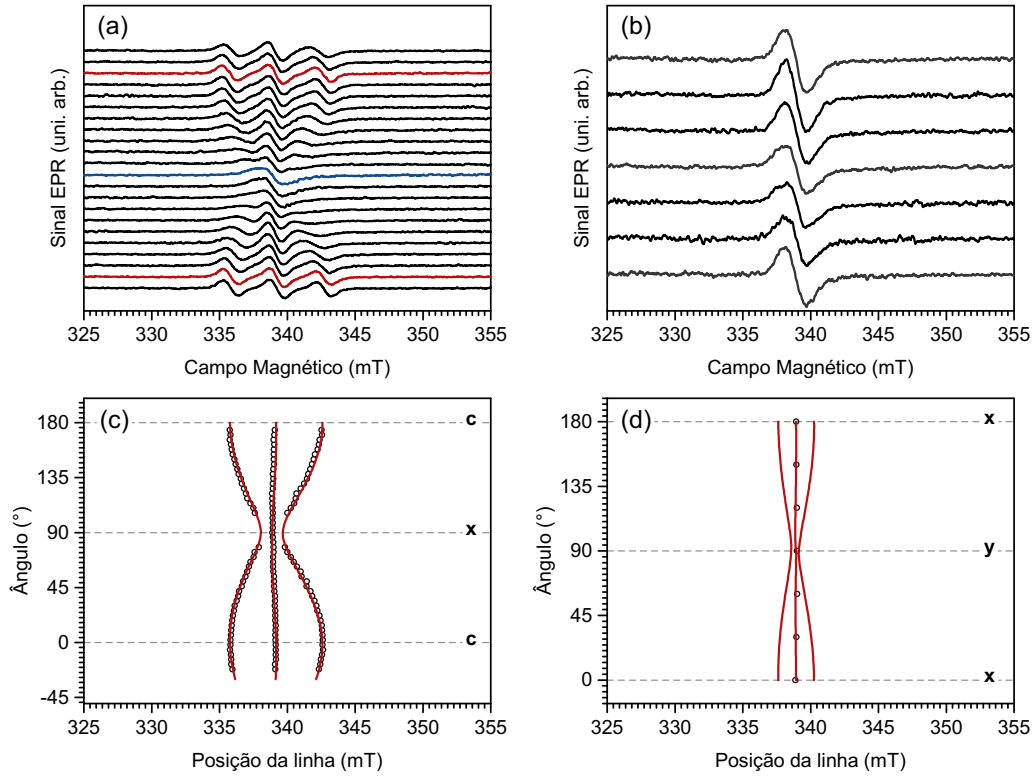


Figura 4.14: Dependência angular do sinal de EPR D1 na amostra **X** nos planos (a) **cxc** e (b) **xyx** medida em 15 K. As linhas vermelhas e azuis em (a) indicam quando o campo magnético está aplicado paralelo aos eixos **c** e **x**, respectivamente. Ajustes da posição das linhas do sinal D1 para os planos (c) **cxc** e (d) **xyx**. Os círculos pretos representam o centro de cada linha, enquanto as linhas vermelhas são os ajustes das posições de linha obtidos através da Equação 4.2 usando os parâmetros otimizados do Hamiltoniano de spin presentes na Tabela 4.2. Os ajustes de posição de linha sem comparação experimental apresentados em (d) são linhas artificiais utilizadas pelo software para a convergência dos dados. O tempo de irradiação de nêutrons ao qual a amostra **X** foi submetida antes dessa medida foi de 16 horas.

O sinal D1 pode ser associado à uma interação hiperfina anisotrópica entre um spin eletrônico $S = 1/2$ e um spin nuclear $I = 1$ com 100% de abundância. Considerando a disponibilidade de nitrogênio na estrutura do h-BN, um modelo admitindo a interação entre um elétron ($S = 1/2$) e um núcleo de ^{14}N ($I = 1$, 99,634% de abundância natural) foi construído para ajustar as posições das linhas do sinal D1 exibidas nas Figuras 4.14.(c) e 4.14.(d).

O seguinte Hamiltoniano de spin foi usado para efetuar os ajustes de posição de linha:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} \quad (4.2)$$

Os parâmetros otimizados da Equação 4.2 que geram as posições de linha ajustadas na Figura 4.14 estão indicados na Tabela 4.2. A interação de quadrupolo nuclear ($\vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I}$) foi incluída devido ao valor elevado do spin nuclear do isótopo ^{14}N ($I \geq 1$), mas comparando suas componentes principais com as da interação hiperfina, conclui-se que ela é desprezível. Na Figura 4.14, as posições de linha otimizadas estão de acordo com as posições experimentais, exceto quando a direção de aplicação do campo magnético se

aproxima da direção genérica $\mathbf{x}$. Nesta orientação, a redução da intensidade da interação hiperfina torna difícil determinar precisamente a posição das três linhas do espectro de EPR do sinal D1. Os defeitos de empilhamento da amostra $\mathbf{X}$ contribuem para “esconder” as três linhas hiperfinas dentro da largura de linha do sinal, impossibilitando determinar com exatidão a posição das linhas laterais. Nesta situação é possível determinar apenas a posição da linha central, conforme feito na Figura 4.14.(d), tal que as linhas laterais obtidas durante a otimização dos parâmetros do Hamiltoniano de spin são artifícios matemáticos utilizados pelo software (EPR-NMR [60]) para convergir as rotinas de diagonalização dos tensores.

Tabela 4.2: Parâmetros otimizados do Hamiltoniano de spin do sinal D1 na amostra $\mathbf{X}$. O ângulo polar θ (zenite) é medido em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$. As componentes principais g_{zz} e A_{zz} estão aproximadamente paralelas ao eixo $\hat{c}$.

	Tensor			Valores Principais	Direções principais	
					θ (°)	ϕ (°)
$\mathbf{g}$	1,9961(2)	0,0000(3)	0,0001(1)	$g_{xx} = 1,9962(1)$	87(5)	9(33)
		1,9965(1)	-0,0003(1)	$g_{yy} = 1,9966(1)$	80(1)	278(34)
			1,9947(1)	$g_{zz} = 1,9947(2)$	169(2)	297(21)
$\mathbf{P}$ (MHz)	1(4)	-6(2)	2(3)	$P_{xx} = -9(3)$	95(5)	57(7)
		-5(5)	0(2)	$P_{yy} = 6(3)$	123(16)	150(6)
			4(3)	$P_{zz} = 3(3)$	146(16)	318(12)
$\mathbf{A}$ (MHz)	17(5)	14(6)	-7(1)	$A_{xx} = 27(6)$	86(6)	36(1)
		7(8)	1,5(5)	$A_{yy} = -3(10)$	93(1)	126(1)
			93,6(8)	$A_{zz} = 94,3(8)$	174(1)	359(1)

O tensor hiperfino otimizado (Tabela 4.2) possui forte anisotropia em relação do eixo cristalográfico $\hat{c}$. Na Tabela 4.2, a direção das componentes principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ é definida por meio dos ângulos polares θ , que mede a inclinação a partir de $\hat{c}$, e ϕ , que mede a posição angular a partir do eixo genérico $\mathbf{x}$ no plano da amostra. Nesta configuração, as componentes g_{xx} , g_{yy} , A_{xx} e A_{yy} estão contidas no plano das camadas de h-BN, enquanto g_{zz} e A_{zz} apontam para fora deste plano e estão praticamente alinhadas com o eixo $\hat{c}$. Na Figura 4.15 estão representadas as direções destas componentes em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ ($= z$) e aos eixos genéricos $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$. Entretanto, devido a falta de resolução das linhas hiperfinas no plano da amostra, as componentes xx e yy do tensor hiperfino $\mathbf{A}$ serão consideradas sem sentido físico.

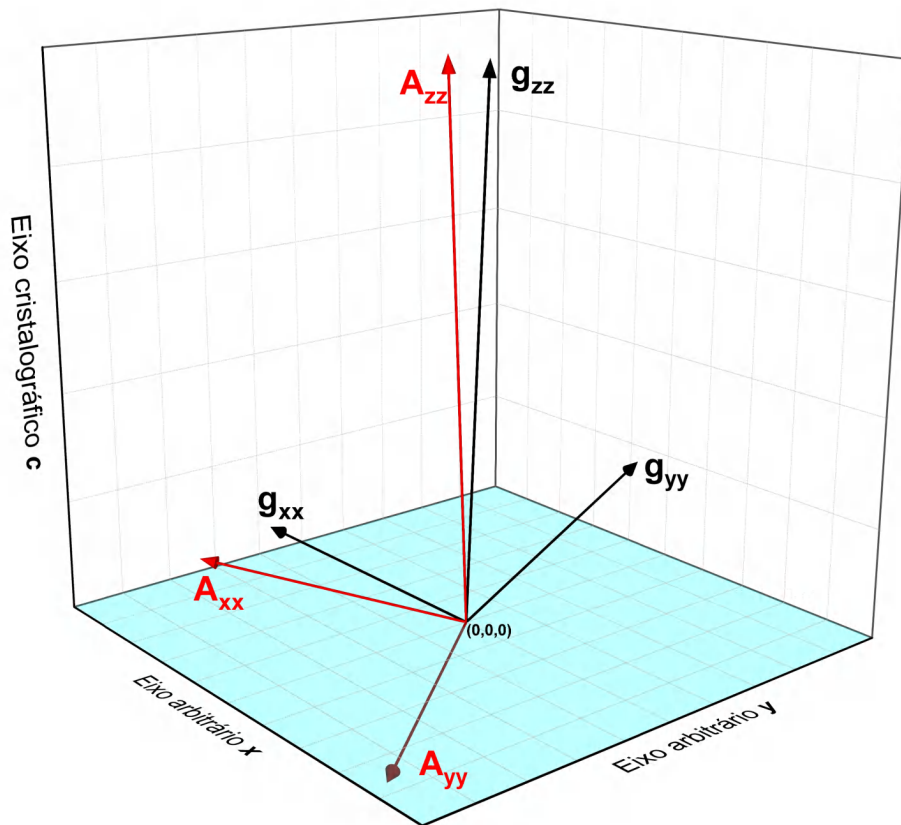


Figura 4.15: Orientação das componentes principais dos tensores $\mathbf{g}$ e $\mathbf{A}$ obtidos para o sinal D1. O plano hachurado de azul representa uma camada de h-BN. O módulo dos vetores é arbitrário.

A caracterização do sinal D1 pode ser aprimorada com medidas de EPR acompanhadas de tratamentos térmicos em atmosfera inerte, nos mesmos moldes do que foi feito para o centro de cor nas amostras em pó **Y** e **Z**. Estes novos experimentos foram feitos em intervalos de temperatura variando entre 400 °C e 1000 °C. Os resultados são apresentados na Figura 4.16.

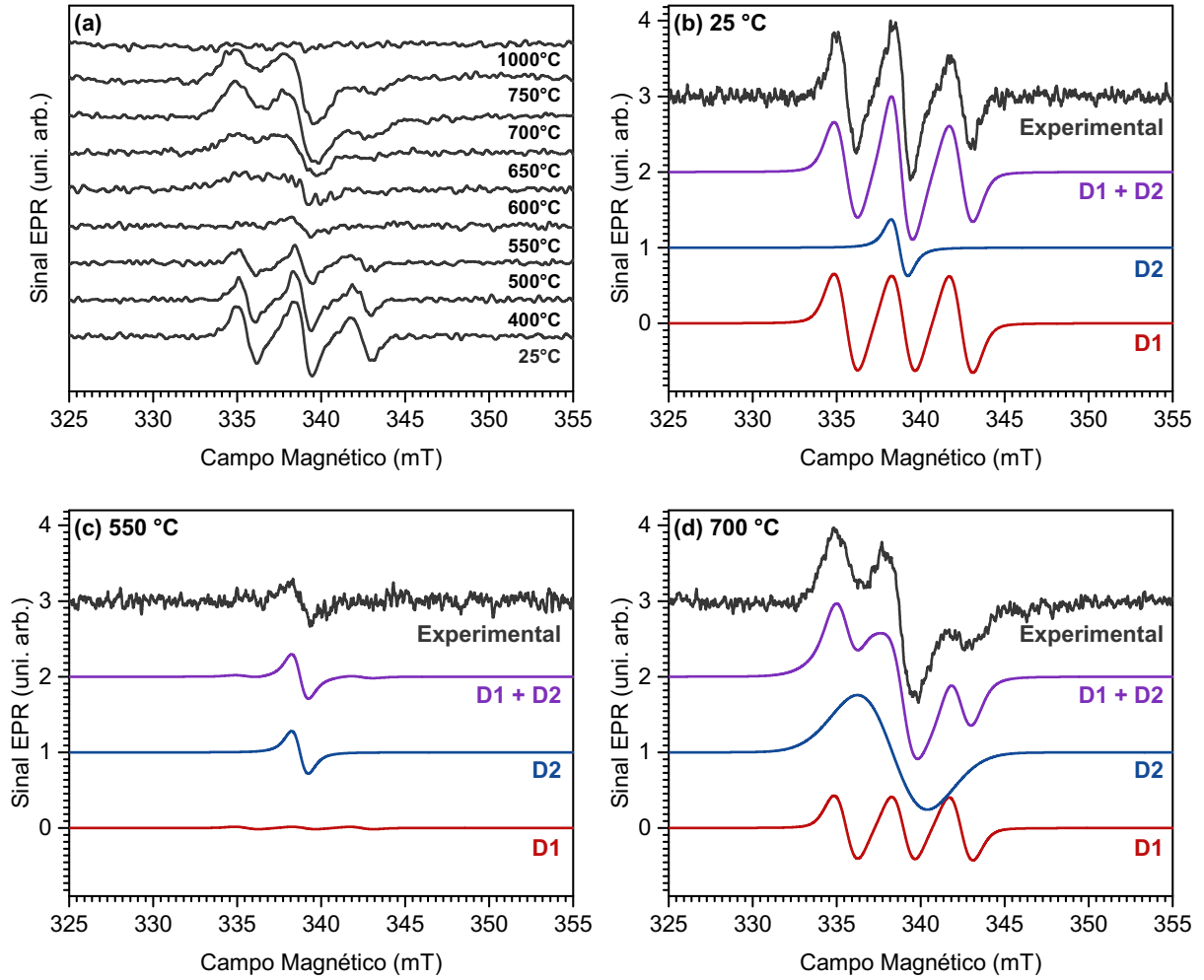


Figura 4.16: (a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra **X** para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ em função da temperatura de tratamento térmico. Nos painéis (b), (c) e (d) são exibidos espectros de EPR simulados para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ (b) antes dos tratamentos térmicos, (c) após tratamento em 550 °C e (d) 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro de EPR simulado para o sinal D1 e as linhas azuis a simulação para o sinal D2. A soma dos sinais D1 e D2 é representada pelas linhas roxas, enquanto os dados experimentais estão representados em preto. O tempo de irradiação de nêutrons empregado foi de 32 horas.

Como ilustrado na Figura 4.16.(a), as três linhas hiperfinas do sinal D1 (para $\vec{B} \parallel \hat{c}$) permanecem detectáveis até aproximadamente 500 °C. A partir desta temperatura a intensidade do sinal é reduzida até aproximadamente zero (após tratamento térmico em 550 °C) e o espectro de EPR observado é devido a um única linha, associada a um segundo centro paramagnético, rotulado como D2. Em 550 °C a perda da cor alaranjada da amostra é visível a olho nu.

Entretanto, com tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 550 °C, o espectro de EPR exibe um aumento considerável em sua intensidade e largura de linha. A partir de 650 °C, o espectro largo que surgiu anteriormente fica sobreposto com outro sinal formado por três linhas nas mesmas posições das linhas do sinal D1 antes dos tratamentos térmicos. Todo o espectro de EPR da amostra é perdido com tratamentos térmicos feitos em 1000 °C.

Para compreender como a combinação dos sinais D1 e D2 dá origem ao espectro de EPR total da amostra **X**, simulações espectrais foram feitas para todos os espectros presentes

na Figura 4.16. Dois modelos foram construídos para simular os sinais D1 e D2:

- D1: Descrito pela interação hiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ e um núcleo de ^{14}N ($I = 1$). É o mesmo modelo utilizado na Equação 4.2, porém sem a interação de quadrupolo nuclear, já que esta mostrou-se irrelevante (Tabela 4.2);
- D2: Sistema formado por um único spin eletrônico $S = 1/2$, descrito por um Hamiltoniano de spin composto apenas pela interação Zeeman eletrônico com fator-g isotrópico $g = 1,9963$.

Os espectros simulados para três temperaturas críticas: (i) 25 °C quando as amostras ainda não foram tratadas termicamente, (ii) 550 °C onde o sinal D1 perde praticamente toda intensidade e (iii) 700 °C quando o sinal D2 é dominante e D1 reaparece. Os espectros para cada uma destas temperaturas estão apresentados nas Figuras 4.16.(b), 4.16.(c) e 4.16.(d).

Antes dos tratamentos térmicos (Figura 4.16.(b)) o espectro de EPR da amostra **X** é dominado pelo sinal D1. Nesta configuração o sinal D2 desempenha um papel discreto; possui baixa intensidade e sua largura de linha é comparável à do sinal D1.

Com o tratamento térmico em 550 °C (Figura 4.16.(c)), a intensidade do sinal D1 é reduzida quase a zero, enquanto o sinal D2 não apresenta nenhuma variação significativa. Acima de 550 °C (Figura 4.16.(d)), o sinal D1 reaparece e o sinal D2 passa por intensas modificações. Sua intensidade e largura de linha aumentam consideravelmente e agora é o sinal dominante.

Como o tratamento térmico em 550 °C mostrou-se um ponto de virada para a estabilidade térmica dos defeitos D1 e D2, os parâmetros do Hamiltoniano de spin utilizados para ajustar os espectros experimentais da Figura 4.16 com base na soma dos sinais D1 e D2 devem ser analisados antes e depois desta temperatura. Na Tabela 4.3 estão indicados os valores de largura de linha dos sinais D1 e D2 em função da faixa de temperatura do tratamento térmico. Para o sinal D1 o valor de 95,4 MHz foi obtido para a constante de interação hiperfina, muito próximo ao valor da componente A_{zz} na Tabela 4.2 e válido para toda a faixa de temperatura empregada nos tratamentos térmicos.

Tabela 4.3: Valores para a constante de acoplamento hiperfino e largura de linha dos sinais D1 e D2 na amostra **X** em função da temperatura de tratamento térmico.

Sinal	Faixa de temperatura	a (MHz)	Largura de linha	
			Gaussiana (mT)	Lorentziana (mT)
D1	$25 \leq T \leq 750$	95,4	$1,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$
D2	$25 \leq T \leq 550$	-	$0,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,4$
	$550 < T \leq 750$	-	$4,1 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,8$

O aumento da largura de linha do sinal D2 pode ser interpretado como o surgimento de um novo defeito ou alterações no estado paramagnético e/ou da estrutura atômica dos centros D2. O desaparecimento do sinal D1 entre 550 °C e 600 °C, seguido pelo seu reaparecimento em temperaturas superiores, indica que seu defeito pontual associado não é destruído com os tratamentos térmicos, apenas seu estado paramagnético é modificado. Isto pode estar relacionado a trocas de carga com outros defeitos pontuais na rede do material. O centro de cor com spin $S = 1$ também perde seu estado paramagnético na faixa de temperatura em torno de 600 °C, portanto pode-se especular que este defeito e o defeito D1 podem trocar cargas nesta faixa de temperatura.

Assim como observado para o centro de cor de spin $S = 1$, o sinal de EPR do defeito D1 também não é recuperado com o uso de radiação ionizante (raios gama com dose única de 500 kGy). Como exposto na Figura 4.17, após tratamento térmico e exposição à radiação gama, as três linhas hiperfinas características do defeito D1 não são recuperadas.

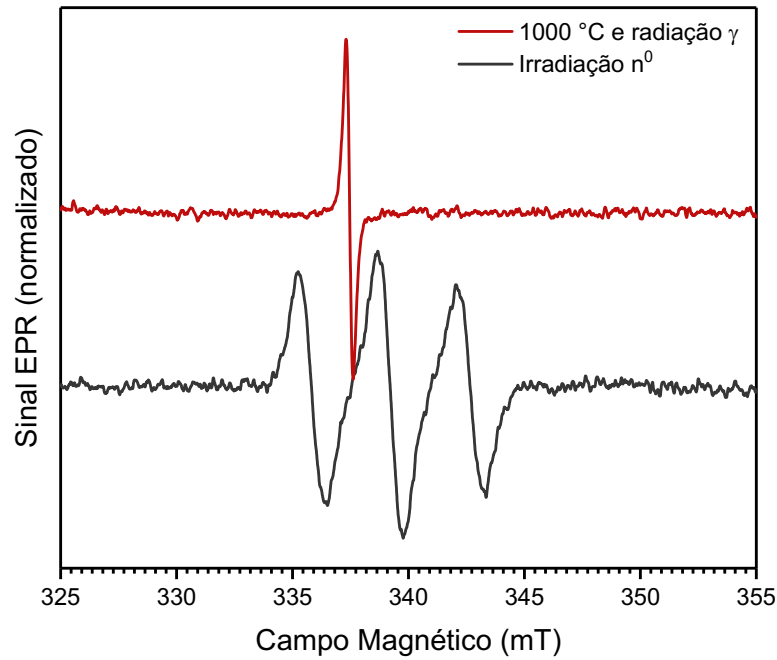


Figura 4.17: Espectros de EPR medidos em 10 K da amostra **X** para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ após 32h de irradiação com nêutrons (linha preta) e após tratamento térmico em 1000 °C durante 24h seguido de 500 kGy de radiação gama (linha vermelha).

O fato de que tratamentos térmicos entre 550 °C e 750 °C recuperam o sinal D1 (Figura 4.16), enquanto o mesmo sinal não é recuperado com irradiação gama (Figura 4.17), pode estar relacionado com a temperatura na qual a amostra irradiada com gama foi tratada termicamente, no caso 1000 °C. Nesta temperatura todo o espectro de EPR da amostra **X** é eliminado, portanto é válido especular que os defeitos D1 e D2 são totalmente aniquilados neste tratamento térmico.

Amostra Y

Com a identificação de que os defeitos com spin $S = 1/2$ D1 e D2 foram produzidos na amostra **X** com a irradiação de nêutrons, a primeira tentativa para interpretar o espectro de EPR da amostra **Y** seria considerá-los novamente no modelo. Vale lembrar que o defeito com spin $S = 1$ também é produzido nesta amostra e é independente dos defeitos com spin $S = 1/2$ que serão discutidos nesta seção.

Os espectros de EPR da amostra **Y** medidos em temperatura ambiente em função da temperatura de tratamento térmico estão apresentados na Figura 4.18.

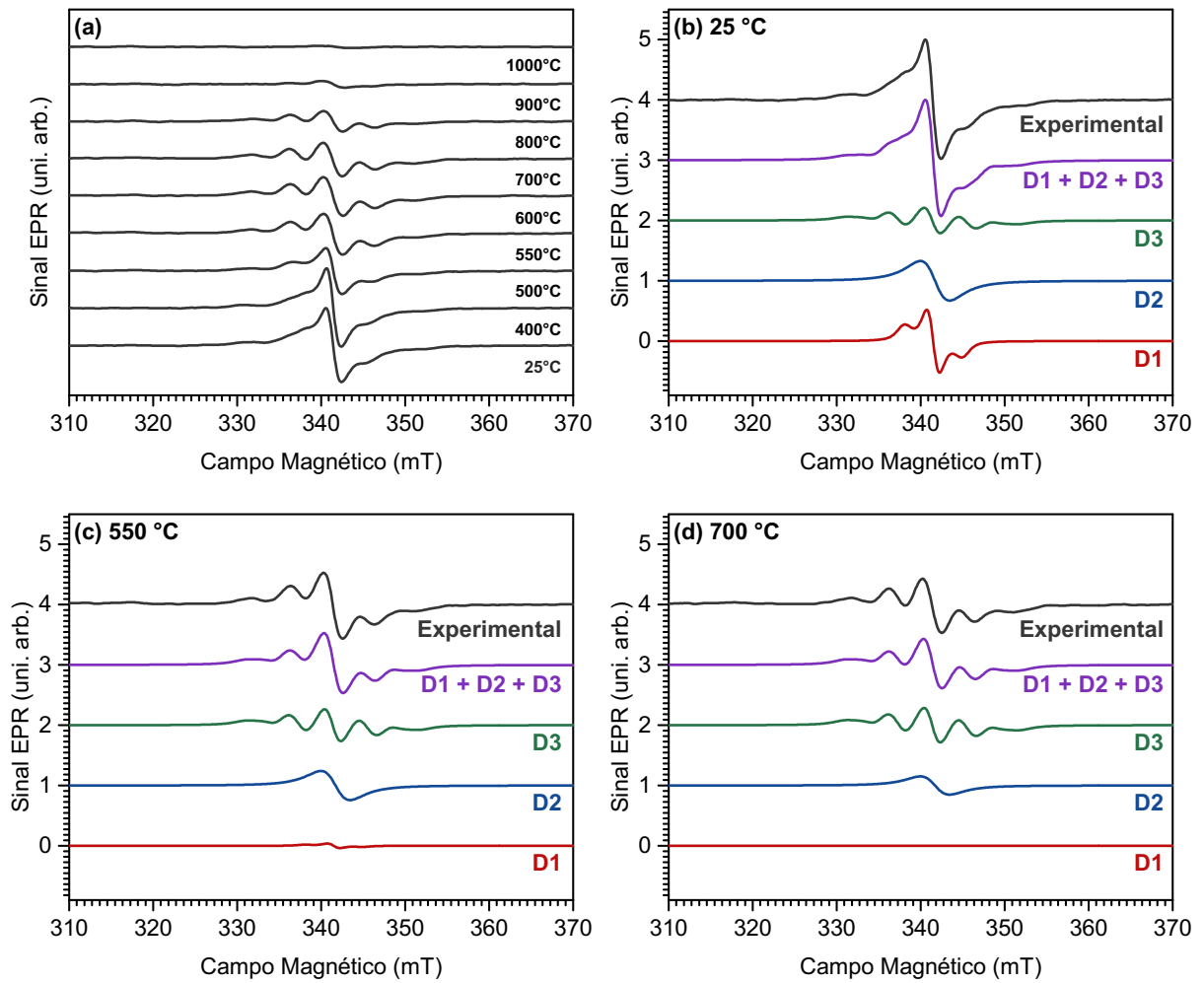


Figura 4.18: (a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra **Y** em função da temperatura de tratamento térmico. Simulações de espectros de pó são apresentadas em (b) após a irradiação com nêutrons, isto é, expondo a amostra apenas à temperatura ambiente, (c) após tratamento térmico em 550 °C e (d) após tratamento em 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro simulado para o sinal D1, as linhas azuis o espectro simulado do sinal D2 e em verde a simulação para o sinal D3. A soma dos sinais simulados para D1, D2 e D3 é representada pelas linhas roxas e os dados experimentais pelas linhas pretas.

Antes dos tratamentos térmicos, o espectro 25 °C da Figura 4.18.(a), o espectro de EPR da amostra **Y** é composto por uma linha larga centrada em torno de 340 mT. Esta forma de linha permanece praticamente inalterada com tratamentos térmicos em até 400 °C. Acima desta temperatura, linhas melhor resolvidas passam a formar o espectro de EPR,

sendo que entre 550 °C e 800 °C observa-se uma estrutura composta por cinco linhas. Portanto, a ideia inicial de descrever estes espectros utilizando apenas os defeitos D1 e D2 não será suficiente, uma vez que nenhum deles possui a estrutura necessária para produzir um espectro de ressonância composto por cinco linhas.

Este novo sinal, designado como D3 na Figura 4.18, domina o espectro de EPR quando a amostra é tratada termicamente entre 550 °C e 900 °C, acima desta temperatura a intensidade de todo sinal de EPR da amostra **Y** é nula. As cinco linhas do sinal D3 não possuem mesma intensidade; ela aumenta gradativamente da primeira linha até a linha central e decresce novamente até a ultima linha. Esta variação na intensidade obedece uma relação aproximadamente de 1:2:3:2:1, isto é, a linha central é três vezes mais intensa que a primeira e quinta linhas, enquanto as linhas intermediárias possuem o dobro da intensidade das linhas das extremidades.

Uma forma de descrever cinco linhas em um espectro de EPR, cujas intensidades estão amarradas por uma relação bem definida, é através de uma interação superhiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ e o spin nuclear $I = 1$ de dois núcleos magneticamente equivalentes com 100% de abundância. Assim como proposto para o defeito D1, estes núcleos de spin $I = 1$ provavelmente estão relacionados com isótopos de ^{14}N .

Os espectros de EPR da amostra **Y** para todas as temperaturas de tratamento térmico foram simulados considerando os três defeitos D1, D2 e D3. Nas Figuras 4.18.(b), 4.18.(c) e 4.18.(d), estão representando os resultados das simulações para as temperaturas de 25 °C (antes dos tratamentos térmicos), 550 °C e 700 °C, respectivamente. Para o defeito D3, o seguinte Hamiltoniano de spin contendo as interações Zeeman eletrônico, Zeeman nuclear e superhiperfina foi considerado:

$$\mathcal{H}_{D3} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^2 \left(\vec{S}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I}_i - \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I}_i \right) \quad (4.3)$$

onde o sub-índice i indica cada núcleo equivalente de ^{14}N . Os parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos para os defeitos D1, D2 e D3 estão indicados na Tabela 4.4. Em todos os casos um fator-g isotrópico $g \approx 2$ foi empregado.

Tabela 4.4: Componentes do tensor hiperfino e da largura de linha para os sinais D1, D2 e D3 simulados para a amostra **Y** para todas as temperaturas de tratamento térmico.

Sinal	$A_{\perp}$ (MHz)	$A_{\parallel}$ (MHz)	Largura de linha	
			Gaussiana (mT)	Lorentziana (mT)
D1	5,3	95,4	1,10(4)	1,54(5)
D2	-	-	0,886(1)	5,73(4)
D3	98(4)	145(6)	0,8(3)	3,3(3)

Logo após a irradiação com nêutrons (Figura 4.18.(b)), os sinais D1, D2 e D3 estão presentes e correspondem a aproximadamente 25%, 40% e 35% da intensidade total do

espectro de EPR. A intensidade do sinal D1 é estável até aproximadamente 450 °C, acima desta temperatura sua intensidade diminui até 550 °C, quando é praticamente nula (Figura 4.18.(c)). Acima de 600 °C, ao contrário do observado na amostra **X**, o sinal D1 permanece ausente e o sinal D3 torna-se dominante. Durante todos os tratamentos térmicos, o sinal D2 não apresentou modificações significativas em sua forma de linha e intensidade, desaparecendo junto com todo o sinal de EPR da amostra com tratamentos térmicos no entorno de 900 °C. Novamente, outro comportamento contrastante ao observado para a amostra **X**.

Apesar da presença do sinal D3 na amostra **Y**, os sinais D1 e D2 apresentam comportamento similar ao observado na amostra **X** sob tratamentos térmicos em temperaturas inferiores à 550 °C; o sinal D1 perde intensidade e desaparece em 550 °C e o sinal D2 aparenta total estabilidade dentro desta faixa de temperatura, como pode ser observando comparando seu espectro simulado nas Figuras 4.18.(b) e 4.18.(c). Destaca-se também que os parâmetros do Hamiltoniano de spin do sinal D1 obtidos na amostra em pó **Y** são muito semelhantes aos obtidos para a amostra **X**: uma componente hiperfina de alta intensidade (maior que 90 MHz), seguida de duas componentes de menor intensidade. Além disso, as larguras de linha são comparáveis. Isto indica que o mesmo defeito pontual que gera o sinal D1 na amostra **X** é produzido na amostra **Y**, dando a ele um caráter intrínseco.

Se o sinal D2 também for originado do mesmo defeito nas amostras **X** e **Y**, a diferença observada nas amostras pode estar associada à presença do sinal D3. Para a amostra **X** foi observado que o reaparecimento do sinal D1 acompanha um alargamento intenso da forma de linha do sinal D2 após tratamentos térmicos em temperaturas superiores à 550 °C. Este fenômeno pode ser indicativo de que os defeitos D1 e D2 trocam cargas durante os tratamentos térmicos acima de 550 °C. Por outro lado, a presença do sinal D3 na amostra **Y** pode causar algum deslocamento do nível de Fermi, prevenindo que os defeitos D1 e D2 troquem cargas, consequentemente resultando na ausência do sinal D1 após o tratamento térmico em 550 °C e na estabilidade observada para o sinal D2, que para a amostra **Y**, apenas perde intensidade gradativamente com os tratamentos térmicos.

Amostra Z

Conhecidos os sinais D1, D2 e D3 produzidos nas amostras **X** e **Y**, basta repetir o procedimento feito nas duas amostras anteriores para descrever como o espectro de EPR da amostra **Z** é formado e qual a estabilidade térmica de seus constituintes: medidas de EPR em função da temperatura de tratamento térmico, acompanhadas de simulações espectrais destes três sinais. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 4.19.

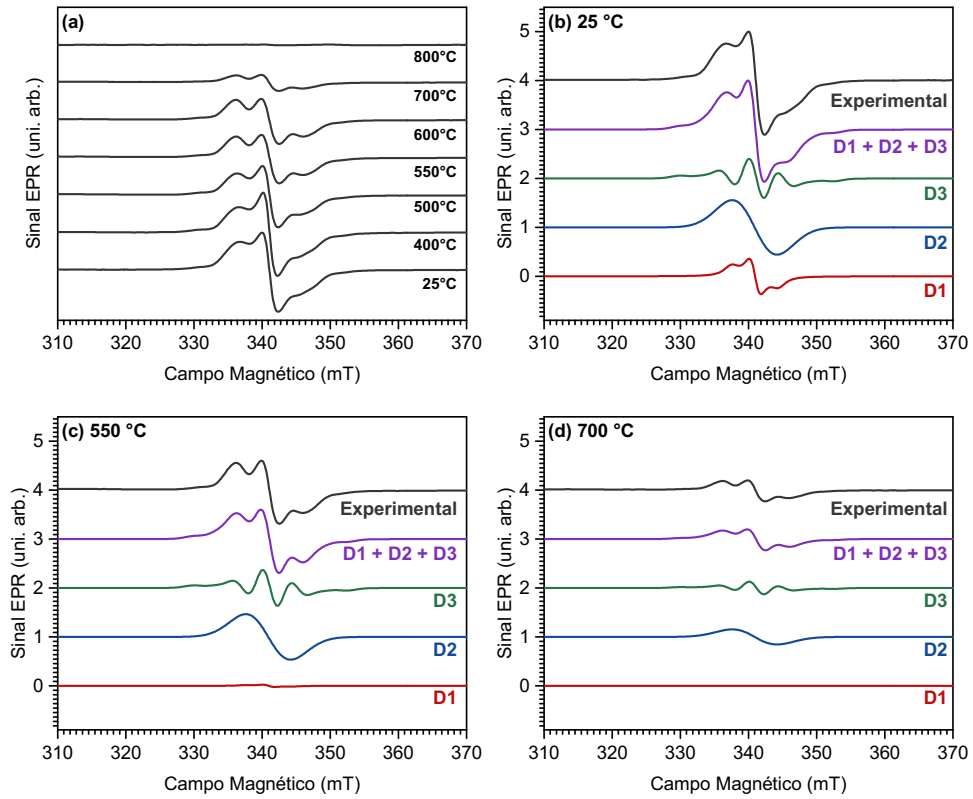


Figura 4.19: (a) Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente para a amostra **Z** em função da temperatura de tratamento térmico. Simulações de espectros de pó são apresentadas em (b) após a irradiação com nêutrons, isto é, expondo a amostra apenas à temperatura ambiente, (c) após tratamento térmico em 550 °C e (d) após tratamento em 700 °C. As linhas vermelhas representam o espectro simulado para o sinal D1, as linhas azuis o espectro simulado do sinal D2 e em verde a simulação para o sinal D3. A soma dos sinais simulados para D1, D2 e D3 é representada pelas linhas roxas e os dados experimentais pelas linhas pretas. O tempo de irradiação com nêutrons empregado foi de 16 horas.

Ao contrário do espectro da amostra **Y** (Figura 4.18.(a)), a amostra **Z** apresenta espectros de ressonância mais largos para todas as temperaturas de tratamento térmico (Figura 4.19.(a)). A única variação apreciável em sua forma de linha ocorre no entorno de 550 °C (temperatura já conhecida como crítica para o sinal D1), onde uma pequena modificação na sua forma de linha ocorre e os dois picos pronunciados entre 335 mT e 340 mT, ficam aproximadamente na mesma altura, seguindo esse padrão até todo o sinal de EPR ser eliminado com o tratamento térmico em 800 °C.

Os ajustes dos espectros obtidos em todas as temperaturas de tratamento térmico indicam que os sinais D1, D2 e D3 também estão presentes na amostra **Z** e os parâmetros dos Hamiltonianos de spin obtidos (Tabela 4.5) são basicamente os mesmos das amostras **X** e **Y**. Os resultados obtidos para os tratamentos térmicos em temperatura ambiente, 550 °C e 700 °C estão ilustrados nas Figuras 4.19.(b), 4.19.(c) e 4.19.(d), respectivamente.

Tabela 4.5: Componentes do tensor hiperfino e da largura de linha para os sinais D1, D2 e D3 simulados para a amostra **Z** para todas as temperaturas de tratamento térmico. Em todos os casos um fator- g isotrópico $g \approx 2$ foi utilizado.

Sinal	$A_{\perp}$ (MHz)	$A_{\parallel}$ (MHz)	Largura de linha	
			Gaussiana (mT)	Lorentziana (mT)
D1	5,3	95,4	0,757	2,367
D2	-	-	7,686	0,153
D3	90	158	2,742	0,609

Pela equivalência dos parâmetros do Hamiltoniano de spin dos defeitos D1, D2 e D3 obtidos para as amostras **Y** e **Z**, conclui-se que os defeitos produzidos nas amostras são idênticos. Entretanto, os espectros de EPR da amostra **Z** são mais largos do que os da amostra **Y**. Isto pode ser uma consequência devido a tensões na rede cristalina ou a menor cristalinidade da amostra **Z**. Imagens de microscopia eletrônica (Figura 4.1) já ilustraram o caráter muito mais pulverizado da amostra **Z**, o que influencia diretamente nas medidas de EPR. Apesar desta diferença na largura de linha, em linhas gerais a estabilidade térmica dos defeitos D1, D2 e D3 na amostra **Z** não se altera: o sinal D1 desaparece em 550 °C e não é mais recuperado, enquanto D2 e D3 apresentam grande estabilidade térmica, com ambos os sinais desaparecendo apenas em altas temperaturas ($T > 800$ °C).

4.3 Discussão e interpretação dos resultados

Com a caracterização dos espectros de EPR dos três grupos de amostras estudadas neste trabalho, fica estabelecido que a irradiação de nêutrons produz um centro de cor com spin $S = 1$ e o defeito D1 nos três tipos de amostras de h-BN estudadas neste trabalho. Um terceiro sinal, D2, também está presente em todas as amostras, porém sua estrutura de linha única torna difícil elaborar algo detalhado sobre sua estrutura microscópica. Um último defeito, D3, observado apenas em amostras pulverizadas e supostamente sensível à presença do defeito D2, abre caminho para considerar que impurezas no material também podem ser afetadas pelo processo de irradiação.

O próximo passo é propor um modelo estrutural para todos os defeitos caracterizados, baseado nos Hamiltonianos de spin construídos e nas estabilidades térmicas verificadas.

4.3.1 Modelo estrutural do centro de cor

Existem diversos trabalhos teóricos que calculam a estrutura eletrônica de defeitos pontuais em h-BN cujo estado fundamental apresenta spin eletrônico elevado ($S \geq 1$) [75, 76, 78] ou com estados de carga estáveis apresentem esta configuração de spin eletrônico [35, 74–76, 78]. Entretanto, antes da produção e identificação do centro de cor com $S = 1$ em

h-BN irradiado com nêutrons, não havia evidência experimental da existência de centros com spin eletrônico elevado neste material.

O espectro de EPR do centro de cor é bem descrito admitindo-se um estado de spin $S = 1$ com $D = 3,5$ GHz e $g \approx 2$, conforme discutido na Subseção 4.2.2. Pelos parâmetros obtidos para o Hamiltoniano de spin, propõe-se que este estado de spin surge devido à uma vacância produzida no material através do processo de irradiação, descartando-se a associação deste centro com impurezas e/ou outros defeitos com elevada anisotropia no fator- g .

Dois tipos de vacâncias simples podem ser produzidas em h-BN; a vacância de nitrogênio (V_N) e a vacância de boro (V_B), ambas ilustradas na Figura 4.20.

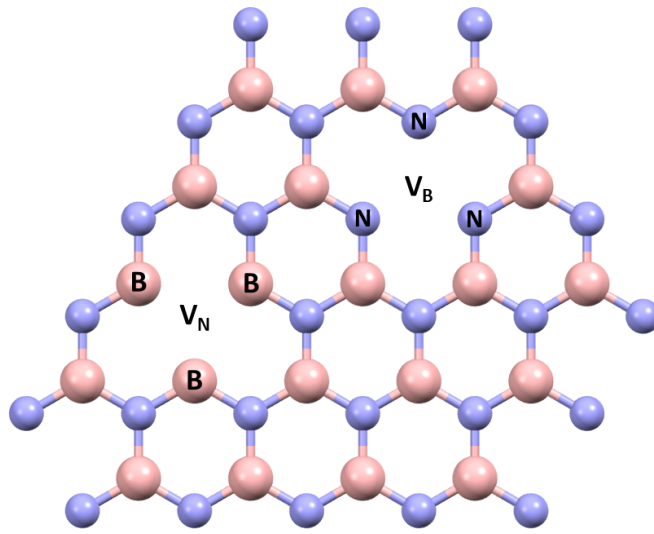


Figura 4.20: Representação da estrutura das vacâncias de boro V_B e de nitrogênio V_N em h-BN.

Pelo exposto na Figura 4.20 fica claro que uma forma de diferenciar uma vacância da outra é analisar os núcleos atômicos que delimitam a sua vizinhança; a vacância de nitrogênio é cercada por três átomos de boro e o inverso ocorre para a vacância de boro. Em experimentos de EPR, esta primeira vizinhança das vacâncias pode resultar em interações superhiperfinas e como todos os isótopos com spin nuclear do boro e nitrogênio possuem valores diferentes para o spin nuclear I^4 , a caracterização destas interações são a chave para identificar a vacância. De fato, é através da caracterização da interação superhiperfina entre três núcleos equivalentes de ^{11}B , que classifica-se os defeitos TBC como vacâncias de nitrogênio ou impurezas de carbono [44].

Como o espectro de EPR de pó do centro de cor estudado neste trabalho (Figura 4.11) não possui resolução das linhas superhiperfinas para associá-lo precisamente a um tipo de vacância, a primeira proposta para a estrutura do centro de cor seria a de uma vacância de nitrogênio ocupada com dois elétrons, formando o estado de spin $S = 1$. A escolha desta vacância se deu pelo fato dela já ser conhecida em h-BN [40, 44] e de ser produzida

⁴Isótopos do boro: ^{10}B com $I = 3$ e 19,9% de abundância e ^{11}B com $I = 3/2$ e 80,1% de abundância. Isótopo do nitrogênio: ^{14}N com $I = 1$ e 99,6% de abundância.

com irradiação de elétrons que, assim como a irradiação de nêutrons, é uma técnica de irradiação com partículas de alta energia.

Esta caracterização do centro de cor com $S = 1$ produzido em h-BN pulverizado, definindo seus parâmetros do Hamiltoniano de spin (Tabela 4.1) e sua estabilidade térmica (Figura 4.9), foram os temas de estudo apresentados no primeiro trabalho publicado durante o desenvolvimento desta Tese de Doutorado [79]. Recentemente, motivado por este estudo do centro de cor com de spin eletrônico $S = 1$, foi identificado que este defeito é formado por uma vacância de boro negativamente carregada (V_B^-) através de experimentos de EPR e de detecção ótica de ressonância magnética (ODMR, *optically detected magnetic resonance*) [70] em amostras monocristalinas de h-BN irradiado com nêutrons. As amostras monocristalinas estudadas em [70] são do mesmo lote do qual veio a amostra monocristalina **X**. A caracterização do centro de cor feita em [70] obtêm basicamente o mesmo Hamiltoniano de spin que o apresentado neste trabalho (Tabela 4.1) com o tensor **D** orientado conforme a discussão feita para a Figura 4.12.

A identificação da vacância de boro foi possível graças ao caráter monocristalino das amostras de h-BN irradiadas com nêutrons utilizadas no trabalho descrito na referência [70]. Desta forma, as linhas superhiperfinas que surgem da interação do spin eletrônico $S = 1$ com os três núcleos de nitrogênio que circundam a vacância de boro apareceram bem resolvidas no espectro de EPR do centro de cor, permitindo a análise e simulação do espectro de ressonância associado a estas linhas, conforme ilustrado na Figura 4.21.

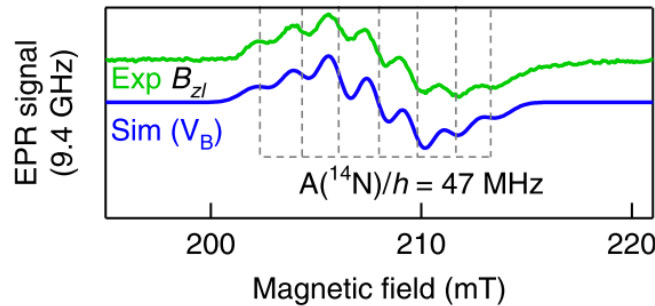


Figura 4.21: Espectro de EPR para $\vec{B} \parallel \hat{c}$ no entorno de uma linha de ressonância da vacância de boro evidenciando as sete linhas superhiperfinas associadas com os núcleos de nitrogênio da vizinhança. A constante de interação hiperfina é estimada em 47 MHz. Em verde é apresentando o espectro experimental e em azul o espectro simulado da vacância de boro. Figura extraída da referência [70].

Durante as medidas de caracterização ótica das amostras (Subseção 4.1.2), discutiu-se a associação entre a banda de absorção ótica no visível (Figura 4.4) e o defeito pontual de spin $S = 1$, classificando-o como o centro de cor produzido em h-BN após ser irradiado com nêutrons. Com a identificação deste defeito de $S = 1$ sendo uma vacância de boro (V_B^-) [70], também confirmou-se sua absorção ótica na faixa do visível. Os experimentos de EPR apresentados em [70] foram feitos sob duas condições de iluminação: (i) com as amostras no escuro (que é a mesma condição aplicada nos experimentos desta Tese) e (ii) sob iluminação de um laser contínuo com comprimento de onda de 532 nm. Como apontado

na Figura 4.22, as transições de spin do defeito V_B^- são óticamente ativas, apresentando ganho de intensidade considerável quando óticamente excitadas.

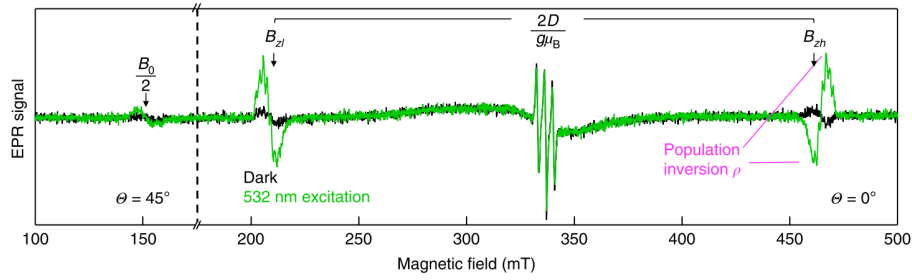


Figura 4.22: Espectros de EPR de uma amostra monocristalina de h-BN irradiada com nêutrons medidos na temperatura de 5 K. Em preto é apresentado o espectro de ressonância sem iluminar a amostra e em verde o espectro da mesma amostra, porém sob iluminação de um laser com comprimento de onda de 532 nm. O defeito V_B^- é sensível à iluminação, enquanto as três linhas no entorno de 340 mT (sinal D1 nas amostras desta Tese de Doutorado) não são influenciadas pela iluminação. Figura extraída da referência [70].

A mesma configuração dos experimentos de EPR sob iluminação da referência [70] foi implementada neste trabalho, porém o sinal de EPR do defeito V_B^- não foi observado na amostra **X**. Possíveis razões para isso podem englobar diferente sensibilidade do espectrômetro de EPR usado e ajustes de parâmetros dos experimentos, tais como, potência de micro-ondas e do laser incidente, amplitude de modulação do campo magnético e polarização do laser. Novos experimentos são requeridos para encontrar a melhor combinação destes parâmetros para observar claramente o espectro de ressonância do defeito V_B^- na amostra **X**.

Tendo em mente as interações superhiperfinas existentes para o defeito V_B^- , seu espectro de EPR de pó foi simulado considerando estas interações e adotando a constante de interação hiperfina igual a $a = 47$ MHz, valor observado em [70], com uma largura de linha Gaussiana arbitrária de 1 mT. O resultado da simulação (Figura 4.23) é comparado com a simulação apresentada em Figura 4.11 e replicada na figura abaixo. Nota-se que os espectros de EPR apresentam as mesmas características, isto é, são observadas as duas transições permitidas acompanhadas da transição proibida em baixo campo. As formas de linha também são equivalentes, indicando que os dados obtidos para o defeito V_B^- em [70] também reproduzem os dados experimentais para este defeito obtidos neste trabalho. A interação superhiperfina com o spin nuclear dos três núcleos de boro não aparece resolvida nos espectros de EPR experimentais das amostras **Y** e **Z**, como consequência destas amostras estarem em pó, o que favorece a sobreposição das linhas superhiperfinas, alargando a forma de linha final do espectro de EPR. Possíveis anisotropias no tensor hiperfino da interação entre o spin eletrônico $S = 1$ com o spin de cada núcleo de boro, também pode ser mais uma fonte de alargamento do espectro de EPR. Dado que a vacância de boro está contida numa matriz cristalina com simetria hexagonal, é razoável esperar que o tensor hiperfino associado à constante de interação $a = 47$ MHz tenha uma simetria axial.

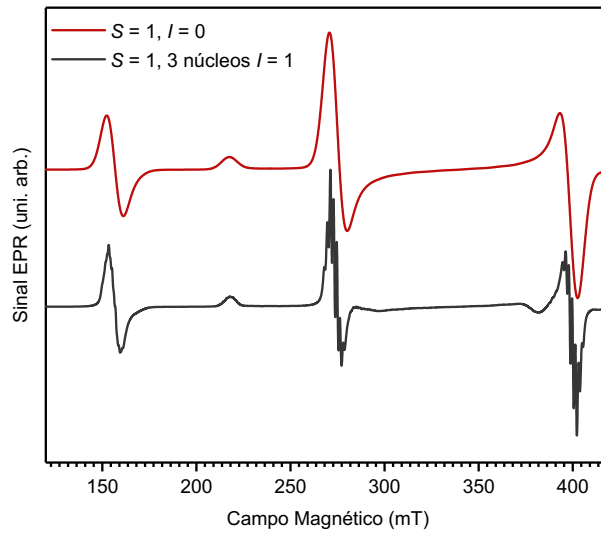


Figura 4.23: Comparação de espectros de EPR de pó simulados para um centro de spin $S = 1$ ($g = 2$, $D = 3.5$ GHz) sem considerar a interação superhiperfina, isto é, tomando $I = 0$ (linha vermelha) e com três núcleos com spin nuclear $I = 1$ envolvidos na simulação (linha preta). A constante de interação hiperfina utilizada foi de 47 MHz.

De acordo com trabalhos teóricos [74, 76, 80], os níveis de defeito da vacância de boro neutra surgem devido às ligações pendentes no plano e os orbitais p_z fora do plano dos três átomos de nitrogênio que a cercam. Estas ligações pendentes (*dangling bonds*) ocorrem devido à ausência do átomo de boro e contribuem com três elétrons para o preenchimento dos níveis de energia da vacância, enquanto os orbitais p_z contribuem com mais seis elétrons, totalizando a distribuição de nove elétrons nos níveis da vacância. Calcula-se que o defeito apresenta três estados aceitadores estáveis, tal que no estado fundamental o defeito apresente $S = 3/2$ devido à três buracos desemparelhados distribuídos nos níveis de energia da vacância mais próximos da banda de condução [74]. Para o estado negativamente carregado 1-, um elétron ocupa o estado de um dos buracos, resultando no estado de spin $S = 1$ observado nas medidas de EPR e preenchendo os níveis de energia da vacância com dez elétrons, conforme representado na Figura 4.24.

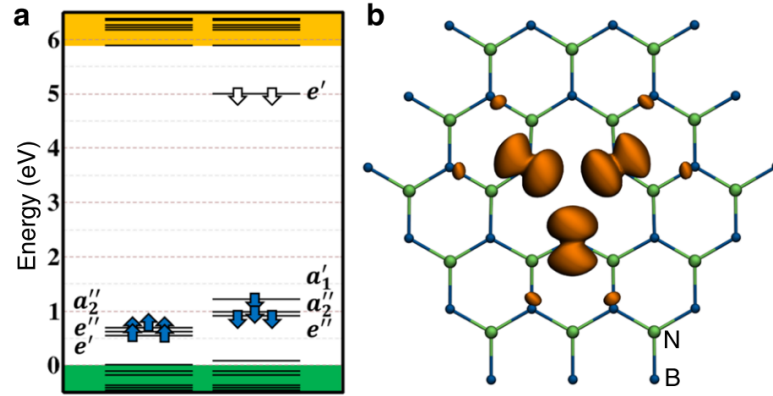


Figura 4.24: (a) Estrutura eletrônica da vacância de boro negativamente carregada V_B^- . Os dois buracos no nível e' formam o estado de spin $S = 1$. Os estados de energia e' , e'' , a'_1 e a'_2 são combinações lineares de orbitais moleculares. O estado a'_1 no canal de spin-up encontra-se no topo da banda de valência. As setas azuis representam os elétrons com spin *up* ou *down* distribuídos nos níveis, enquanto as setas brancas representam os buracos. (b) Densidade de spins desemparelhados localizada majoritariamente sob os núcleos de nitrogênio da primeira vizinhança da vacância. Figura extraída da referência [80].

Os cálculos de primeiros princípios para o defeito V_B^- também estão de acordo com a observação experimental da interação superhiperfina entre os três núcleos de nitrogênio e o spin eletrônico da vacância [70]. A localização majoritária da densidade de spin desemparelhada do estado $S = 1$ sob os núcleos de nitrogênio da primeira vizinhança da vacância (Figura 4.24.b) é suficiente para explicar os dados experimentais, uma vez que nessa configuração é possível existir a interação entre os spins nucleares e eletrônicos do defeito. Parâmetros do Hamiltoniano de spin também foram calculados e os resultados apontam para uma divisão em campo nulo dos níveis de spin igual à 3,467 GHz e uma constante de interação superhiperfina igual à 47,2 MHz [80], resultados teóricos surpreendentemente próximos dos obtidos neste trabalho ($D \approx 3,5$ GHz) e na referência [70] ($D \approx 3,5$ GHz e $a = 47$ MHz).

Sobre a estabilidade térmica dos defeitos V_B^- (Figura 4.9) e D1 (Figura 4.16), é possível propor que para tratamentos térmicos na faixa entre 550 °C e 600 °C ocorra troca de cargas entre estes defeitos, uma vez que o sinal de EPR de ambos os defeitos é perdido nestas condições. Admitindo-se que a troca de carga entre os defeitos de fato ocorra, é de se questionar a razão de não ser observado os estados de spin $S = 3/2$ ou $S = 1/2$ da vacância de boro quando esta passa do estado de carga 1- para os estados 0 ou 2-, respectivamente [74].

Como o sinal de EPR da vacância de boro não é recuperado com radiação ionizante, especula-se que o defeito tenha sido destruído pela reincorporação de boro intersticial ou de impurezas no sítio vago da rede ou por um processo de difusão térmica da vacância até atingir a superfície da amostra ou algum contorno de grão, sendo eliminada. Dado que vacâncias em nitreto de boro possuem baixa mobilidade térmica [74, 81] e que irradiação com nêutrons produz pares de Frenkel do tipo vacância e interstício de boro, a hipótese mais provável para o aniquilamento do defeito V_B^- ocorre pela recombinação do boro

intersticial⁵ no local da vacância.

Desta forma, para atender a condição de reincorporação do boro intersticial com a perda do sinal de EPR do defeito D1, propõem-se que a vacância de boro carregada V_B^- doe o elétron extra para o defeito D1. Com a vacância neutra, o boro intersticial reocupa sua posição original na rede cristalina. Possivelmente a posição do nível de Fermi após a troca de cargas, prejudica a estabilidade do estado de carga neutro da vacância de boro, favorecendo a recombinação do boro intersticial. A favor da hipótese de recombinação do boro intersticial com uma vacância de boro, também há o fato de que para defeitos intersticiais em h-BN, em particular o boro intersticial para este caso, há a previsão de que possuam alta mobilidade térmica, inclusive com a migração podendo iniciar em temperaturas abaixo da ambiente para determinados estados de carga [74].

4.3.2 Identificação do defeito pontual D1

Pelos ajustes das posições das linhas de ressonância das medidas de dependência angular de EPR (Figura 4.14) e da forma linha (Figura 4.16), fica estabelecido que o sinal D1 surge devido à interação hiperfina entre o spin de um núcleo de ^{14}N e um spin eletrônico $S = 1/2$, cuja direção principal está alinhada à direção do eixo cristalográfico $\hat{c}$.

Baseado em trabalhos teóricos [74–76, 82], três defeitos pontuais podem ser usados para explicar os dados experimentais de EPR observados:

- i. Um nitrogênio intersticial N_i localizado entre as camadas de h-BN;
- ii. Um anti-sítio de nitrogênio N_B (um átomo de nitrogênio ocupando um sítio de boro);
- iii. Um anti-sítio de nitrogênio N_B adjacente à uma vacância de nitrogênio V_N formando o defeito complexado $V_N N_B$.

A primeira opção, o interstício N_i , é o mais improvável de ser responsável pelo sinal D1. Previsões teóricas apontam que defeitos intersticiais em h-BN são eliminados com tratamentos térmicos em temperaturas abaixo de 200 °C [74]. No caso específico do interstício de nitrogênio, a previsão de aniquilação do defeito ocorre abaixo de 90 °C para qualquer estado de carga previsto para ele [74], o que está em claro desacordo com o observado experimentalmente, onde o defeito D1 resiste a tratamentos térmicos de até 550 °C.

Para o anti-sítio N_B são previstos dois estados estáveis de carga; o neutro (0) e o positivo (1+) apresentando spin $S = 0$ e $S = 1/2$, respectivamente [74]. Portanto, para associá-lo ao sinal D1 é necessário que este defeito doe um elétron para um defeito aceitador e com isso estabeleça o estado paramagnético com spin $S = 1/2$. Este defeito aceitador pode ser a vacância de boro negativamente carregada (V_B^- , $S = 1$) identificada como o centro de cor em h-BN irradiado com nêutrons, uma vez que ambos os defeitos perdem o estado

⁵Produzido quando um nêutron rápido desloca um boro da rede cristalina para uma posição intersticial.

paramagnético com tratamentos térmicos na região de temperatura entre 550 °C e 600 °C. Porém, não há mais informações adicionais em trabalhos teóricos sobre a estabilidade térmica do anti-sítio de nitrogênio e nem uma estimativa da intensidade da interação hiperfina entre seu spin $S = 1/2$ e o núcleo de nitrogênio para reforçar essa associação entre os defeitos N_B e D1.

Resta analisar a terceira alternativa, o defeito complexado $V_N N_B$, e verificar se ele atende os pré-requisitos necessários para associá-lo ao sinal D1.

O centro $V_N N_B$

O defeito mais provável para ser associado ao sinal de EPR D1 observado em todas as amostras de h-BN é o anti-sítio de nitrogênio ao lado de uma vacância de nitrogênio ($V_N N_B$). Há uma extensa base teórica sobre as propriedades estruturais e eletrônicas deste defeito que o tornam uma boa escolha para explicar os dados experimentais observados.

Este defeito apresenta spin $S = 1/2$ no estado neutro de carga e a densidade de spin desemparelhada concentra-se majoritariamente no orbital p_z , paralelo ao eixo $\hat{c}$, do anti-sítio de nitrogênio N_B [75, 76, 82]. Para esta configuração é esperado que o spin eletrônico $S = 1/2$ e o spin nuclear $I = 1$ do átomo de nitrogênio estabeleçam uma interação hiperfina axial, cuja componente principal A_{zz} seja paralela à direção do orbital p_z e, conseqüentemente, paralela também ao eixo cristalográfico $\hat{c}$, conforme ilustrado na Figura 4.25.

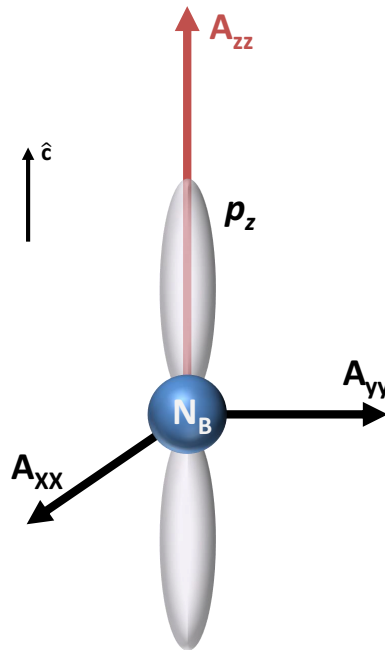


Figura 4.25: Ilustração de como o orbital p_z e a componente principal A_{zz} do tensor hiperfino se alinham em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ e sobre o anti-sítio N_B do defeito complexado $V_N N_B$.

As componentes do tensor hiperfino do sinal D1 obtido nas amostras **Y** e **Z** valem $A_{\parallel} = 95,4$ MHz e $A_{\perp} = 5,3$ MHz e para a amostra **X** a componente principal - paralela ao eixo $\hat{c}$ - vale $A_{zz} = 94,3$ MHz (o valor médio das componentes no plano da amostra

A_{xx} e A_{yy} pode ser estimado em 12 MHz). Essa redução significativa na intensidade da interação para orientações perpendiculares ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ é condizente com a simetria e orientação do orbital p_z previstos para o defeito $V_N N_B$. O nó do orbital p_z está localizado no anti-sítio de nitrogênio, de tal forma que a probabilidade de se localizar a densidade de spin desemparelhado no plano das camadas de h-BN é muito menor do que a probabilidade de encontra-la distribuída ao longo da direção $\hat{c}$. Uma vez a parte isotrópica da interação hiperfina é diretamente proporcional à probabilidade de localização dos spins em uma dada região do espaço, é natural que a componente paralela ao eixo $\hat{c}$, $A_{||}$ e A_{zz} citadas acima, seja a de maior intensidade.

Em favor da hipótese de que o defeito $V_N N_B$ é o responsável pelo sinal de EPR D1, soma-se que a parte isotrópica da interação hiperfina para este defeito foi calculada teoricamente sendo igual a $a = 66$ MHz [75]. Para as amostras em pó **Y** e **Z**, dada a simetria axial do tensor hiperfino (Tabelas 4.4 e 4.5) e a relação $a = (2A_{\perp} + A_{||})/3$, encontra-se $a = 35,3$ MHz. Para a amostra **X**, dada a incerteza nos valores de A_{xx} e A_{yy} , pode-se estimar que $a = 39,2$ MHz, uma vez que $a = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$. O valor previsto teoricamente para a é da mesma ordem de grandeza do obtido experimentalmente, reforçando que a associação do defeito D1 com o defeito $V_N N_B$ é razoável.

Defeitos do tipo vacância em h-BN são conhecidos por apresentarem baixa mobilidade térmica [40, 45, 74, 81, 83] então, apesar de não existir trabalhos que tratem especificamente sobre a estabilidade térmica do defeito $V_N N_B$, dada a existência de uma vacância de nitrogênio em sua estrutura, é razoável supor que ele seja ao menos mais estável sob tratamentos térmicos do que defeitos intersticiais, que é uma condição necessária para associá-lo ao sinal D1. Trabalhos experimentais que associam a emissão de fótons únicos em 1,95 eV ao defeito $V_N N_B$ [84, 85], reportam que as amostras foram submetidas aos tratamentos térmicos em 850 °C sem perder a banda de luminescência associada ao defeito.

Os estados de carga e spin eletrônico previstos para o defeito $V_N N_B$ permitem que ocorra a provável troca de cargas entre o centro de cor V_B^- e este defeito, de tal forma que após os tratamentos térmicos entre 550 °C e 600 °C, ambos os defeitos percam seu sinal de EPR. Os estados de carga e spin eletrônico calculados para o defeito $V_N N_B$ estão resumidos na Tabela 4.6, juntamente com as referências consultadas. Sabendo que o estado $S = 1$ do centro de cor é formado com a vacância de boro carregada com um elétron, basta este elétron ser doado para outro defeito para este estado de spin ser eliminado. O defeito $V_N N_B$ pode receber este elétron e também perder seu sinal de EPR como observado para as três amostras de h-BN, já que o estado aceitador 1- é estável e faz com que o defeito perca seu estado paramagnético.

Tabela 4.6: Estados de carga e spin eletrônico estudados para o defeito $V_N N_B$.

Carga	Spin eletrônico	Referência
1-	0	[82]
0	1/2	[75, 76, 82, 86]
1+	0	[82]
2+	1/2	[82]

4.3.3 Proposta para o defeito D3

Os espectros de EPR da amostra **Y** após tratamento térmico em temperaturas superiores à 550 °C foram fundamentais para a conclusão de que o sinal D3 está associado à uma interação hiperfina entre dois núcleos de nitrogênio e um spin eletrônico $S = 1/2$. Portanto, essa é a primeira condição que um defeito pontual a ser associado a este sinal deve atender: ter o estado de spin eletrônico $S = 1/2$ estável e com a densidade de spin desemparelhado majoritariamente localizada sobre dois núcleos de nitrogênio. Para ambas as amostras **Y** e **Z** o valor médio da constante isotrópica da interação hiperfina é $a = (112 \pm 2)$ MHz, ou seja, basicamente a mesma para as duas amostras, indicando que o mesmo defeito pontual foi produzido nelas. A ausência do sinal D3 na amostra **X**, também evidencia o caráter extrínseco do seu defeito pontual. Medidas de fotoluminescência das amostras **X** e **Z** (Figura 4.5) já indicavam a provável existência de impurezas na amostra **Z** não observadas na amostra **X**.

A estabilidade térmica do sinal D3 também dá pistas de como deve ser a estrutura de seu defeito pontual. Seu sinal de EPR permanece detectável após tratamento térmico em 850 °C, de tal forma que defeitos intersticiais são imediatamente descartados como possíveis candidatos [74]. Como discutido para o defeito $V_N N_B$, defeitos do tipo vacância são boas escolhas como responsáveis pelo sinal D3 por ser previsto que tais defeitos possuem boa estabilidade térmica. Logo, é necessário verificar na literatura quais defeitos associados à vacâncias e átomos de nitrogênio são previstos para o h-BN.

Dois defeitos atendem inicialmente as condições citadas acima: (i) o defeito $V_B O_N$ formado por uma vacância de boro ao lado de uma impureza de oxigênio ocupando um sítio de nitrogênio e (ii) o defeito $C_N V_B$, gerado quando uma impureza de carbono em um sítio de nitrogênio forma um complexo com uma vacância de boro. Ambos os defeitos possuem spin eletrônico $S = 1$ no estado neutro de carga [74, 75, 78], tal que um segundo defeito deve atuar como um aceitador ou doador para que eles atinjam o estado paramagnético $S = 1/2$. Possivelmente este papel de aceitador/doador é desempenhado pelo defeito D2.

Pesa a favor da associação entre o defeito $C_N V_B$ com o sinal D3 o fato de que impurezas de carbono são comumente encontradas em h-BN. Contribui também em favor deste defeito, os estudos mais detalhados sobre sua estrutura eletrônica [75, 78] do que o encontrado sobre o defeito $V_B O_N$ [74]. Impurezas de carbono podem ser inseridas no h-BN durante seu processo de crescimento, por exemplo, através de precursores orgânicos utilizados

para crescimento através de deposição química de vapor [87]. O fabricante da amostra **Y** informa que os flocos de h-BN comercializados possuem de 2000 a 10000 defeitos por floco, entretanto não especifica quais são estes defeitos. Diversos trabalhos na literatura identificam a presença de impurezas de carbono em amostras de h-BN [39, 40, 44, 71–73], estabelecendo um consenso de que esta é uma impureza comum de ser encontrada no material. Destaca-se que em amostras pirolíticas a concentração de átomos de carbono reportada varia entre 50 e 250 ppm [71], mais do que suficiente para ser detectado em um espectrômetro convencional de EPR, quando formando um defeito pontual paramagnético.

Para o defeito $C_N V_B$, cálculos teóricos estimam que a densidade de spin desemparelhado do estado $S = 1$ concentra-se majoritariamente sobre os átomos de nitrogênio e carbono que circundam a vacância de boro associada ao defeito [75]. Desta forma, estendendo este fato para o estado $S = 1/2$, espera-se que o espectro de EPR do defeito seja dominado pela interação superhiperfina do spin $S = 1/2$ com os dois núcleos de nitrogênio (^{14}N , $I = 1$) e com o núcleo de carbono (^{13}C , $I = 1/20$ com 1,11% de abundância natural). Como a quantidade de isotopos de carbono com spin nuclear não-nulo é irrisória, o espectro de EPR esperado para o defeito $C_N V_B$ no estado $S = 1/2$ apresentaria cinco linhas com razão de intensidade 1:2:3:2:1, vindas dos dois núcleos de nitrogênio citados anteriormente.

4.3.4 Considerações sobre o sinal D2

Em todas as amostras estudadas um sinal de EPR formado por uma única linha no entorno de $g = 2$ foi observado. Em todos os casos ele foi nomeado como D2, apesar das diferenças observadas entre a amostra monocristalina **X** e as amostras pulverizadas policristalinas **Y** e **Z**.

Na amostra **X**, o aumento da sua largura de linha e intensidade com os tratamentos térmicos em temperaturas superiores à 550 °C, acompanhado do reaparecimento do sinal de EPR do defeito $V_N N_B$ (sinal D1), é um indicativo de que o defeito D2 atua como um aceitador ou doador para o defeito $V_N N_B$, possibilitando que ambos os defeitos permaneçam paramagnéticos nesse intervalo de temperatura. Se o sinal D2 é originado por uma interação hiperfina, esta informação fica oculta dentro da largura de linha do sinal e prejudicada pela sobreposição com o sinal do defeito $V_N N_B$. Desta forma, para a amostra **X** é difícil propor algum modelo estrutural para o sinal D2.

Para as amostras **Y** e **Z** o comportamento da intensidade e da largura de linha do sinal D2 seguem um padrão mais intuitivo sob tratamento térmico: a largura de linha permanece constante e a intensidade diminui lentamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Com o modelo proposto de que o sinal D3 está associado ao estado de spin $S = 1/2$ do defeito $C_N V_B$, novamente o defeito D2 surge como forte candidato para atuar como compensador de carga para outro defeito pontual presente em h-BN, neste caso o defeito complexado $C_N V_B$. Entretanto, para estas amostras a provável existência de impurezas de carbono, indicada pelas medidas de fotoluminescência e pelo modelo adotado

para explicar o sinal de EPR D3, torna mais fácil especular qual seria a origem do sinal D2.

Um lote da amostra **Y**, antes dos ciclos de irradiação com nêutrons, foi separado para ser irradiado com elétrons⁶ e as diferenças obtidas no espectro de EPR em comparação ao lote irradiado com nêutrons é evidente. A comparação dos espectros de EPR é apresentada na Figura 4.26.

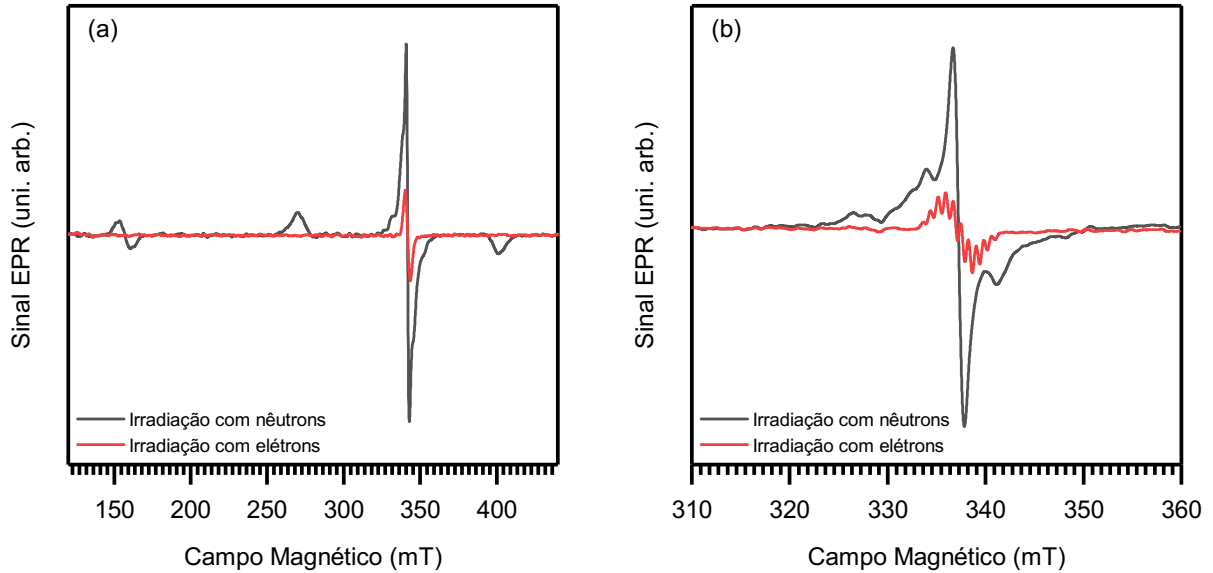


Figura 4.26: Espectros de EPR medidos em temperatura ambiente da amostra **Y** após irradiação com nêutrons (linhas pretas) e elétrons (linhas vermelhas). No painel (a) evidencia-se que a irradiação com elétrons é incapaz de produzir a vacância de boro negativamente carregada (V_B^-), enquanto em (b) ilustra-se os espectros no entorno próximo de 337 mT, destacando-se a diferença dos sinais de EPR gerados com cada tipo de irradiação. A dose de irradiação de elétrons aplicada foi de $0,32 \times 10^{16} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$ e a de nêutrons foi de $2,3 \times 10^{17} \text{ n}^0 / \text{cm}^2$.

Não é observado nenhum ganho de cor na amostra **Y** com a dose de irradiação de elétrons aplicada (duas ordens de grandeza inferior se comparada à dose de irradiação de nêutrons), o que reflete na ausência do sinal de EPR do centro de cor V_B^- na amostra irradiada com elétrons (Figura 4.26.a). No entorno de 337 mT o sinal de EPR da amostra irradiada com elétrons exibe 10 linhas superhiperfinas bem resolvidas e sobrepostas a um segundo sinal composto por uma única linha, constituindo um espectro de EPR totalmente diferente do observado para o lote da amostra irradiado com nêutrons. De forma imediata conclui-se que a irradiação com elétrons, ao menos com a dose aplicada de $0,32 \times 10^{16} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$, não produz os defeitos V_B^- , $V_N N_B$ e $C_N V_B$.

Interações superhiperfinas formando um espectro de EPR com dez linhas já foram extensivamente reportadas na literatura [39, 40, 44, 45, 75] e estão diretamente associadas ao defeito TBC. Vale relembrar que a característica principal dos defeitos TBC é a interação superhiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com três núcleos equivalentes de ^{11}B ($I = 3/2$, 81,17% de abundância). O spin eletrônico $S = 1/2$ é proveniente de vacâncias de

⁶Procedimento feito no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN - São Paulo, SP) no acelerador de feixe de elétrons JOB 188 (Dynamitron) com energia de 1.5 MeV.

nitrogênio ou de impurezas de carbono em sítios de nitrogênio [39, 44, 74, 75]. É possível diferenciar se o defeito TBC está associado à vacâncias de nitrogênio ou impurezas de carbono pela intensidade da interação superhiperfina. Os defeitos associados à impurezas de carbono, possuem acoplamento superhiperfino muito menor do que os dos associados à vacâncias de nitrogênio [39, 44].

O espectro de EPR do defeito TBC produzido após a irradiação com nêutrons é satisfatoriamente ajustado considerando-se a situação onde uma impureza de carbono ocupa um sítio de nitrogênio. Utilizando o Hamiltoniano de spin apresentado na Equação 4.4 com os parâmetros retirados da referência [44] e apresentados na Tabela 4.7, o resultado obtido no ajuste da forma de linha (Figura 4.27) se adéqua aos dados experimentais.

$$\mathcal{H}_{TBC} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \sum_{i=1}^3 \left(\vec{I}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I}_i - \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I}_i \right) \quad (4.4)$$

Tabela 4.7: Parâmetros do Hamiltoniano de spin para o defeito TBC associado à impurezas de carbono. Valores extraídos diretamente da referência [44].

$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}(MHz)$	$A_{\parallel}(MHz)$
2,00321	2,00226	21,9	18,4

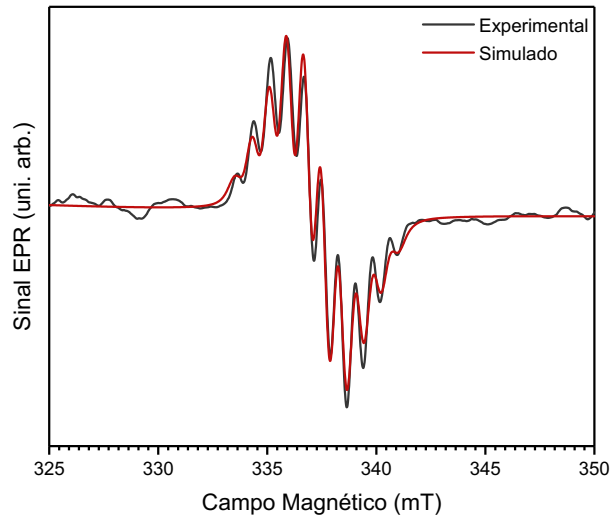


Figura 4.27: Espectro de EPR experimental e simulado do defeito TBC (C_N) na amostra **Y** irradiada com elétrons. Uma linha larga está sobreposta às dez linhas superhiperfinas e pode ser originada da interação hiperfina com o spin nuclear nulo da impureza de carbono.

Com esses dados reforça-se a hipótese de que as amostras **Y** e **Z** possuem impurezas de carbono em sua estrutura, tornando mais provável de que o sinal D3 está de fato associado ao defeito $C_N V_B$. Isto também abre a possibilidade de associar o sinal D2 observado nas amostras **Y** e **Z** (após a irradiação com nêutrons) com o defeito TBC ou, numa nomenclatura mais precisa, com o defeito C_N [44, 75]. Entretanto, para levar essa

afirmação a frente seria necessário realizar estudos em amostras de h-BN puras e outras dopadas com carbono para efetuar comparações precisas e reprodutíveis.

4.3.5 Troca de carga entre os defeitos

Durante a modelagem dos dados experimentais discutida nas seções anteriores, algumas hipóteses sobre o estado de carga e spin eletrônico dos defeitos pontuais identificados tiveram que ser propostas. Desta forma, alguns dados teóricos disponíveis na literatura ficam de acordo com o observado experimentalmente e alguns fenômenos observados exclusivamente durante os experimentos também podem ser explicados. Todas estas hipóteses estão resumidas na esquematização apresentada na Figura 4.28.

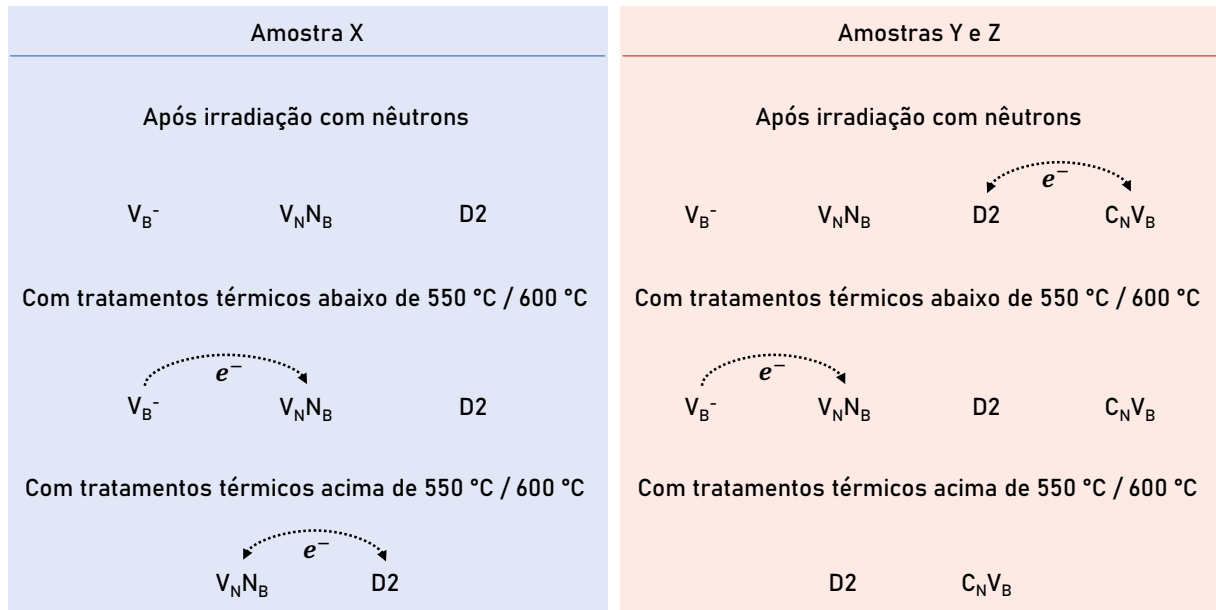


Figura 4.28: Esquematização das trocas de cargas que supostamente ocorrem entre os defeitos produzidos pela irradiação com nêutrons nas amostras **X**, **Y** e **Z**. As setas representam as trocas de carga que ocorrem entre eles.

Após os ciclos de irradiação com nêutrons em temperatura ambiente, os três defeitos produzidos na amostra **X** são a vacância de boro V_B^- com spin $S = 1$, o defeito $V_N N_B$ já paramagnético com spin $S = 1/2$ em seu estado neutro de carga e o defeito desconhecido D2. Com os tratamentos térmicos na faixa de 550 °C a 600 °C o sinal de EPR dos defeitos V_B^- e $V_N N_B$ desaparecem e o sinal do defeito D2 permanece inalterado, desta forma foi proposto que a vacância de boro carregada doa o elétron extra para o defeito $V_N N_B$, tal que o boro intersticial reocupe seu sítio na rede e o defeito $V_N N_B$ assumo o estado de spin eletrônico $S = 0$, eliminando o espectro de ressonância de ambos os defeitos. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o sinal de EPR do defeito D2 passa por modificações e o sinal do defeito $V_N N_B$ reaparece. O modelo mais simples para explicar este fenômeno é então considerar que os defeitos D2 e $V_N N_B$ trocam cargas entre si, tal que o primeiro permaneça com $S \neq 0$ e o segundo volte para o estado $S = 1/2$, seja perdendo

o elétron recebido anteriormente ou ganhando mais um, por isso a seta dupla entre os defeitos $V_N N_B$ e D2 da amostra **X** ilustrada na Figura 4.28.

Para as amostras em pó **Y** e **Z**, a presença do defeito $C_N V_B$ influencia na interação dentre D2 e $V_N N_B$. Logo após os ciclos de irradiação de nêutrons, o espectro de EPR observado para o defeito D2 apresenta largura de linha comparável à observada na amostra **X** após os tratamentos térmicos acima de 550 °C. Portanto, isto pode indicar que o defeito D2 nas amostras em pó troque carga antes dos tratamentos térmicos. Por outro lado, previsões teóricas indicam que o estado de carga neutro do defeito $C_N V_B$ possui spin $S = 1$, que não é observado nas medidas de EPR, logo uma carga deve ser trocada com este defeito para que ele assuma o estado de spin $S = 1/2$ observado experimentalmente. Novamente, o caminho mais fácil é admitir que tanto o defeito D2, quanto o defeito $C_N V_B$, trocam cargas logo após serem formados. A troca de cargas entre os defeitos V_B^- e $V_N N_B$ segue da mesma forma descrita para a amostra **X**, isto é, o sinal de EPR de ambos os defeitos desaparece com o tratamento térmico na faixa de 550 °C a 600 °C como consequência da doação do elétron extra da vacância de boro para o anti-sítio complexado $V_N N_B$.

A principal diferença em relação à amostra **X** se dá com os tratamentos térmicos acima de 600 °C; pelo observado experimentalmente o sinal de EPR do defeito D2 não passa por nenhuma modificação em sua forma de linha, apenas a redução lenta de sua intensidade é observada, e o sinal do defeito $V_N N_B$ não é recuperado.

4.4 Perspectivas futuras

4.4.1 Questões em aberto

Com as medidas de EPR acompanhadas de tratamentos térmicos e ajustes de forma e posições de linha, três defeitos pontuais produzidos em h-BN por irradiação com nêutrons foram caracterizados e com o auxílio de trabalhos teóricos e experimentais disponíveis na literatura foram identificados. Estes defeitos são a vacância de boro negativamente carregada, V_B^- com $S = 1$, a vacância de nitrogênio complexada com um anti-sítio de nitrogênio, $V_N N_B$ com $S = 1/2$, e a vacância de boro complexada com uma impureza de carbono em um sítio de nitrogênio, $C_N V_B$ com $S = 1/2$. A estrutura destes defeitos está ilustrada na Figura 4.29.

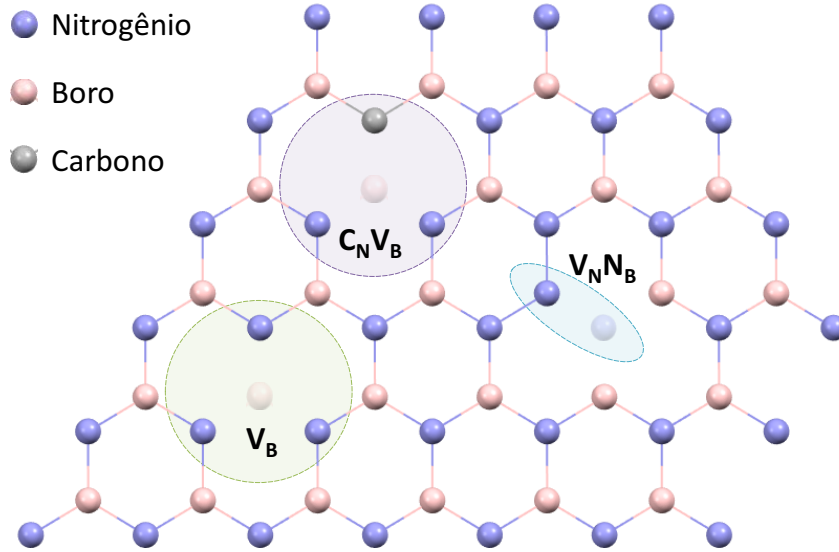


Figura 4.29: Representação dos defeitos pontuais produzidos por irradiação de nêutrons em h-BN identificados pelas medidas de EPR. As regiões hachuradas delimitam qualitativamente os núcleos atômicos envolvidos nas interações hiperfinas dos defeitos pontuais V_B^- , $V_N N_B$, $C_N V_B$.

Com a caracterização inicial do centro de cor produzido após a irradiação com nêutrons, definiu-se que tratava-se de um centro de spin eletrônico elevado $S = 1$ com constante de estrutura fina $D = 3,5$ GHz e fator-g $g \approx 2$, estável sob tratamentos térmicos abaixo de 600 °C com uma banda de fotoluminescência na região do infravermelho próximo centrada em 820 nm, aproximadamente. O elevado spin eletrônico do defeito, junto da boa estabilidade térmica e do valor constante de estrutura fina, que resulta numa separação dos níveis de spin em campo nulo de aproximadamente $14 \mu\text{eV}$, tornam este defeito interessante para aplicações em fotônica e possivelmente em tecnologias de informação quântica.

Desta caracterização inicial publicou-se o primeiro artigo deste trabalho [79] que motivou o avanço dos estudos (de outro grupo de pesquisa) em amostras monocristalinas irradiadas com nêutrons [70], de onde concluiu-se que o centro de cor está associado à uma vacância de boro negativamente carregada (V_B^-), confirmando e motivando outros trabalhos teóricos [76, 80, 88].

Na primeira publicação deste trabalho [79], foi proposto que os defeitos OBC e TBC eram os responsáveis pelo sinal de EPR observado na amostra **Z** no entorno próximo de 340 mT, seguindo o consenso formado por trabalhos experimentais prévios de que estes defeitos eram os únicos produzidos em amostras de h-BN através de tratamentos térmicos seguidos de irradiação ionizante ou apenas com irradiação de partículas [39, 40, 44–46], podendo diferenciar quais técnicas foram utilizadas para a produção dos defeitos através do valor da constante de interação hiperfina do defeito TBC [44]. Porém, com os resultados experimentais de EPR obtidos para as amostras **X** (Figura 4.16) e **Y** (Figura 4.18), os espectros de EPR observados são melhor descritos considerando-se os defeitos $V_N N_B$ e $C_N V_B$, estáveis sob tratamentos térmicos abaixo de 550 °C e 850 °C, respectivamente.

Apesar da identificação e caracterização destes defeitos induzidos em h-BN através da irradiação com nêutrons rápidos, alguns pontos ficaram em aberto e são passíveis de gerar

novos estudos detalhados:

- i. *Definição dos mecanismos de formação e aniquilação dos defeitos:* É conhecido que a irradiação com partículas de alta energia tende a produzir pares de Frenkel, tal que na produção dos defeitos V_B^- , $V_N N_B$ e $C_N V_B$, além das respectivas vacâncias também sejam produzidos boro e nitrogênio intersticiais. Com os tratamentos térmicos gerando a perda dos estados paramagnéticos de todos os defeitos estudados, os interstícios produzidos retornam aos seus sítios de origem e aniquilam os defeitos ou aglomeram-se / complexam-se com outros defeitos, também garantindo um estado não-magnético?
- ii. *Compensação de carga entre os defeitos:* Pela análise dos espectros de EPR após os ciclos de tratamento térmico, várias hipóteses sobre compensação de carga entre os defeitos foram propostas, por exemplo, de que os defeitos V_B^- e $V_N N_B$ trocam cargas entre si para tratamentos térmicos entre 550 °C e 600 °C. Um ponto que pode ser explorado em detalhes, principalmente em trabalhos teóricos, é a determinação da distribuição dos níveis de energia destes defeitos dentro do *gap* do material, consequentemente investigando também a localização do nível de Fermi e estabilidade dos estados de carga e spin de cada defeito.
- iii. *Propriedades óticas:* A engenharia de defeitos em h-BN é motivada principalmente pela existência de defeitos pontuais emissores de fótons únicos no material em temperatura ambiente. Diversos trabalhos já exploram esse ramo, inclusive envolvendo os defeitos V_B^- , $V_N N_B$ e $C_N V_B$ estudados neste trabalho [36, 80, 88], mas agora com os dados experimentais obtidos novos avanços podem ser alcançados.
- iv. *Identificação do defeito D2:* Apesar dos indícios de que o defeito TBC possa ser associado ao sinal D2 nas amostras em pó, a ausência de linhas hiperfinas bem resolvidas desse sinal torna essa associação muito frágil. Amostras puras e dopadas com carbono serão essenciais para desenvolver um estudo comparativo que permita confirmar ou descartar com segurança essa hipótese. A explicação do porque o sinal D2 se comporta de forma tão distinta na amostra monocristalina **X** também exige que estudos futuros em amostras com boa cristalinidade e com dopagem controlada sejam desenvolvidos.

Outro ponto que carece de mais estudos é a investigação profunda das condições necessárias para se obter a emissão de fótons únicos a partir dos defeitos pontuais gerados pela irradiação de nêutrons. Medidas preliminares utilizando as mesmas condições empregadas para a observação da emissão de fótons únicos em trabalhos anteriores [2], não indicaram modificação no espectro de micro-PL destes emissores em relação aos espectros já relatados na literatura, conforme ilustrado na Figura 4.30.

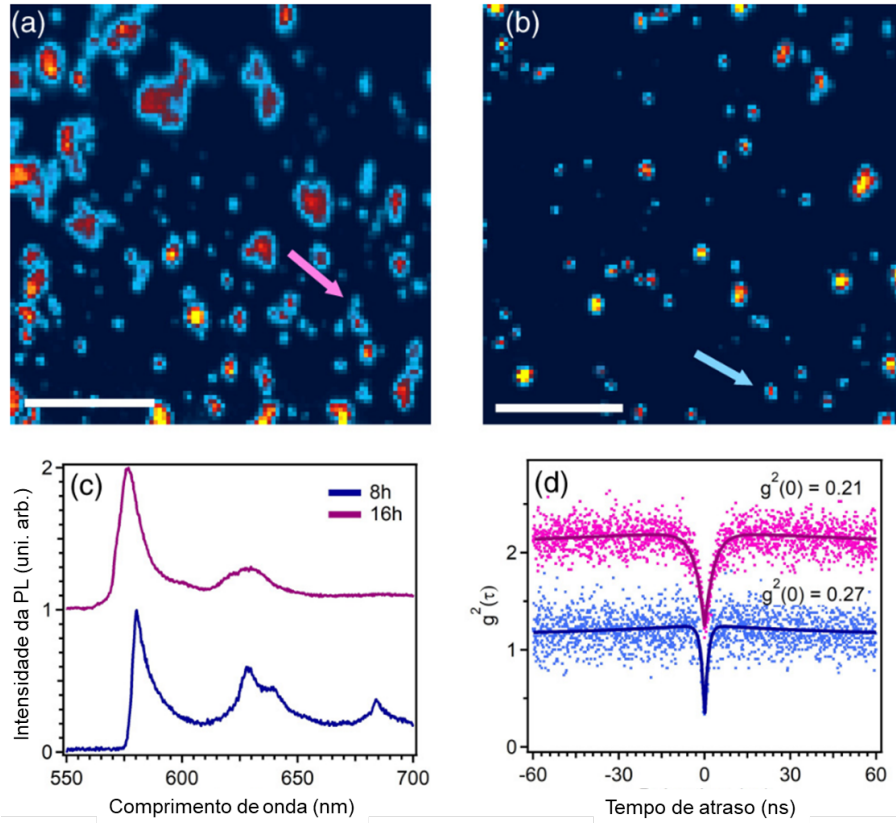


Figura 4.30: Medidas de micro-PL da amostra **Z** irradiada durante 8 e 16 horas sob iluminação de comprimento de onda 532 nm. **(a,b)** Mapas confocais das PL das amostras irradiadas durante 8h e 16h, respectivamente. **(c)** Espectros de PL obtidos a partir dos emissores indicados com as setas nos mapas confocais das amostras irradiadas durante 16h (linha rosa) e 8 h (linha azul). **(d)** Medida de autocorrelação das emissões mostradas em **(c)** confirmando a existência do *antibunching*. As escalas são de 20 μm . Dados experimentais fornecidos pelo Prof. Igor Aharonovich.

Apesar deste resultado, em tese, sem novidades se comparado ao já observado na literatura [2, 22, 37], a banda de luminescência no infravermelho do defeito V_B^- (Figura 4.5.c e referências [70, 80]) ainda é uma descoberta recente e pouco estudada, podendo futuramente render novas aplicações e/ou estudos sobre as propriedades físicas da vacância de boro V_B^- .

4.4.2 O diamante, o carbetto de sílcio e o nítreto de boro

Para a obtenção da emissão de fótons únicos a partir de defeitos pontuais em materiais semicondutores, é necessária uma sintonia entre as propriedades eletrônicas e estruturais do defeito pontual e da matriz cristalina que o hospeda. Idealmente, espera-se que a matriz cristalina seja de fácil sintetização e que permita que defeitos pontuais possam ser produzidos de forma fácil, controlada e que estejam relativamente bem isolados de perturbações externas vindas da matriz. Porém, na prática nem todas essas condições são atendidas simultaneamente.

O centro NV^- em diamante é um bom exemplo desse balanceamento entre vantagens e desvantagens; têm-se um defeito pontual cujas estruturas eletrônica e atômica trazem como

vantagem a existência de um estado de spin eletrônico elevado ($S = 1$) interagindo apenas com o spin nuclear $I = 1$ da impureza de nitrogênio. A interação hiperfina estabelecida entre o spin eletrônico e nuclear da impureza de nitrogênio, garante que cada subnível de spin eletrônico m_s seja desdobrado em outros três subníveis m_I associados ao spin nuclear, resultando em várias transições eletrônicas possíveis entre estados $|m_s, m_I\rangle$, que podem ser devidamente preparados com a aplicação de um campo magnético externo acompanhado de campos de micro-ondas e/ou radiofrequência. A título de ilustração, tendo em mente apenas transições eletrônicas dentro do estado fundamental que respeitem as regras de seleção $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, seis transições podem ocorrer. Excitando o defeito com um comprimento de onda adequado, transições do estado fundamental para outros estados excitados podem ocorrer, aumentando o número de recombinações possíveis entre os níveis de energia do defeito.

Para possibilitar a emissão de fótons únicos deste defeito, a matriz cristalina do diamante é de fundamental importância. O seu *gap* superior à 5 eV, facilita o isolamento dos níveis do defeito NV^- em relação às bandas de energia do material. Auxiliando neste isolamento, têm-se o fato de que o defeito está inserido numa rede cristalina de átomos majoritariamente sem spin nuclear (^{13}C , $I = 0$, 98,9% de abundância natural), reduzindo drasticamente a interação hiperfina do spin eletrônico $S = 1$ do defeito com o spin nuclear dos núcleos atômicos de sua vizinhança. Como consequência, as bandas de emissão de fótons únicos são bem definidas com largura de linha da ordem de 10 MHz. A desvantagem se dá pela dificuldade de crescimento do diamante, que exige temperaturas e pressões elevadas, restringindo a quantidade de empresas e laboratórios capazes de realizar a síntese dessa matriz cristalina, elevando os custos do desenvolvimento tecnológico a partir deste material, além da dificuldade de integrá-lo com outros materiais já comuns na indústria de semicondutores, tal como o silício.

Centros NV^- também podem ser produzidos em carbetos de silício (SiC), com a diferença de que a vacância deste centro é uma de silício, ao invés de carbono como no caso do diamante, mas ainda apresentando o estado de spin eletrônico eletrônico $S = 1$ [4]. O politipo 4H-SiC apresenta *gap* de 3,27 eV, valor inferior ao do diamante, possibilitando que um centro NV^- hospedado nesta estrutura possa ser excitado com fótons com energia de 1,15 eV, gerando as bandas de emissão de fótons únicos e de fônon zero (ZPL) em 1,09 eV [4]. Em comparação, o centro NV^- em diamante é excitado opticamente em 2,27 eV, com a emissão ocorrendo em 1,80 eV e a linha de fônon zero em 2,02 eV, valores maiores do que 50% em comparação ao 4H-SiC.

Apesar de, proporcionalmente ao diamante, o SiC possuir maior abundância de spins nucleares em sua rede cristalina, consequência da presença dos isótopos naturais de silício⁷, o tempo de coerência do spin para di-vacâncias em SiC é comparável ao tempo de coerência observado para o centro NV em diamante [33]. O valor do *gap* do 4H-SiC e de seus politipos

⁷ ^{28}Si com $I = 0$ e 92,2% de abundância natural, ^{29}Si com $I = 1/2$ e 4,7% de abundância natural e ^{30}Si com $I = 0$ e 3,1% de abundância natural

(todos inferiores ao do politipo 4H), torna o carbetto de silício um material semicondutor de fácil aplicação para a indústria eletrônica, porém o excesso de politipos existentes impõe uma grande desvantagem no uso deste material.

O h-BN atuar como um material que também é capaz de hospedar defeitos emissores de fótons únicos a temperatura ambiente, levanta a possibilidade de utilizá-lo como substituto de matrizes cristalográficas de alto custo, tal como é o diamante. O fato do crescimento de amostras de h-BN demandar condições menos extremas do que as necessárias para o diamante é um dos fatores que colaboram para esta possibilidade. Por exemplo, a técnica de CVD (*chemical vapour deposition*) pode ser empregada para o crescimento dos dois materiais, porém enquanto o h-BN pode ser crescido em pressão atmosférica com temperaturas na faixa de 1000 °C [89], o diamante exige para a mesma faixa de temperatura pressões da ordem de 10^6 Pa à 10^7 Pa [90]. Outras vantagens podem surgir, dada a possibilidade de esfoliação e retenção dos defeitos emissores de fótons únicos em uma única camada de h-BN [2]. O *gap* de 6 eV e a fraca interação entre as camadas contribuem para o isolamento dos níveis de energia do defeito emissor de fótons únicos em relação às bandas de energia do material e do nível de energia de outras impurezas/defeitos. Entretanto, algumas características da matriz cristalina do h-BN e o desconhecimento de qual é o defeito responsável pela emissão de fótons únicos, ainda são desafios para a sua aplicação em tecnologias de informação quântica.

Em relação à matriz cristalina, têm-se o fato de que todos os seus núcleos atômicos possuem, majoritariamente, spin nuclear elevado⁸ e, como discutido em [33], spins nucleares tendem a não ficar polarizados em experimentos sob condições acessíveis de temperatura e campo magnético, tal que flutuações em suas polarizações podem prejudicar a coerência de defeitos emissores de fótons únicos. Situações onde a presença do spin nuclear é bem controlada, tal como o caso do spin nuclear da impureza de nitrogênio do centro NV⁻, podem resultar em benefícios para o defeito emissor de fótons únicos, já que novos graus de liberdade são introduzidos nos desdobramentos dos níveis de spin do sistema, mas um banho de spins nucleares tão intenso quanto o providenciado pela matriz cristalina do h-BN pode se tornar um desafio para a coerência dos estados quânticos produzidos pelo centro emissor de fótons únicos.

Os dois defeitos em h-BN apontados como candidatos a atuarem como emissores de fótons únicos, os centros V_NN_B e C_NV_B [2, 36], possuem spins nucleares em sua estrutura microscópica que introduzem mais graus de liberdade em suas estruturas eletrônicas, já que neste trabalho foi observada a interação hiperfina destes spins nucleares com o spin eletrônico $S = 1/2$ de cada defeito. Entretanto, o banho de spins nucleares gerado pela matriz cristalina também tende a interagir com os defeitos, podendo causar os problemas de coerência discutidos acima e introduzir mecanismos de relaxação nas transições eletrônicas via acoplamento de quadrupolo elétrico nuclear e/ou interações hiperfinas com os núcleos

⁸ ¹⁰B com $I = 3$ e 20% de abundância natural, ¹¹B com $I = 3/2$ e 80% de abundância natural e ¹⁴N com $I = 1$ e 99,6% de abundância natural.

da vizinhança dos defeitos, o que alargaria os níveis de energia das transições eletrônicas.

O tamanho da célula unitária é um fator que pode mitigar os efeitos de uma matriz cristalina com uma quantidade considerável de isotopos com spin nuclear não nulo. Quanto maior a célula, mais distantes os átomos ficam um dos outros, favorecendo que defeitos pontuais também fiquem distantes de núcleos da vizinhança, reduzindo a intensidade de suas interações com os constituintes da matriz cristalina. O diamante por exemplo, possui uma célula unitária cúbica com os parâmetros de rede $\hat{a} = \hat{b} = \hat{c} = 3.54 \text{ \AA}$, resultando num volume de aproximadamente $44.36 \text{ \AA}^3$ [91], enquanto o 4H-SiC possui parâmetros de rede $\hat{a} = \hat{b} = 3.08 \text{ \AA}$ e $\hat{c} = 10.08 \text{ \AA}$ com volume de $95.62 \text{ \AA}^3$ [92], mais que o dobro do volume da célula unitária do diamante, o que pode explicar o fato de defeitos em 4H-SiC preservarem o tempo de coerência de spin mesmo com a existência de isótopos com spin nuclear não nulo em sua rede cristalina. O h-BN encaixa-se num caso curioso, sua célula unitária possui volume de $35.87 \text{ \AA}^3$, ou seja, é menor que a do diamante e o seu defeito emissor de fótons únicos está imerso num banho de spin nuclear onde os isótopos sem spin nuclear são minoritários, mas mesmo assim é observada a emissão de fótons únicos a partir de defeitos pontuais presentes em sua matriz cristalina. Compreender a razão disto ocorrer ainda demanda novos estudos teóricos e experimentais sobre as propriedades eletrônicas e estruturais do material e principalmente dos defeitos que podem ser hospedados em sua estrutura cristalográfica.

Apesar de não estar em estágio tão avançado quanto no diamante e no 4H-SiC, os estudos sobre a emissão de fótons únicos e fenômenos correlatos em h-BN já obtiveram conclusões úteis; as técnicas de crescimento e as propriedades eletrônicas e estruturais do material são bem conhecidas, a banda de emissão de fótons únicos também já é largamente estudada, diversos defeitos pontuais foram observados e/ou previstos teoricamente e o simples fato da banda de emissão de fótons únicos ser observada em temperatura ambiente já coloca o material em posição mais vantajosa em relação àqueles que apresenta tal tipo de emissão apenas em temperaturas criogênicas, tal como em dicalcogenetos de metal de transição [93, 94].

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foram estudados os seguintes defeitos pontuais induzidos em amostras mono e policristalinas de nitreto de boro hexagonal através de irradiação de nêutrons rápidos: a vacância de boro negativamente carregada (V_B^-), o anti-sítio de nitrogênio adjacente a uma vacância de nitrogênio ($V_N N_B$), o carbono substitucional ao lado de uma vacância de boro ($C_N V_B$) e um quarto defeito ainda desconhecido, cujas evidências (ainda fracas de fato) apontam para uma associação com os já bem estudados defeitos TBC relacionados com impurezas de carbono. Medidas de difração de raios X indicaram a presença de defeitos de empilhamento na amostra monocristalina, resultando no fato de que apenas o eixo cristalográfico $\hat{c}$ é bem definido nela, enquanto medidas de espectroscopia de absorção ótica nas amostras policristalinas pulverizadas indicam que uma larga banda de absorção centrada 500 nm aproximadamente é produzida. Experimentos de EPR em função da temperatura do tratamento térmico feito em todas as amostras indicam que todos os defeitos produzidos pela irradiação de nêutrons possuem boa estabilidade térmica. Efetuados os ciclos de tratamentos térmicos, as amostras foram irradiadas com raios gama e disso confirmou-se que todos os defeitos induzidos pela irradiação de nêutrons são aniquilados em temperaturas de tratamento térmico superiores à 850 °C. Espectros de EPR simulados destes defeitos em conjunto com o auxílio de trabalhos teóricos disponíveis na literatura, além de providenciar a identificação destes defeitos, evidenciam uma possível troca de carga entre eles, tal que os estados de spin eletrônico observados experimentalmente possam ser descritos com a modelagem teórica proposta. De todos os defeitos produzidos e estudados neste trabalho, a vacância de boro V_B^- é a que mais se destaca; este é o primeiro defeito com spin eletrônico elevado verificado experimentalmente em h-BN, seu estado fundamental é caracterizado por um fator- g $g = 2,0003$ e spin eletrônico $S = 1$ com desdobramento dos níveis de spin em campo nulo de aproximadamente $D = 3,5$ GHz em temperatura ambiente. Este defeito possui uma banda larga de luminescência centrada em 820 nm e, apesar de não ter sido observada emissão de fótons únicos quando excitado em 532 nm, trabalhos teóricos e experimentais preveem a possibilidade de inicializar seu estado de spin através de bombeamento ótico, característica essencial para o processamento de

informação quântica. Já para o defeito $V_N N_B$, os seus dados experimentais de EPR e de estabilidade térmica podem ser satisfatoriamente descritos com a atual estrutura eletrônica e atômica prevista por trabalhos teóricos, validando-os e reforçando a importância deste tipo de estudo no auxílio para a modelagem de dados experimentais. Tal defeito é caracterizado por um tensor- g axial e um tensor hiperfina cuja componente principal A_{zz} é paralela ao eixo cristalográfico $\hat{c}$ e aproximadamente igual à 95 MHz. Em relação ao defeito $C_N V_B$, o conhecimento sobre suas propriedades eletrônicas e estruturais ainda vem majoritariamente de trabalhos teóricos, entretanto com os dados de EPR obtidos neste trabalho e com a recente proposta de que ele é um forte candidato a emissor de fótons únicos, os esforços de pesquisa para conhecimento e manipulação de suas propriedades físicas e estruturais possuem boas chances de aumentarem ao longo dos próximos anos. Em suma, foram obtidos dados experimentais referentes aos defeitos V_B^- , $V_N N_B$ e $C_N V_B$, sendo que para este último mais experimentos são necessários para reforçar a interpretação de seus dados experimentais proposta neste trabalho. Os defeitos pontuais estudados neste trabalho possuem bom amparo teórico e agora experimental, facilitando o planejamento de futuras linhas de pesquisa e aplicação de suas propriedades físicas e estruturais.

Bibliografia

1. Slifkin & Crawford. *Point Defects in Solids* (ed. Crawford, J. H. & Slifkin, L. M.) **5645** (Springer US, Boston, MA, 1972).
2. Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., Toth, M. & Aharonovich, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology* **11**, 37–41 (jan. de 2016).
3. Childress, L. & Hanson, R. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks. *MRS Bulletin* **38**, 134–138 (fev. de 2013).
4. Weber, J. R., Koehl, W. F., Varley, J. B., Janotti, A., Buckley, B. B., Van de Walle, C. G. & Awschalom, D. D. Quantum computing with defects. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 8513–8518 (mai. de 2010).
5. Pezzagna, S., Naydenov, B., Jelezko, F., Wrachtrup, J. & Meijer, J. Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond. *New Journal of Physics* **12**, 065017 (jun. de 2010).
6. Pezzagna, S., Rogalla, D., Wildanger, D., Meijer, J. & Zaitsev, A. Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks. *New Journal of Physics* **13**, 035024 (mar. de 2011).
7. Jelezko, F., Popa, I., Gruber, A., Tietz, C., Wrachtrup, J., Nizovtsev, A. & Kilin, S. Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy. *Applied Physics Letters* **81**, 2160–2162 (set. de 2002).
8. Neumann, P., Kolesov, R., Jacques, V., Beck, J., Tisler, J., Batalov, A., Rogers, L., Manson, N. B., Balasubramanian, G., Jelezko, F. & Wrachtrup, J. Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance. *New Journal of Physics* **11**, 013017 (jan. de 2009).
9. Kostoglou, N., Polychronopoulou, K. & Rebholz, C. Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum* **112**, 42–45 (fev. de 2015).
10. Watanabe, K., Taniguchi, T. & Kanda, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials* **3**, 404–409 (jun. de 2004).
11. Museur, L., Anglos, D., Petit, J.-P., Michel, J.-P. & Kanaev, A. V. Photoluminescence of hexagonal boron nitride: Effect of surface oxidation under UV-laser irradiation. *Journal of Luminescence* **127**, 595–600 (dez. de 2007).
12. Yu, W. J., Lau, W. M., Chan, S. P., Liu, Z. F. & Zheng, Q. Q. Ab initio study of phase transformations in boron nitride. *Physical Review B* **67**, 014108 (jan. de 2003).
13. Kurakevych, O. O. & Solozhenko, V. L. Rhombohedral boron subnitride, B₁₃N₂, by X-ray powder diffraction. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **63**, i80–i82 (set. de 2007).

14. Reich, S., Ferrari, A. C., Arenal, R., Loiseau, A., Bello, I. & Robertson, J. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **71**, 205201 (mai. de 2005).
15. Serrano, J., Bosak, A., Arenal, R., Krisch, M., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kanda, H., Rubio, A. & Wirtz, L. Vibrational Properties of Hexagonal Boron Nitride: Inelastic X-Ray Scattering and Ab Initio Calculations. *Physical Review Letters* **98**, 095503 (mar. de 2007).
16. Hoffman, D. M., Doll, G. L. & Eklund, P. C. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05–10 eV. *Physical Review B* **30**, 6051–6056 (nov. de 1984).
17. Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T. & Nishikawa, H. Boron nitride as a lubricant additive. *Wear* **232**, 199–206 (out. de 1999).
18. Zeitoun, M. Lubrication by lamellar solids. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **243**, 464–482 (fev. de 1958).
19. Petrone, N., Chari, T., Meric, I., Wang, L., Shepard, K. L. & Hone, J. Flexible Graphene Field-Effect Transistors Encapsulated in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Nano* **9**, 8953–8959 (set. de 2015).
20. Zhang, L., Li, X., Shao, Y., Yu, J., Wu, Y., Hao, X., Yin, Z., Dai, Y., Tian, Y., Huo, Q., Shen, Y., Hua, Z. & Zhang, B. Improving the Quality of GaN Crystals by Using Graphene or Hexagonal Boron Nitride Nanosheets Substrate. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 4504–4510 (mar. de 2015).
21. Tran, T. T., Zachreson, C., Berhane, A. M., Bray, K., Sandstrom, R. G., Li, L. H., Taniguchi, T., Watanabe, K., Aharonovich, I. & Toth, M. Quantum Emission from Defects in Single-Crystalline Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Applied* **5**, 034005 (2016).
22. Tran, T. T., Elbadawi, C., Totonjian, D., Lobo, C. J., Grosso, G., Moon, H., Englund, D. R., Ford, M. J., Aharonovich, I. & Toth, M. Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Nano* **10**, 7331–7338 (2016).
23. Shotan, Z., Jayakumar, H., Considine, C. R., Mackoite, M., Fedder, H., Wrachtrup, J., Alkauskas, A., Doherty, M. W., Menon, V. M. & Meriles, C. A. Photoinduced Modification of Single-Photon Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Photonics* **3**, 2490–2496 (dez. de 2016).
24. Kianinia, M., Bradac, C., Sontheimer, B., Wang, F., Tran, T. T., Nguyen, M., Kim, S., Xu, Z. Q., Jin, D., Schell, A. W., Lobo, C. J., Aharonovich, I. & Toth, M. All-optical control and super-resolution imaging of quantum emitters in layered materials. *Nature Communications* **9**, 874 (2018).
25. Bourrellier, R., Meuret, S., Tararan, A., Stéphan, O., Kociak, M., Tizei, L. H. G. & Zobelli, A. Bright UV Single Photon Emission at Point Defects in h-BN. *Nano Letters* **16**, 4317–4321 (jul. de 2016).
26. Jungwirth, N. R., Calderon, B., Ji, Y., Spencer, M. G., Flatté, M. E. & Fuchs, G. D. Temperature Dependence of Wavelength Selectable Zero-Phonon Emission from Single Defects in Hexagonal Boron Nitride. *Nano Letters* **16**, 6052–6057 (2016).
27. Eisaman, M. D., Fan, J., Migdall, A. & Polyakov, S. V. Invited Review Article: Single-photon sources and detectors. *Review of Scientific Instruments* **82**, 071101 (jul. de 2011).

28. Darquie, B. Controlled Single-Photon Emission from a Single Trapped Two-Level Atom. *Science* **309**, 454–456 (jul. de 2005).
29. Keller, M., Lange, B., Hayasaka, K., Lange, W. & Walther, H. Continuous generation of single photons with controlled waveform in an ion-trap cavity system. *Nature* **431**, 1075–1078 (out. de 2004).
30. Dreyer, C. E., Alkauskas, A., Lyons, J. L., Janotti, A. & Van de Walle, C. G. First-Principles Calculations of Point Defects for Quantum Technologies. *Annual Review of Materials Research* **48**, 1–26 (jul. de 2018).
31. Rabeau, J. R., Reichart, P., Tamanyan, G., Jamieson, D. N., Prawer, S., Jelezko, F., Gaebel, T., Popa, I., Domhan, M. & Wrachtrup, J. Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using N15. *Applied Physics Letters* **88**, 023113 (jan. de 2006).
32. Stanwix, P. L., Pham, L. M., Maze, J. R., Le Sage, D., Yeung, T. K., Cappellaro, P., Hemmer, P. R., Yacoby, A., Lukin, M. D. & Walsworth, R. L. Coherence of nitrogen-vacancy electronic spin ensembles in diamond. *Physical Review B* **82**, 201201 (nov. de 2010).
33. Bassett, L. C., Alkauskas, A., Exarhos, A. L. & Fu, K.-M. C. Quantum defects by design. *Nanophotonics* **8**, 1867–1888 (out. de 2019).
34. Atatüre, M., Englund, D., Vamivakas, N., Lee, S. Y. & Wrachtrup, J. Material platforms for spin-based photonic quantum technologies. *Nature Reviews Materials* **3**, 38–51 (2018).
35. Attacalite, C., Bockstedte, M., Marini, A., Rubio, A. & Wirtz, L. Coupling of excitons and defect states in boron-nitride nanostructures. *Physical Review B* **83**, 144115 (abr. de 2011).
36. Mendelson, N., Chugh, D., Reimers, J. R., Cheng, T. S., Gottscholl, A., Long, H., Mellor, C. J., Zettl, A., Dyakonov, V., Beton, P. H., Novikov, S. V., Jagadish, C., Tan, H. H., Ford, M. J., Toth, M., Bradac, C. & Aharonovich, I. Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride. *Nature Materials* (nov. de 2020).
37. Martínez, L. J., Pelini, T., Waselowski, V., Maze, J. R., Gil, B., Cassaboiss, G. & Jacques, V. Efficient single photon emission from a high-purity hexagonal boron nitride crystal. *Physical Review B* **94**, 121405 (set. de 2016).
38. Geist, D. & Römelt, G. Paramagnetische elektronenresonanz in bornitrid. *Solid State Communications* **2**, 149 (mai. de 1964).
39. Moore, A. & Singer, L. Electron spin resonance in carbon-doped boron nitride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**, 343–356 (jan. de 1972).
40. Katzir, A., Suss, J. T., Zunger, A. & Halperin, A. Point defects in hexagonal boron nitride. I. EPR, thermoluminescence, and thermally-stimulated-current measurements. *Physical Review B* **11**, 2370–2377 (mar. de 1975).
41. Portis, A. M. Electronic Structure of F Centers: Saturation of the Electron Spin Resonance. *Physical Review* **91**, 1071–1078 (set. de 1953).
42. Kip, A. F., Kittel, C., Levy, R. A. & Portis, A. M. Electronic Structure of F Centers: Hyperfine Interactions in Electron Spin Resonance. *Physical Review* **91**, 1066–1071 (set. de 1953).

43. Zunger, A. & Katzir, A. Point defects in hexagonal boron nitride. II. Theoretical studies. *Physical Review B* **11**, 2378–2390 (mar. de 1975).
44. Andrei, E. Y., Katzir, A. & Suss, J. T. Point defects in hexagonal boron nitride. III. EPR in electron-irradiated BN. *Physical Review B* **13**, 2831–2834 (abr. de 1976).
45. Krasnoperov, V. A., Vekshina, N. V., Khushidman, M. B. & Neshpor, V. S. Luminescence and paramagnetic resonance of boron nitride. *Journal of Applied Spectroscopy* **11**, 931–934 (ago. de 1969).
46. Cataldo, F. & Iglesias-Groth, S. Neutron damage of hexagonal boron nitride: h-BN. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **313**, 261–271 (jul. de 2017).
47. Spaeth, J.-M. & Overhof, H. *Point Defects in Semiconductors and Insulators* 497 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003).
48. Weil, J. A. & Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, dez. de 2006).
49. Bloch, F. Nuclear Induction. *Physical Review* **70**, 460–474 (out. de 1946).
50. Bourgoin, J. & Lannoo, M. *Point Defects in Semiconductors II* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983).
51. Menezes, M. & Jaćimović, R. Optimised k0-instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **564**, 707–715 (ago. de 2006).
52. Carron, N. *An Introduction to the Passage of Energetic Particles through Matter* 386 (CRC Press, nov. de 2006).
53. Krambrock, K., Ribeiro, L. G. M., Pinheiro, M. V. B., Leal, A. S., Menezes, M. A. d. B. C. & Spaeth, J. -M. Color centers in topaz: comparison between neutron and gamma irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* **34**, 437–444 (ago. de 2007).
54. Da Silva, D., Guedes, K., Pinheiro, M., Spaeth, J. & Krambrock, K. The microscopic structure of the oxygen–aluminium hole center in natural and neutron irradiated blue topaz. *Physics and Chemistry of Minerals* **32**, 436–441 (set. de 2005).
55. Zhang, H., Lan, M., Tang, G., Chen, F., Shu, Z., Chen, F. & Li, M. Discrete color centers in two-dimensional hexagonal boron nitride induced by fast neutron irradiation. *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 12211–12216 (2019).
56. Snead, L. L., Katoh, Y. & Kondo, S. Effects of fast neutron irradiation on zirconium carbide. *Journal of Nuclear Materials* **399**, 200–207 (abr. de 2010).
57. Hazdra, P., Záhlava, V. & Vobecký, J. Point defects in 4H-SiC epilayers introduced by neutron irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **327**, 124–127 (mai. de 2014).
58. Kozma, P., Bajgar, R. & Kozma, P. Radiation damage of PbWO₄ crystals due to irradiation by ⁶⁰Co gamma rays. *Radiation Physics and Chemistry* **65**, 127–130 (set. de 2002).
59. Umana-Membreno, G. A., Dell, J. M., Hessler, T. P., Nener, B. D., Parish, G., Faraone, L. & Mishra, U. K. ⁶⁰Co gamma-irradiation-induced defects in n-GaN. *Applied Physics Letters* **80**, 4354–4356 (jun. de 2002).

60. Mombourquette, M. J. & Weil, J. A. *EPR-NMR user's manual* (University of Saskatchewan, Saskatoon, 2006).
61. Stoll, S. & Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* **178**, 42–55 (jan. de 2006).
62. Marom, N., Bernstein, J., Garel, J., Tkatchenko, A., Joselevich, E., Kronik, L. & Hod, O. Stacking and Registry Effects in Layered Materials: The Case of Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Letters* **105**, 046801 (jul. de 2010).
63. Constantinescu, G., Kuc, A. & Heine, T. Stacking in Bulk and Bilayer Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Letters* **111**, 036104 (jul. de 2013).
64. Tran, T. T., Zachreson, C., Berhane, A. M., Bray, K., Sandstrom, R. G., Li, L. H., Taniguchi, T., Watanabe, K., Aharonovich, I. & Toth, M. Quantum Emission from Defects in Single-Crystalline Hexagonal Boron Nitride. *Physical Review Applied* **5**, 034005 (2016).
65. Koperski, M., Nogajewski, K. & Potemski, M. Single photon emitters in boron nitride: More than a supplementary material. *Optics Communications* (2018).
66. Jin, M.-S. & Kim, N.-O. Photoluminescence of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Film. *Journal of Electrical Engineering and Technology* **5**, 637–639 (nov. de 2010).
67. Berzina, B., Korsaks, V., Trinkler, L., Sarakovskis, A., Grube, J. & Bellucci, S. Defect-induced blue luminescence of hexagonal boron nitride. *Diamond and Related Materials* **68**, 131–137 (set. de 2016).
68. Museur, L., Feldbach, E. & Kanaev, A. Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride. *Physical Review B* **78**, 155204 (out. de 2008).
69. Silly, M. G., Jaffrennou, P., Barjon, J., Lauret, J.-S., Ducastelle, F., Loiseau, A., Obraztsova, E., Attal-Tretout, B. & Rosencher, E. Luminescence properties of hexagonal boron nitride: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements. *Physical Review B* **75**, 085205 (fev. de 2007).
70. Gottscholl, A., Kianinia, M., Soltamov, V., Orlinskii, S., Mamin, G., Bradac, C., Kasper, C., Krambrock, K., Sperlich, A., Toth, M., Aharonovich, I. & Dyakonov, V. Initialization and read-out of intrinsic spin defects in a van der Waals crystal at room temperature. *Nature Materials* **19**, 540–545 (mai. de 2020).
71. Moore, A. Characterization of pyrolytic boron nitride for semiconductor materials processing. *Journal of Crystal Growth* **106**, 6–15 (nov. de 1990).
72. Uddin, M. R., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. Probing carbon impurities in hexagonal boron nitride epilayers. *Applied Physics Letters* **110**, 182107 (mai. de 2017).
73. Du, X. Z., Li, J., Lin, J. Y. & Jiang, H. X. The origin of deep-level impurity transitions in hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters* **106**, 021110 (jan. de 2015).
74. Weston, L., Wickramaratne, D., Mackoite, M., Alkauskas, A. & Van de Walle, C. G. Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Physical Review B* **97**, 214104 (jun. de 2018).
75. Sajid, A., Reimers, J. R. & Ford, M. J. Defect states in hexagonal boron nitride: Assignments of observed properties and prediction of properties relevant to quantum computation. *Physical Review B* **97**, 064101 (fev. de 2018).

76. Abdi, M., Chou, J.-P., Gali, A. & Plenio, M. B. Color Centers in Hexagonal Boron Nitride Monolayers: A Group Theory and Ab Initio Analysis. *ACS Photonics* **5**, 1967–1976 (mai. de 2018).
77. Meijer, J., Burchard, B., Domhan, M., Wittmann, C., Gaebel, T., Popa, I., Jelezko, F. & Wrachtrup, J. Generation of single color centers by focused nitrogen implantation. *Applied Physics Letters* **87**, 261909 (dez. de 2005).
78. Cheng, G., Zhang, Y., Yan, L., Huang, H., Huang, Q., Song, Y., Chen, Y. & Tang, Z. A paramagnetic neutral CBVN center in hexagonal boron nitride monolayer for spin qubit application. *Computational Materials Science* **129**, 247–251 (mar. de 2017).
79. Toledo, J. R., De Jesus, D. B., Kianinia, M., Leal, A. S., Fantini, C., Cury, L. A., Safar, G. M., Aharonovich, I. & Krambrock, K. Electron Paramagnetic Resonance signature of point defects in neutron irradiated hexagonal Boron Nitride. *Physical Review B* **98**, 155203 (2018).
80. Ivády, V., Barcza, G., Thiering, G., Li, S., Hamdi, H., Chou, J.-P., Legeza, Ö. & Gali, A. Ab initio theory of the negatively charged boron vacancy qubit in hexagonal boron nitride. *npj Computational Materials* **6**, 41 (dez. de 2020).
81. Zobelli, A., Ewels, C. P., Gloter, A. & Seifert, G. Vacancy migration in hexagonal boron nitride. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **75**, 094104 (mar. de 2007).
82. Zhang, Y., Cheng, G., Peng, W. & Tang, Z. Spintronic and electronic properties of a positively charged NBVN center in hexagonal boron nitride monolayer. *Computational Materials Science* **95**, 316–319 (dez. de 2014).
83. Katzir, A., Suss, J. & Halperin, A. Thermally stimulated currents and thermoluminescence of paramagnetic centers in hexagonal boron nitride. *Physics Letters A* **41**, 117–118 (set. de 1972).
84. Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., Toth, M. & Aharonovich, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nature Nanotechnology* **11**, 37–41 (jan. de 2016).
85. Tran, T. T., Elbadawi, C., Totonjian, D., Lobo, C. J., Grosso, G., Moon, H., Englund, D. R., Ford, M. J., Aharonovich, I. & Toth, M. Robust Multicolor Single Photon Emission from Point Defects in Hexagonal Boron Nitride. *ACS Nano* **10**, 7331–7338 (2016).
86. Abdi, M., Hwang, M.-J., Aghtar, M. & Plenio, M. B. Spin-Mechanical Scheme with Color Centers in Hexagonal Boron Nitride Membranes. *Physical Review Letters* **119**, 233602 (dez. de 2017).
87. Sun, J., Lu, C., Song, Y., Ji, Q., Song, X., Li, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Kong, J. & Liu, Z. Recent progress in the tailored growth of two-dimensional hexagonal boron nitride via chemical vapour deposition. *Chemical Society Reviews* **47**, 4242–4257 (2018).
88. Reimers, J. R., Shen, J., Kianinia, M., Bradac, C., Aharonovich, I., Ford, M. J. & Piecuch, P. Photoluminescence, photophysics, and photochemistry of the v B- defect in hexagonal boron nitride. *Physical Review B* **102**, 144105 (out. de 2020).
89. Stehle, Y., Meyer, H. M., Unocic, R. R., Kidder, M., Polizos, G., Datskos, P. G., Jackson, R., Smirnov, S. N. & Vlassiuk, I. V. Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Monolayer: Control of Nucleation and Crystal Morphology. *Chemistry of Materials* **27**, 8041–8047 (dez. de 2015).

90. Gracio, J. J., Fan, Q. H. & Madaleno, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 374017 (set. de 2010).
91. Grenville-Wells, H. J. & Lonsdale, K. X-ray study of laboratory-made diamonds [1]. *Nature* **181**, 758–759 (1958).
92. Bauer, A., Reischauer, P., Kräusslich, J., Schell, N., Matz, W. & Goetz, K. Structure refinement of the silicon carbide polytypes 4 H and 6 H : unambiguous determination of the refinement parameters. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **57**, 60–67 (jan. de 2001).
93. Wrachtrup, J. Single photons at room temperature. *Nature Nanotechnology* **11**, 7–8 (jan. de 2016).
94. Gupta, S., Yang, J.-H. & Yakobson, B. I. Two-Level Quantum Systems in Two-Dimensional Materials for Single Photon Emission. *Nano Letters* **19**, 408–414 (jan. de 2019).

Apêndices

Apêndice A

Impurezas de ^{75}As em amostras geológicas de 2H-MoS_2

A.1 Introdução

O trabalho desenvolvido com o MoS_2 envolve a caracterização de amostras naturais tipo- p de 2H-MoS_2 provenientes da Itália. Era conhecido previamente que estas amostras estavam dopadas com impurezas de arsênio que ocupam sítios de enxofre na rede cristalina do material. O estudo foi motivado pelo resultado inconsistente obtido por Stesmans *et al.* [1] ao obter o valor de 0,7 meV para a energia de ionização das impurezas de arsênio, um valor incrivelmente baixo, que nas palavras dos autores “revela o arsênio como um aceitador raso notável para a dopagem tipo- p do MoS_2 ”. Este trabalho está voltado para a caracterização do arsênio substitucional através de medidas de EPR e transporte elétrico para verificar a realidade física do valor 0,7 meV para sua energia de ionização, além de propor uma interpretação para o espectro de EPR que se adequa melhor aos dados experimentais coletados.

A.2 Resultados

As amostras naturais de 2H-MoS_2 apresentam sinal de EPR apenas em baixa temperatura ($T < 120\text{ K}$) e anisotrópico em função do ângulo do campo magnético em relação ao eixo cristalográfico $\hat{c}$. Na Figura A.1 são apresentados os espectros de EPR em função da temperatura para o campo magnético perpendicular e paralelo ao eixo $\hat{c}$. Em ambos os casos se nota uma transição no espectro a partir de 60 K, as quatro linhas presentes em temperaturas menores que 60 K colapsam-se em uma linha com o aumento da temperatura, originando um sinal de EPR associado somente à interação Zeeman Eletrônico.

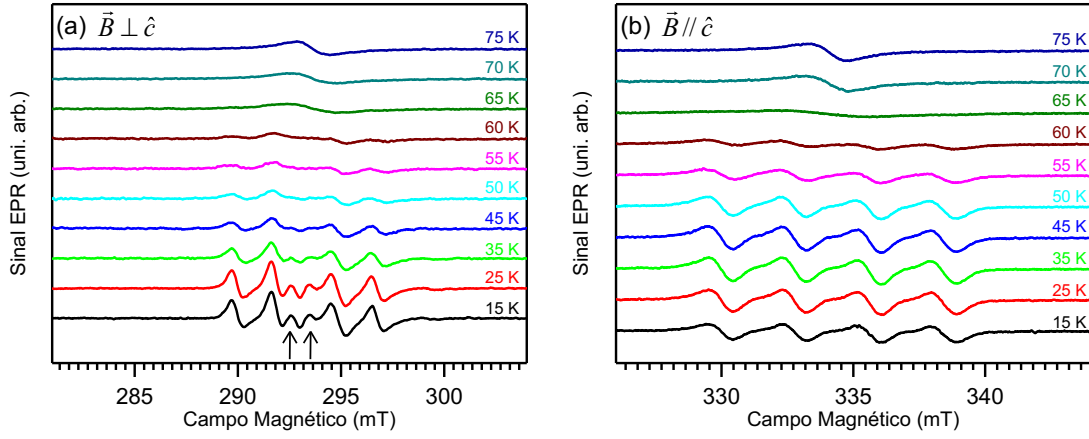


Figura A.1: Espectros de EPR (9,45 GHz) de impurezas de arsênio em 2H-MoS_2 geológico em função da temperatura para o campo magnético (a) perpendicular e (b) paralelo ao eixo $\hat{c}$. As setas indicam as transições resolvidas associadas a interação de quadrupolo nuclear.

Os núcleos que possuem spin nuclear elevado (tal como núcleos de arsênio com $I = 3/2$, 100% de abundância natural), estão sujeitos à interação de quadrupolo nuclear, podendo em alguns casos apresentar transições proibidas de intensidade relevante no espectro de EPR. Na Figura A.1.a as setas indicam duas linhas de ressonância que surgem como consequência deste tipo de interação.

Análises preliminares indicam que o fator-g médio $g_{med} = 2,217$ da impureza paramagnética detectada nas amostras é maior que g_e , isto é, o defeito pontual presente na amostra atua como um aceitador. Além disso, o espectro é formado por quatro linhas igualmente espaçadas e de mesma intensidade que é característico de interações hiperfinas entre um spin nuclear $I = 3/2$ com um spin eletrônico $S = 1/2$ (evidentes quando $\vec{B} \parallel \hat{c}$). Title e Shafer [2] propuseram que íons de arsênio As^{3+} substituindo íons de enxofre S^{2-} satisfazem as duas condições, isto é, esta substituição resulta em um buraco ($S = 1/2$) localizado nos orbitais d do molibdênio sendo atraído pelo arsênio substitucional¹ ($I = 3/2$), produzindo uma interação hiperfina entre os dois que dá origem às quatro linhas no espectro de EPR. Para confirmar esta hipótese, o espectro de EPR para a interação hiperfina entre um buraco e um núcleo de ^{75}As foi simulado para as duas orientações críticas, $\vec{B} \perp \hat{c}$ e $\vec{B} \parallel \hat{c}$, considerando um Hamiltoniano de Spin com simetria axial da forma:

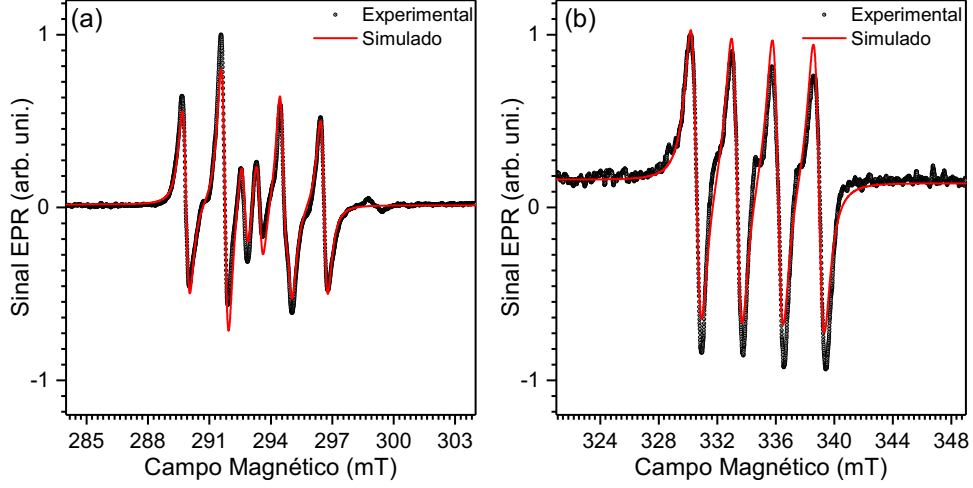
$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} - \mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{P} \cdot \vec{I} \quad (\text{A.1})$$

O Hamiltoniano de Spin presente na Equação A.1 é formado pela contribuição das interações Zeeman eletrônico e nuclear, interação hiperfina e interação de quadrupolo nuclear descrita pelo tensor $\vec{P}$. Os parâmetros utilizados na simulação estão presentes na Tabela A.1 e os espectros simulados são apresentados na Figura A.2.

¹Dado o caráter covalente das ligações S – Mo – S ao longo das camadas de MoS_2 [3], o buraco resultante nos orbitais d do molibdênio é atraído pelo íon de arsênio dada a sua maior eletronegatividade em comparação ao molibdênio.

Tabela A.1: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin para o $\text{MoS}_2\text{:As}$.

$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$A_{\perp}$ (MHz)	$A_{\parallel}$ (MHz)	$P_{\parallel}$ (MHz)
$2,315 \pm 0,002$	$2,021 \pm 0,002$	61 ± 1	79 ± 1	$-16,5 \pm 0,1$


Figura A.2: Espectros de EPR experimentais (medidos em 4,2 K, pontos pretos) e ajustados (linhas vermelhas) para (a) $\vec{B} \perp \hat{c}$ e (b) $\vec{B} \parallel \hat{c}$. Os parâmetros apresentados na Tabela A.1 foram obtidos com os ajustes de forma de linha apresentados nesta figura.

Os espectros calculados para ambas as orientações reproduzem os dados experimentais, cuja contribuição da interação de quadrupolo nuclear contribui, somada às quatro linhas hiperfinas, produz as duas linhas centrais vistas na Figura A.2.a.

Todas as linhas dos espectros de EPR da amostra geológica de MoS_2 tipo- p estão associadas unicamente às impurezas de arsênio, pois apresentam a mesma variação de intensidade em função da temperatura e potência de micro-ondas e possuem a mesma anisotropia para o fator- g .

Um tensor hiperfino axial pode ser escrito como

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a - b & & \\ & a - b & \\ & & a + 2b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{\perp} & & \\ & A_{\perp} & \\ & & A_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

onde a é a contribuição isotrópica para a interação hiperfina e b é a contribuição anisotrópica da interação. Baseado nos valores da interação hiperfina da Tabela A.1, encontra-se os valores $a = 67$ MHz e $b = 6$ MHz para a impureza de ^{75}As , ou seja, a interação hiperfina do sistema é majoritariamente isotrópica, uma vez que b corresponde a apenas 8,95% de a . Esta afirmação é útil para se entender o comportamento em função da temperatura do espectro de EPR apresentado na Figura A.1. Quando a temperatura excede 60 K, as linhas hiperfinas desaparecem e o espectro de EPR passa a ser constituído por uma única linha, isto é, a função de onda do buraco começa a ficar menos localizada em torno do núcleo ^{75}As e o espectro de EPR passa a ser dominado pela interação Zeeman eletrônico.

Este fenômeno também foi observado por Title e Shafer [2], mas a faixa na qual ocorre a transição não havia sido determinada. Portanto, com base nas medidas de EPR em função da temperatura determina-se que aceitadores de ^{75}As em MoS_2 geram um estado localizado para buracos em temperaturas abaixo de 60 K e estados não-localizados em temperaturas superiores.

A concentração de aceitadores também pode ser estimada através da integração dupla do espectro de EPR comparada com uma amostra de referência. O CuSO_4 possui um centro paramagnético por molécula, tornando-o uma boa amostra de referência dada a facilidade para se estimar a concentração de centros paramagnéticos para uma dada massa do composto. O espectro de EPR para o CuSO_4 foi medido em 50 K e comparado com o espectro do aceitador ^{75}As na mesma temperatura, escolhida para minimizar possíveis efeitos dependentes da temperatura do tempo de relaxamento spin-rede. A concentração obtida foi de aproximadamente $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, valor praticamente idêntico ao obtido por Stesmans et al. [1] e na mesma ordem de grandeza do obtido por Title e Shafer [2]. Note que as amostras investigadas neste trabalho e as analisadas em [1] estão praticamente nas mesmas condições, logo propor que a linha central vista nos espectros de EPR para $\vec{B} \perp \hat{c}$ esteja associada a um segundo centro paramagnético com spin eletrônico $S > 1/2$, tal como fez Stesmans et al. [1] ao propor a existência de aglomerados de arsênio é desnecessário, uma vez que cálculos espectrais feitos sem desprezar a interação de quadrupolo nuclear são suficientes para descrever o espectro observado.

As medidas de EPR foram úteis para caracterizar as impurezas de arsênio presentes em amostras naturais de MoS_2 , verificou-se que estas atuam como aceitadores e que o aprisionamento dos portadores de carga pelos defeitos aceitadores da amostra é fortemente influenciado pela temperatura. Entretanto não foi estabelecida a energia de ionização destes aceitadores. Uma forma tradicional de se obter esta grandeza é através de medidas de efeito Hall em função da temperatura, como feito por Fonville *et. al.* [4], uma vez que a ionização de aceitadores e doares contribui para o transporte de carga em um material. Na Figura A.3 é apresentada a densidade de buracos da amostra em função da temperatura obtida através de medidas de efeito Hall. A densidade de buracos livres em 300 K é de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, consistente com o valor estimado de buracos aprisionados em 50 K feita através das medidas de EPR. Abaixo de 60 K a resistividade da amostra é muito elevada ($> 10 \text{ G}\Omega$) impossibilitando que as medidas de transporte elétrico fossem feitas. Novamente esta característica está de acordo com o observado nas medidas de EPR, justamente abaixo de 60 K os portadores de carga na amostra são aprisionados pelas impurezas de arsênio, consequentemente aumentando sua resistência elétrica.

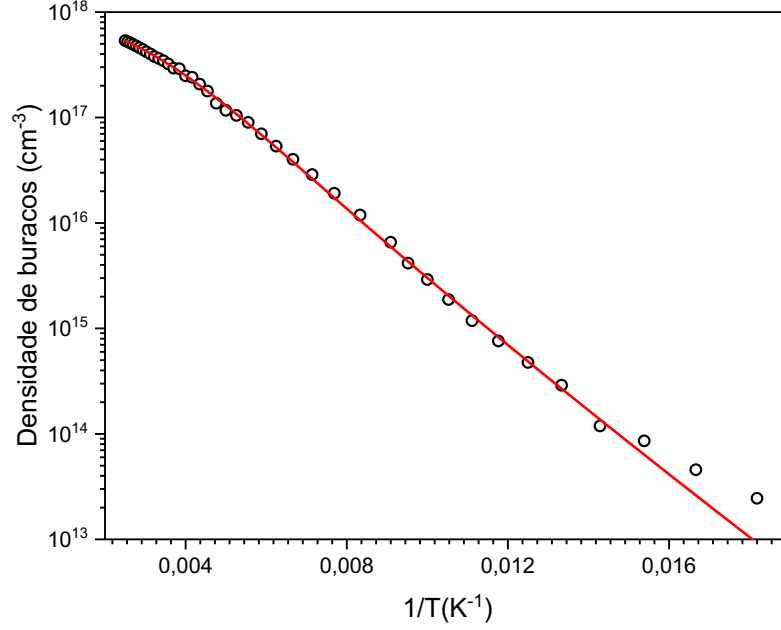


Figura A.3: Densidade de buracos na amostra natural tipo-p de MoS_2 dopada com impurezas de arsênio em função do inverso da temperatura.

No modelo utilizado para ajustar os dados experimentais da Figura A.3 considera-se que a amostra tenha um único tipo de aceitador que possua apenas um entre dois estados de ionização possíveis; ionizado ou não-ionizado. Além disso, a energia de ionização está vários kT abaixo do nível de Fermi [5]. Neste modelo, a densidade p de buracos é dada por

$$p = \frac{1}{2} (\phi_A + N_D) \left\{ \left[1 + \frac{4\phi_A (N_A - N_D)}{(\phi_A + N_D)^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (\text{A.3})$$

onde N_A e N_D são a densidade de aceitadores e doadores respectivamente, $\phi_A = \phi_0 e^{\frac{-E_a}{kT}}$ onde ϕ_0 é um parâmetro que inclui a densidade de estados efetivos na banda de valência, fatores de degenerescência e a parte linear da dependência com a temperatura da energia de ionização dos aceitadores. E_a representa a energia de ionização do aceitador em zero Kelvin.

O ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura A.3 feito com a Equação A.3 fornece uma energia de ativação $E_a = (52 \pm 7)$ meV para o aceitador de arsênio e uma razão de compensação N_A/N_D de aproximadamente 58%. A aplicação do modelo hidrogenóide para aceitadores rasos, usando $m_h^* = 0,56m_0$ para a massa efetiva dos buracos na banda de valência [6] e $\varepsilon_r = 12,8$ para a permissividade estática relativa do MoS_2 [7] na Equação A.4, fornece o valor de 46 meV para a energia de ionização que está dentro da faixa de erro para o valor obtido experimentalmente.

$$13,6 \frac{m_h^*}{m_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \right)^2 = 46 \text{ meV} \quad (\text{A.4})$$

O uso de um modelo físico mais robusto do que o proposto por Stesmans *et al.* [1] apresenta parâmetros físicos para descrever as propriedades elétricas da impureza de arsênio

compatíveis com o comportamento qualitativo verificado nas medidas de EPR. A amostra de fato apresenta condução por buracos, apesar da compensação indicar a presença de defeitos doadores, e o arsênio atua como aceitador raso dada sua baixa energia de ionização. Além disso, esse valor condiz com a estabilidade do estado paramagnético do arsênio entre 4,2 K e 60 K, uma vez que esta faixa de temperatura é insuficiente para ionizar a impureza e justifica por que o defeito doador que compensa o arsênio não é observado nas medidas de EPR. A presença de um aceitador raso desloca o nível de Fermi para mais próximo da banda de valência, possivelmente eliminando o estado paramagnético de um doador raso.

Referências

1. Stesmans, A., Iacovo, S. & Afanas'ev, V. V. ESR study of p-type natural 2H-polytype MoS₂ crystals: The As acceptor activity. *Applied Physics Letters* **109**, 172104 (out. de 2016).
2. Title, R. S. & Shafer, M. W. Electron-Paramagnetic-Resonance Studies on Arsenic Acceptors in Natural (2H) and Synthetic (3R) MoS₂ Crystals. *Physical Review B* **8**, 615–620 (jul. de 1973).
3. McMenamin, J. C. & Spicer, W. E. Photoemission Studies of the Layered Dichalcogenides NbSe₃, and MoS₃, and a Modification of the Current Band Models. *Physical Review Letters* **29**, 1501–1504 (nov. de 1972).
4. Fonville, R. M. M., Geertsma, W. & Haas, C. On the nature of the top of the valence band in layered Mo and W dichalcogenides. *Physica Status Solidi (b)* **85**, 621–627 (fev. de 1978).
5. Look, D. C. em *Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices* 117 (Wiley, New York, 1989).
6. Scalise, E., Houssa, M., Pourtois, G., Afanas-ev, V. & Stesmans, A. First-principles study of strained 2D MoS₂. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **56**, 416–421 (fev. de 2014).
7. Kumar, A. & Ahluwalia, P. Tunable dielectric response of transition metals dichalcogenides MX₂ (M=Mo, W; X=S, Se, Te): Effect of quantum confinement. *Physica B: Condensed Matter* **407**, 4627–4634 (dez. de 2012).

Apêndice B

O centro de cor O^- em montebrasita

B.1 Introdução

O estudo e manipulação de defeitos pontuais na imensa maioria das vezes tem como objetivo principal a otimização de propriedades óticas, elétricas e estruturais de materiais para aplicações em dispositivos micro e optoeletrônicos, processos fotocatalíticos e outros. Em outras palavras, o objetivo a ser alcançado tem um caráter acadêmico e/ou tecnológico. Entretanto, por vezes o objetivo desejado possui inspiração mercadológica, tal como o processo de coloração em materiais gemológicos visando aumentar o valor agregado da gema.

Neste trabalho foi estudada as condições para o surgimento da coloração azul no mineral montebrasita (fórmula química $LiAlPO_4OH$) após este ser irradiado com elétrons, associando o ganho de cor com a produção de centros O^- gerados após a quebra de hidroxilas da rede cristalina do material. Discute-se também as causas desta cor não ser produzida quando o processo de irradiação empregado envolve apenas fótons, isto é, raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co .

B.2 Resultados

Os procedimentos executados para a geração e caracterização de centros de cor em montebrasita foram feitos a partir de amostras monocristalinas e transparentes deste mineral. Caracterizações iniciais indicam presença de impurezas nióbio e vanádio [1]. As amostras foram separadas em três grupos distintos para este trabalho: (i) o primeiro com as amostras naturais e sem nenhuma exposição à tratamentos térmicos e processos de irradiação, (ii) amostras irradiadas com raios gama em doses cumulativas de 50 ou 200 kGy até atingir o valor máximo de 1 MGy e (iii) amostras irradiadas com elétrons em uma dose única de 80 MGy.

Medidas de absorção ótica no intervalo UV-VIS indicam que as amostras não-irradiadas e expostas a radiação ionizante (em qualquer dose aplicada no intervalo de 0 a 1 MGy) não

possuem nenhuma banda de absorção na região do espectro visível, enquanto a irradiação com elétrons gera uma intensa banda de absorção na região do ultravioleta acompanhada de uma suave banda larga de absorção no entorno de 580 nm, conforme ilustrado na Figura B.1. Fotografias das amostras ilustram a coloração levemente azulada que surge na amostra irradiada com elétrons (ver inserção na Figura B.1).

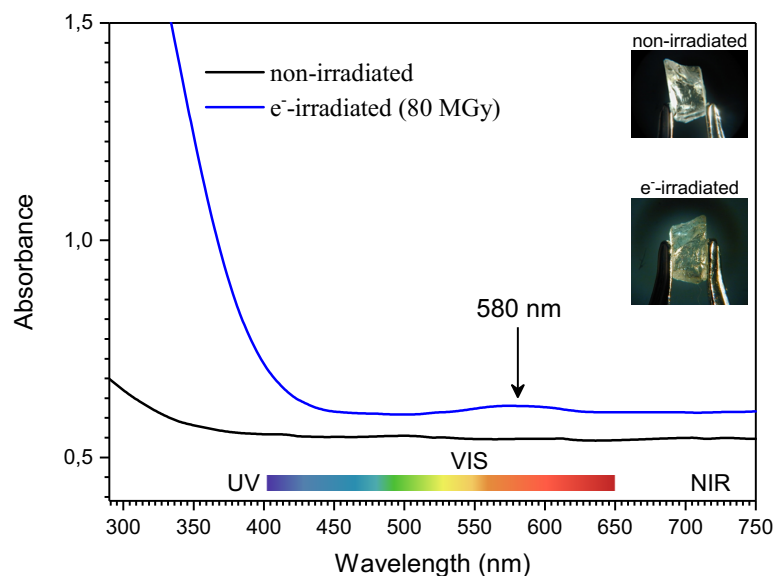


Figura B.1: Espectros de absorção óptica das amostras de montebrasita irradiadas com elétrons (linha azul) e raios gama (linha preta). As fotos inseridas no gráfico indicam a coloração levemente azulada que o mineral adquire após irradiação com elétrons.

Os espectros de EPR das amostras não irradiadas e irradiadas com raios gama e elétrons são apresentados na Figura B.2. Em todas as amostras a presença das já citadas impurezas de nióbio ou vanádio [1] foi observada, com seu espectro de EPR evidente quando a amostra não é submetida a nenhum processo de irradiação (Figura B.2.a). Com a irradiação gama dois sinais intensos são produzidos; o primeiro composto por 11 linhas exibindo relação de intensidade entre elas de, aproximadamente, 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1. Este sinal está identificado como O^- na Figura B.2.b. O segundo sinal é composto por 3 linhas intensas com razão de intensidade 1:2:1 acompanhado de linhas satélites de baixa intensidade. Este sinal está identificado como Ti^{3+} (I) (Figura B.2.c).

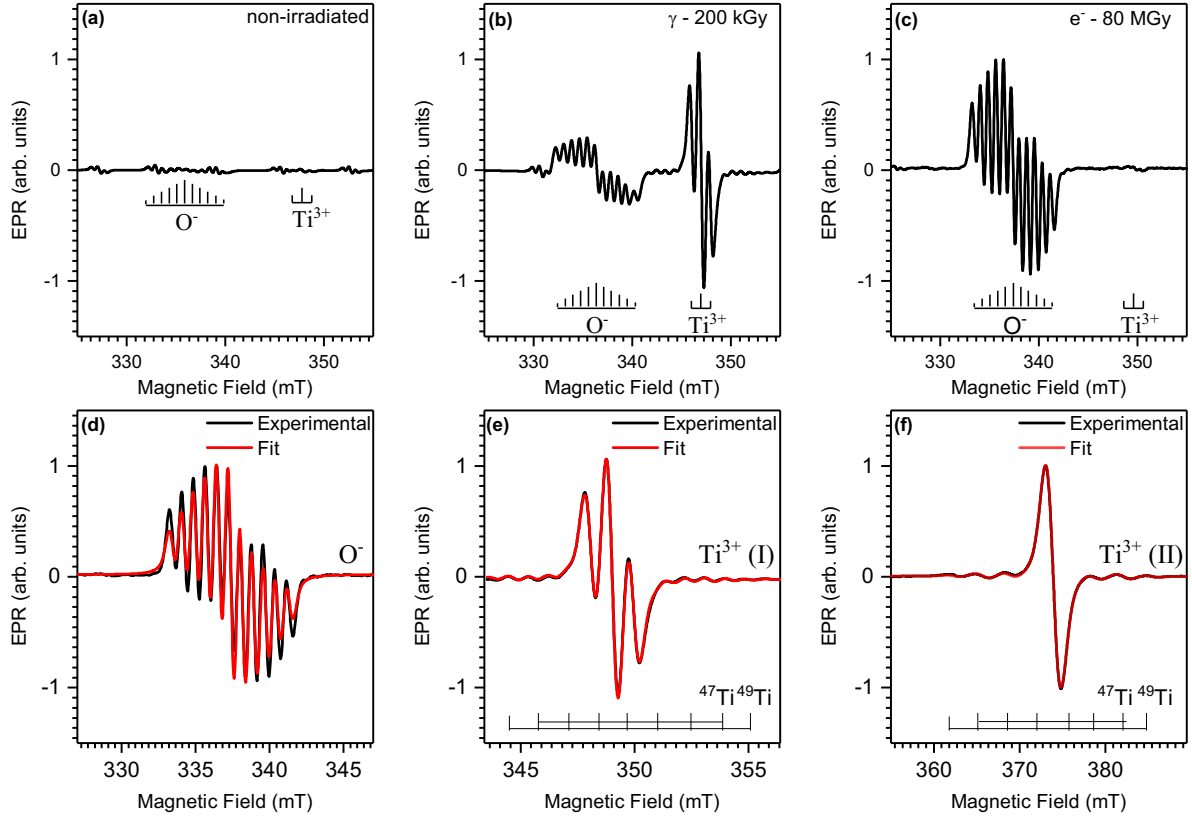


Figura B.2: Espectros de EPR das amostras de montebrasita: (a) antes dos processos de irradiação, (b) após irradiação gama (200 kGy) e (c) após irradiação com elétrons (80 MGy), todos medidos em temperatura ambiente e com o campo magnético aplicado ao longo do eixo $\hat{a}$. (d–f) Os espectros experimentais de cada defeito estão representados pelas linhas pretas, enquanto os espectros simulados estão representados pelas linhas vermelhas. Os espectros em (d) e (e) foram medidos em temperatura ambiente na amostra irradiada com raios gama, enquanto o espectro em (f) foi medido em 15 K para a amostra irradiada com elétrons. Os três defeitos analisados são o centro O^- (d) e dois centros envolvendo impurezas de titânio; Ti^{3+} (I) (e) e Ti^{3+} (II) (f).

Para identificar os defeitos produzidos pelas técnicas de irradiação, ajustes espectrais em cima da forma de linha de seus espectros de EPR foram empregados. As 11 linhas do centro O^- podem ser produzidas quando dois núcleos de alumínio (^{27}Al , $I = 5/2$ com 100% de abundância natural) em posições aproximadamente equivalentes (já que a razão de intensidade entre as linhas não obedece exatamente a proporção citada anteriormente) interagem com um spin eletrônico $S = 1/2$ por meio de interações hiperfinas. Dada a estrutura cristalina da montebrasita, esta configuração pode ser obtida quando uma hidroxila ligada entre dois átomos de Al é quebrada ou ionizada, de forma que o átomo de oxigênio ($I = 0$, 100% de abundância natural) fique paramagnético. Tal sistema reproduz satisfatoriamente os dados experimentais, conforme ilustrado na Figura B.2.d. Em relação ao centro Ti^{3+} (I), sua associação direta à presença de impurezas de titânio se dá pela existência das linhas satélites em seu espectro de EPR. Tais linhas de baixa intensidade são muito bem descritas por uma interação hiperfina de um elétron ($S = 1/2$) com os isótopos 47 e 49 do titânio (spins nucleares iguais a $5/2$ e $7/2$, respectivamente). As três linhas centrais de alta intensidade passam a ser descritas pela interação superhiperfina entre o

elétron desemparelhado com dois núcleos de spin nuclear $I = 1/2$ que, na estrutura da montebrasita, podem ser reproduzidas quando uma impureza de titânio ocupa o sítio de um átomo de alumínio. Assim, o titânio substitucional (considerando todos os seus isótopos, inclusive o ^{48}Ti com 87,1% de abundância e sem spin nuclear) fica ligado lateralmente à duas hidroxilas, das quais os átomos de hidrogênio ($I = 1/2$, 100% de abundância) são os responsáveis pelo desdobramento superhiperfino observado, enquanto as linhas satélites ficam associadas às interações hiperfinas dos isótopos de titânio com spin nuclear não nulo. Tal modelo reproduz com exatidão os dados experimentais (Figura B.2.e).

É importante destacar que os processos de irradiação ionizante e de elétrons em montebrasita apresentam semelhanças, mas também diferenças; o centro O^- é produzido por ambos os processos, enquanto o centro Ti^{3+} (I) é produzido exclusivamente pela irradiação com raios gama. Este fato contribui para a formulação de como o centro O^- é formado nas amostras, conforme será discutido mais adiante, justificando o motivo de que apenas a irradiação com elétrons foi capaz de produzir cor no material.

Um terceiro defeito pontual, também associado à impurezas de titânio, foi observado em todas as amostras quando as medidas de EPR são feitas em baixa temperatura (15 K). Este defeito está nomeado como Ti^{3+} (II) na Figura B.2.f. A ausência da interação superhiperfina entre um spin eletrônico $S = 1/2$ com dois núcleos de hidrogênio, sugere que esta impureza está localizada numa posição intersticial da rede cristalina do material ou em algum arranjo nos sítios de Al que impedem a interação com os átomos de hidrogênio da localidade. Por existir antes e após os processos de irradiação, este defeito não possui influência sobre o ganho de cor do material e, portanto, não é de grande interesse para este trabalho. Por simplicidade, a partir de agora o centro Ti^{3+} (I) será referido apenas como Ti^{3+} .

Ajustes das posições de linha da dependência angular de EPR dos três defeitos apresentados na Figura B.2 foram feitos em três planos mutualmente perpendiculares, definidos pela direções dos eixos cristalográficos **a** (normal ao plano de clivagem perfeita), **b*** e **c***: **c*b*c***, **c*ac*** e **b*ab***. Os ajustes das posições de linha estão apresentados na Figura B.3 e os parâmetros dos Hamiltonianos de spin obtidos durante os processos de diagonalização são apresentados na Tabela B.1.

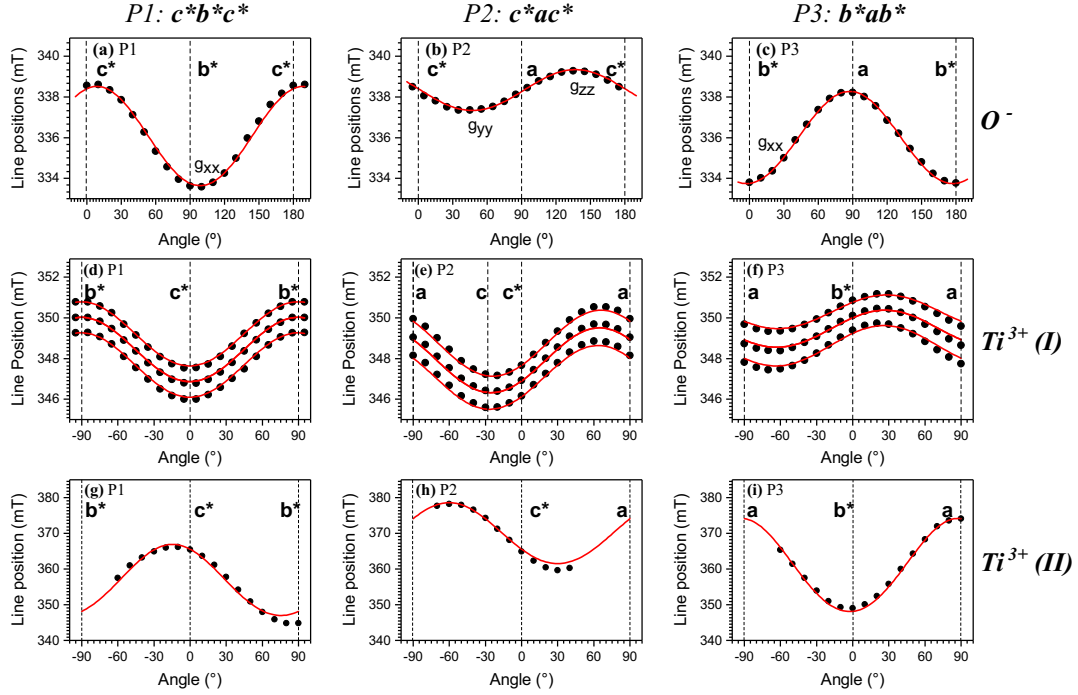


Figura B.3: Dependências angulares de EPR experimentais (pontos pretos) e ajustadas (linhas vermelhas) para as amostras de montebrasita, medidas em três planos mutuamente perpendiculares: P1: $c^*b^*c^*$, P2: c^*ac^* e P3: b^*ab^* . As dependências angulares de EPR dos defeitos O^- , Ti^{3+} (I) e Ti^{3+} (II) estão representadas nos painéis (a-c), (e-f) e (g-i), respectivamente.

Tabela B.1: Parâmetros do Hamiltoniano de spin obtidos durante os ajustes de posição de linha das dependências angulares dos defeitos O^- , Ti^{3+} (I) e Ti^{3+} (II).

Centro O ⁻									
Amostra irradiada com raios gama – 300 K					Amostra irradiada com elétrons – 300 K				
tensor-g			2 × ²⁷ Al shf (MHz)		tensor-g				
	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}	a/h	b/h	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}	
	1.9946 (2)	2.0075 (2)	2.0280 (2)	-18.1 (1)	1.1 (1)	1.9930 (2)	2.0049 (2)	2.0270 (1)	
θ	53 (1)	141 (1)	78 (1)			50 (1)	40 (1)	92 (1)	
φ	106 (1)	131 (1)	205 (1)			355 (1)	179 (1)	267 (1)	
Centro Ti3+ (I)									
Amostra irradiada com raios gama - 300 K									
tensor-g			^{47,49} Ti hf(MHz)						
	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}	A _{xx} /h	A _{yy} /h	A _{zz} /h	a/h	b/h	b'/h
	1.9294 (1)	1.9386 (1)	1.9532 (1)	20.1 (9)	21.0 (7)	25.2 (7)	22 (2)	1.5 (2)	0.4 (1)
θ	57 (1)	44 (1)	64 (1)	71 (1)	87 (1)	19 (1)	A _{hf} /h (MHz) para $\vec{B} \parallel \hat{a}$		
φ	253 (1)	121 (1)	1 (1)	253 (1)	162 (1)	62 (1)	46.5 (1)		
							2 × ¹ H A _{hf} /h (MHz) para $\vec{B} \parallel \hat{a}$		
							24.9 (1)		
Centro Ti3+ (II)									
Amostra irradiada com elétrons - 15 K									
tensor-g			^{47,49} Ti hf (MHz) para $\vec{B} \parallel \hat{a}$						
	g _{xx}	g _{yy}	g _{zz}						
	1.782 (3)	1.873 (4)	1.951 (2)	83.1 (1)					
θ	32 (1)	58 (1)	91 (1)						
φ	348 (1)	167 (1)	77 (1)						

O ponto mais importante que pode ser extraído dos ajustes de dependência angular, além da confirmação de que os modelos propostos para os ajustes da forma de linha também se mostraram acertados para as dependências angulares de EPR, é o fato de que o centro O^- produzido em montebrasita independe do tipo de irradiação empregado, isto é, seus parâmetros do Hamiltoniano de spin e, conseqüentemente, sua localização na rede cristalina e simetria local, são basicamente os mesmos, sendo irrelevante se o centro foi produzido pela radiação gama ou de elétrons.

O defeito O^- é um conhecido centro de cor que pode ser produzido em minerais que contenham íons de hidroxila em sua rede cristalina [2–5]. A cor surge devido à bandas de absorção na região do visível causadas pela transferência de um buraco presente num átomo de oxigênio (o próprio oxigênio do centro O^-) que salta para outro oxigênio (sem buracos desemparelhados nos orbitais) devido à energia que este buraco adquire quando absorve fótons de frequência visível. Este processo de transferência de carga entre os oxigênios ocorre infinitamente, enquanto houver a excitação ótica. Na Figura B.4 esta ilustrada este arranjo dos átomos de oxigênio.

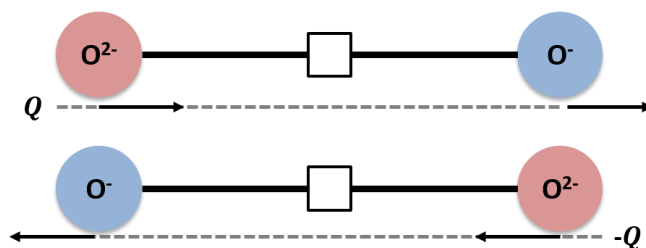


Figura B.4: Representação da dinâmica que uma carga possui em um centro O^- . Um buraco é compartilhado entre dois átomos de oxigênio em diferentes estados de carga. A transferência da carga é feita através de excitação ótica. Q indica uma coordenada generalizada de posição e o quadrado representa um defeito aceitador ligado aos dois átomos de oxigênio, que no caso da montebrasita é o átomo de alumínio.

A intensidade dos espectros de EPR dos centros O^- produzidos por irradiação gama satura com doses acima de 100 kGy, a mesma saturação foi observada para o sinal do centro Ti^{3+} . Em contrapartida, o centro O^- produzido pela irradiação com elétrons apresenta um espectro de EPR aproximadamente 5 vezes mais intenso em comparação à amostra já saturada pela irradiação gama. Portanto, os centros O^- produzidos pela radiação ionizante possuem menor concentração, justificando a ausência cor nas amostras quando submetidas à este processo de irradiação, isto é, a baixa concentração destes centros de cor não gera uma banda de absorção ótica intensa o suficiente para que haja modificação na cor do material.

A saturação do sinal de EPR dos centros O^- e Ti^{3+} nas amostras irradiadas com gama, pode ser interpretada como consequência do processo de formação do centro O^- por este tipo de irradiação: a hidroxila é ionizada e ejeta um elétron para a rede, deixando portanto, um buraco paramagnético no oxigênio responsável pelo surgimento de seu espectro de EPR. Este elétron ejetado para a rede é então capturado por uma impureza de titânio que

torna-se também paramagnética. Antes da irradiação, o espectro de EPR destes defeitos possui intensidade desprezível, indicando que o titânio ao substituir o alumínio, entra na rede do material com estado de oxidação 4+, igual ao do alumínio, permanecendo diamagnético. Com a captura do elétron removido da hidroxila, seu estado de oxidação passa para 3+ ficando, portanto, paramagnético. Assim, a concentração de centros O^- fica limitada pela concentração de impurezas de titânio que capturam o elétron removido da hidroxila.

Já a irradiação com elétrons, apesar de formar o mesmo centro O^- que o da radiação ionizante, o processo como isto ocorre é diferente. Como não há formação do centro Ti^{3+} , o bombardeamento de elétrons possivelmente quebra a ligação da hidroxila, removendo o átomo de hidrogênio H da rede. Como H atômico é naturalmente paramagnético, mas nenhum sinal de EPR que possa ser atribuído a ele é visto na amostra irradiada com elétrons, pode-se especular que durante a quebra das hidroxilas este hidrogênio atômico migra pela rede até se recombinar com outro hidrogênio, formando a molécula H_2 , que por sua vez é diamagnética. Este processo de formação fica, portanto, limitado apenas à quantidade de hidroxilas disponíveis na rede cristalina, sendo obviamente muito maior do que a quantidade de impurezas, por isso a cor gerada por este processo de irradiação é perceptível à olho nu.

Referências

1. Dias, L. N., Pinheiro, M. V. B., Moreira, R. L., Krambrock, K., Guedes, K. J., Filho, L. A. D. M., Karfunkel, J., Schnellrath, J. & Scholz, R. Spectroscopic characterization of transition metal impurities in natural montebrasite/amblygonite. *American Mineralogist* **96**, 42–52 (jan. de 2011).
2. Schirmer, O. F. O- bound small polarons in oxide materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, R667–R704 (nov. de 2006).
3. Schirmer, O. F. Holes bound as small polarons to acceptor defects in oxide materials: why are their thermal ionization energies so high? *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 334218 (ago. de 2011).
4. Li, R., Li, Z. & Pan, Y. Single-crystal EPR and DFT study of a $^{VI}Al-O^--^{VI}Al$ center in jeremejevite: electronic structure and ^{27}Al hyperfine constants. *Physics and Chemistry of Minerals* **39**, 491–501 (jun. de 2012).
5. Krambrock, K., Ribeiro, L. G. M., Pinheiro, M. V. B., Leal, A. S., Menezes, M. A. d. B. C. & Spaeth, J. -M. Color centers in topaz: comparison between neutron and gamma irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals* **34**, 437–444 (ago. de 2007).