



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/11.28.14.50-TDI

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE AMOSTRAS DE EuTe E PbEuTe CRESCIDAS SOBRE BaF_2

Emilio Heredia Suárez

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Paulo Motisuke, e Fernando Iikawa aprovada em 13 de dezembro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3D53ATP>>

INPE
São José dos Campos
2012

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivêca Sant'Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/11.28.14.50-TDI

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE AMOSTRAS DE EuTe E PbEuTe CRESCIDAS SOBRE BaF_2

Emilio Heredia Suárez

Tese de Doutorado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Ciência e
Tecnologia de Materiais e Sensores,
orientada pelos Drs. Paulo Moti-
suke, e Fernando Iikawa aprovada
em 13 de dezembro de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3D53ATP>>

INPE
São José dos Campos
2012

H42p Heredia, Emilio Suárez .
Propriedades estruturais e ópticas de amostras de EuTe E PbEuTe crescidas sobre BaF₂ / Emilio Heredia Suárez. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxx + 151 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/11.28.14.50-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materias e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Paulo Motisuke, e Fernando Iikawa.

1. telureto de európio. 2. epitaxia por feixes moleculares.
3. chumbo. 4. propriedades ópticas. 5. propriedades estruturais.
I.Título.

CDU 629.7:621.03

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Paulo Motisuke


Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Fernando Iikawa


Orientador(a) / UNICAMP / Campinas - SP

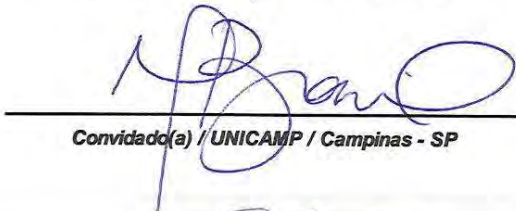
Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi


Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Eduardo Abramof


Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra Maria José S.P Brasil


Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Dr. Sukarno Olavo Ferreira


Convidado(a) / UFV / Viçosa - MG

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

☒ unanimidade

Aluno (a): **Emílio Heredia Suárez**

São José dos Campos, 13 de Dezembro de 2012

Aos que ajudaram com paciência na minha longa marcha até aqui

AGRADECIMENTOS

Este trabalho, como quase tudo na ciência moderna, é fruto do esforço coletivo. Nesta seção vou tentar mencionar e agradecer às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram, não só ao trabalho descrito aqui, mas também à minha formação profissional.

Em especial agradeço aos meus orientadores, Paulo Motisuke e Fernando Iikawa, por compartilharem comigo a sua experiência, pela guia constante e pela paciência infinita. Recebi também grande ajuda e apoio dos pesquisadores do LAS-INPE, GPO-UNICAMP e LNLS, em especial de Paulo Rappl, Maria José Brasil, Eduardo Abramof, Enzo Granato, Erasmo Andrada e Silva, Huberto Closs e Ângelo Malachias. A todos, muito obrigado.

Agradeço ao Milton Tanabe, João Paulo Barros, Maria Lucia Brison, Eduardo Silva e Milton Silva, membros do GPO-IFGW-UNICAMP e do LAS-INPE, pelo apoio técnico. Salientando em especial a ajuda que recebi de Milton Tanabe que foi essencial e frequente.

Devo muito também aos professores e colaboradores que tive durante este tempo no INPE e na UNICAMP, e que me ajudaram a crescer como pessoa e como cientista. Especialmente, à Maria do Carmo de Andrade e Nono, Leonel Perondi, Antônio Beloto, Nelson Veissid, Maurício Fabbri, Ram Kishore, José Corat, Chen Ying An, José Roberto Senna, Neidênei Gomes Ferreira, Irajá Newton Bandeira, César Boschetti, Marcelo Lopes de Oliveira, Petrônio Noronha de Souza, e Lisandro P. Cardoso, entre outros. Obrigado.

Especialmente importante foi o apoio da minha família, em especial da minha esposa Beatriz, que como física, também contribuiu na interpretação dos resultados deste estudo.

Agradeço também aos meus colegas e amigos do INPE e UNICAMP, os quais se tornaram quase família. Em especial à Divani Barbosa e Leandro Gavinier, Roarnei Alves, Maxson Vieira, Eduardo Aragão, Tiago Paes, Wiliam de Melo, Jorge Ramos,

Jose Luis Gonzales, Everton Gadret, Miguel Angel Gonzalez, Angela María Ortiz, Iram Tajawan, Graciely Santos, Paulo Gomez e Favio Ardito, tentando mencionar apenas alguns.

Agradeço também ao SID, em especial à Yolanda Ribeiro da Silva Souza pela revisão rigorosa do manuscrito e pela ajuda na adequação da versão final às normas do INPE.

Finalmente, quero agradecer ao Brasil, ao seu povo e instituições, por terem me acolhido e me permitido continuar crescendo profissionalmente durante estes anos. Sinceramente tenho me sentido mais aceito e livre no Brasil do que no país onde nasci. Nunca esquecerei.

Se alguém achar que me olvidei de menciona-lo (a), me desculpe! Agradeço a você também.

Obrigado a todos.

RESUMO

A pesquisa sobre semicondutores magnéticos é de relevância na atualidade, devido a possíveis aplicações em dispositivo magneto ópticos e spintrônicos. O EuTe foi um dos primeiros semicondutores magnéticos intrínsecos a ser descoberto e tem sido amplamente estudado, porém, até hoje, as suas propriedades ópticas e eletrônicas não são completamente conhecidas ou compreendidas. Adicionalmente, quando o átomo de Eu é parcialmente substituído por Pb na liga $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ aparecem novas e interessantes propriedades. Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais de ilhas e filmes finos de EuTe e as propriedades ópticas de filmes finos de EuTe e $\text{Pb}(x)\text{Eu}(1-x)\text{Te}$ com até 20 % de Pb, crescidos por epitaxia de feixes moleculares sobre substratos de BaF_2 (111). O estudo por difração de raios-x das ilhas de EuTe mostrou que, quando são utilizadas baixas temperaturas do substrato durante o crescimento, as mesmas apresentam parâmetros de rede no plano maiores do que a do EuTe relaxado, mesmo estando sobre um substrato de parâmetro de rede menor. Tal efeito, chamado de super compensação do descasamento de parâmetro de rede, nunca tinha sido observado experimentalmente em nenhum material e isto pode ter aplicações práticas, por exemplo, na engenharia de estruturas de bandas de semicondutores. O estudo das propriedades ópticas, por outro lado, revelou que quando se utilizam altas densidades de potência de excitação, os espectros de PL da liga PbEuTe (com até 5 % de Pb) apresentam uma nova banda de emissão centrada em energias maiores do que às das bandas excitônicas conhecidas como MXs, observadas nos trabalhos anteriores publicados na literatura. Com a aplicação de campos magnéticos, em filmes de EuTe a nova banda se desloca para energias menores com uma taxa de ~ 40 meV/T na geometria de Faraday, valor superior ao das demais bandas de emissão mencionadas na literatura. Adicionalmente, nas amostras com Pb, para campos magnéticos aplicados relativamente altos, esta banda se desdobra em até 3 sub-bandas com taxas de deslocamento diferentes. O comportamento da nova banda em função da temperatura também é diferente ao das bandas MXs, em particular a nova banda é visível a temperaturas de nitrogênio líquido e superiores, o que aumenta o intervalo de temperaturas em que poderiam operar dispositivos opto eletrônicos e spintrônicos baseados em PbEuTe . As possíveis origens da nova banda de PL no EuTe e PbEuTe são discutidas no trabalho. O estudo do espalhamento Raman para amostras de EuTe e PbEuTe também revelou diferenças nos espectros com e sem adição de chumbo. Essencialmente, a presença de Pb na estrutura, substituindo o Eu, muda a simetria dos modos de vibração alterando a regra de seleção, o que pode ter provocado a mudança nos espectros Raman entre EuTe e PbEuTe . Estes e outros resultados discutidos no trabalho incrementam o nosso conhecimento sobre as propriedades do EuTe e PbEuTe e podem contribuir para estimular novas investigações teóricas e experimentais nesses materiais.

OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF EuTe AND PbEuTe GROWN ON BaF₂

ABSTRACT

The research on magnetic semiconductors is now more relevant than has ever been, due to their potential applications in magneto optic and spintronic devices. EuTe was one of the first intrinsic magnetic semiconductors to be discovered, and has been extensively studied since then. Nevertheless, still today its electronic and optical properties are not completely known or understood. Furthermore, when Eu is partially substituted by Pb in the alloy Pb(x)Eu(1-x)Te, new and interesting properties appear. The present work reports the investigation of the structural properties of EuTe islands and thin films, and of the optical properties of EuTe and Pb(x)Eu(1-x)Te (x up to 20 % Pb) thin films, grown by molecular beam epitaxy over BaF₂ (111). The x-ray diffraction investigation of the EuTe islands shows that if low substrate temperatures are used during growth, the islands have in-plane lattices parameters bigger than relaxed EuTe (they are effectively under tensile strain), while compressive strain is expected for epitaxial growths on substrates with smaller lattice parameters. This effect, known as mismatch overcompensation, had never been experimentally observed and could find practical applications, for instance, in the engineering of semiconductor nanostructures energy levels. Also, it was observed that the photoluminescence spectra of EuTe and Pb(x)Eu(1-x)Te thin films (with x up to 5 %), obtained under high excitation power densities at low temperatures, shows a new band. The new band is centered at energies higher than the previously reported MXs bands and with, applied magnetic field, shifts to lower energies at rates even higher than the MXs (in EuTe, ~40 meV/T in Faraday geometry). Additionally, in the alloy, the new band is clearly split into 2 or 3 sub bands (depending on the Pb content) with different shift rates by the application of a relatively strong magnetic field ($B > 1$ T). The new band and MXs behaviors with temperature also differ. For instance, the new band is visible at liquid nitrogen temperatures and up, while the MXs vanish at ~40 K. This finding in particular, increases the range of operating temperature of potential optoelectronic and spintronics devices based on EuTe. The possible origin of the new high-energy band in EuTe and PbEuTe is discussed in the text. The Raman spectra of EuTe and PbEuTe samples are also different. Essentially, the presence of Pb in the crystal lattice changes the symmetry of the vibration modes observed during the scattering process, thus making new peaks appear on the spectra. The new peaks in the spectra of the alloy come presumably from TO and mixed-mode phonons, while only peaks due to LO modes appear in pure EuTe. In addition, the intensity of the 1th order Raman scattering, relative to the 2nd order, increases with increasing Pb content, probably due to the relaxation of the Raman selection-rules by chemical disorder. These results and others discussed in this work, increase our knowledge on the basic properties of EuTe and PbEuTe, and might also contribute towards finding new practical applications for these interesting materials. Nevertheless, there is much more to learn about them, and based in the findings that have been made, further research in this area would be promising.

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 – Representação esquemática do poço de energia gerado pelo alinhamento dos momentos magnéticos localizados na região em torno do portador, quando se forma um PM em um material AFM.....	18
3.1 - Estrutura cristalina do EuTe. (a) – Célula unitária (não primitiva). (b) - Corte na direção [111], mostrando a superfície terminada em um plano contendo Eu.	19
3.2 - Estrutura cristalina do BaF2. (a) – Célula unitária (não primitiva). (b) - Corte na direção [111], mostrando a superfície terminada em um plano de F.....	20
3.3 - Primeira zona de Brillouin da estrutura FCC.	20
3.4 - Ordenação magnética no EuTe na fase AF. (a) – Planos (111) mostrando spins com orientações antiparalelas. (b) – Direções de fácil magnetização $\langle 1\ 1\ -2 \rangle$ e de difícil magnetização $\langle 1\ -1\ 0 \rangle$. Há 3 direções equivalentes de cada tipo, diferenciadas pelo tipo de linha na figura.	21
3.5 – Magnetização em um material AF, em função do campo externo aplicado. Curva (a) - campo externo aplicado na direção de fácil magnetização. Curva (b) - campo externo aplicado na direção de difícil magnetização.	22
3.6 - Dependência de H_c com a temperatura no EuTe volumétrico. O campo foi aplicado na direção (100).....	24
3.7 – Primeiras bandas de condução do EuTe segundo Mathi e Nolting [64], calculadas para as fases AFM (esquerda) e FM (direita).	26
3.8 – (a) Estrutura de níveis de energia no EuTe calculados utilizando o ciclo de Born-Haber para cristais iônicos. (b) Separação fina dos níveis de energia 4f (à direita) e 5d (à esquerda) no EuTe.....	27
3.9 – Curvas de dispersão de fônons calculadas teoricamente para o EuTe. Os pontos abertos representam dados experimentais.	31
4.1 – Esquema da difração de raios-x numa estrutura cúbica periódica segundo o modelo de Bragg.	38
4.2 - Ângulos instrumentais na configuração de GID, durante as medidas realizadas no LNLS. 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o detector, ω é o ângulo da amostra em relação ao feixe incidente (igual a θ na condição de reflexão especular) e φ é o ângulo que forma o feixe incidente com a superfície da amostras ($\varphi \sim 0$ na configuração de GID).	39
4.3 - Esquema geral de uma instalação de PL.	41
5.1 – Ilhas piramidais de PbSe sobre PbTe.	48
5.2 - Varredura ω - 2θ em torno da reflexão simétrica (222) para um filme de EuTe de 1.3 μm de espessura. A medida foi feita num difratômetro Philips X'Pert MRD.	49

5.3 - (a) Imagem de AFM do topo da camada de cobertura de BaF ₂ de um filme de EuTe. Pode ser visto o acabamento rugoso e a tendência a formar pirâmides de base triangular. (b) Imagem vista no MEV do corte lateral de uma amostra de PbEuTe. São facilmente identificados o substrato, o filme de PbEuTe, e a cobertura de BaF ₂ .	50
5.4 - Varreduras radiais em torno das reflexões hkl (111) do EuTe de amostras, onde o tempo de crescimento foi de 9s, 18s e 36s, respectivamente, sempre com uma temperatura $T_{sub} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$. São claramente visíveis o pico do substrato e as franjas de Laue, devido à camada de cobertura e ao EuTe. Inserção direita: ampliação do pico do substrato e as duas primeiras franja de Laue, devida a cobertura, na amostra crescida durante 9s. Inserção esquerda: representação esquemática das amostras com ilhas.	51
5.5 – Varreduras radiais em torno das reflexões (2 -2 0) do EuTe, na configuração de GID, para amostras crescidas a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos de crescimento variáveis. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização. As linhas verticais, da esquerda para direita, representam parâmetros de rede, do EuTe e do BaF ₂ , relaxados e a posição central, aproximada, do pico da camada de cobertura.	54
5.6 - Varreduras radiais em torno das reflexões (2 -4 2) do EuTe, na configuração de GID, para amostras crescidas a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com tempos de crescimento em aumento. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização. As linhas verticais representam, da esquerda para direita, o parâmetro de rede do EuTe e do BaF ₂ relaxados e a posição central aproximada dos picos da camada de cobertura.	55
5.7 - Parâmetro de rede no plano do EuTe em função do tempo de crescimento, extraído das varreduras radiais em torno das reflexões (2 -2 0) e (2 -4 2) do EuTe. A deformação equivalente é mostrada no eixo da direita.	56
5.8 - Mapa da rede recíproca em torno das reflexões (2 -2 0) do EuTe e BaF ₂ na amostra crescida a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 36 s. Os limites no espaço real das varreduras angulares (varreduras ω) que constituem o mapa são $\pm 5^{\circ}$.	57
5.9 – (a) Larguras angulares e radiais das varreduras em torno da reflexão (2 -2 0) do EuTe nas amostras crescidas a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, em função do tempo de crescimento. (b) Tamanho lateral e mosaicidade calculadas a partir das larguras.	59
5.10 – (a) Varreduras radiais perto da reflexão (2 -2 0) do BaF ₂ na configuração de GID para as amostras crescidas durante 18 s a diferentes temperaturas. (b) Evolução do parâmetro de rede em função da temperatura. No eixo da direita é mostrada a deformação equivalente. (c) Tamanho lateral das estruturas e	

mosaicidade em função da temperatura, encontradas nas larguras angulares e radiais da reflexão (2 -2 0).	60
5.11 – Superfícies ideais (111) do BaF2 e EuTe mostradas frente a frente para facilitar a comparação. As fileiras de átomos idêntico paralelas à direção de visualização pertencem a planos (2 -2 0) em (a), e (2 -4 2) em (b). (c) Modelo unidimensional de Frenkel-Kontorova com a separação natural entre átomos da cadeia <i>ds</i> maior do que a periodicidade do substrato <i>do</i> . Uma discordância de descasamento interfacial é visível.	63
5.12 - Curvas de <i>rocking</i> das amostras da serie de PbEuTe com até 5% de Pb em torno da reflexão simétrica (222) do BaF2, obtidas no difratômetro de alta resolução do LAS-INPE.	68
5.13 – (a) Parâmetro de rede, e (b) largura a meia altura (FWHM) das curvas de <i>rocking</i> (varreduras ω) em torno da reflexão (222) do $Pb_xEu_{1-x}Te$ em amostras com <i>x</i> até 5%.	69
6.1 – Sequência de espectros de transmitância, <i>T</i> , de um filme fino de EuTe medidos a 6 K com diferentes campos magnéticos aplicados até 15 T. O gap do material é definido como a energia mínima na qual $T=13\%$ do máximo, (ressaltado por uma curva escura na figura).....	71
6.2 - Gap vs <i>B</i> de amostras de EuTe e $Pb_xEu_{1-x}Te$ com até 5% de Pb.....	72
6.3 - Sequência de espectros de transmitância de um filme fino de EuTe medidos em diferentes temperaturas.....	72
6.4 - Gap vs temperatura de amostras de EuTe e $Pb_xEu_{1-x}Te$ com até 5% de Pb. O eixo das temperaturas é logarítmico. Pode-se notar o rápido decaimento inicial na região AFM.....	73
6.5 - PL do EuTe a 4 K para diferentes densidades de potências de excitação.....	74
6.6 – (a) PL do EuTe a diferentes temperaturas (até 100 K). A densidade de potência de excitação foi de 20 kW/cm ² em todos os casos. (b) Energia em função da temperatura dos picos de PL e do gap. (c) Intensidade integrada de PL das bandas MX1 e HE em função da temperatura.....	75
6.7 – (a) PL do EuTe com diferentes campos magnéticos aplicados. A densidade de potência de excitação foi de 20 kW/cm ² em todos os casos. (b) Energia do gap e das bandas de PL em função de <i>B</i> . (c) Intensidade integrada das bandas MX1 e HE em função de <i>B</i>	77
6.8 - Fotoluminescência resolvida no tempo do EuTe a 7 K. (Esquerda) PL-RT até o final da emissão. (Direita) Inicio da emissão mostrada com maior resolução temporal.....	78
6.9 - Decaimento temporal das emissões MX1 e HE. O tempo no eixo <i>x</i> não significa, necessariamente, o tempo após o pulso de excitação. À esquerda aparece o	

início do decaimento ampliado para melhor visualizar o decaimento da banda HE.	78
6.10 - Cortes temporais da imagem de PL-RT no EuTe a 7 K. As curvas individuais foram obtidas, integrando a intensidade de PL em intervalos de 25 ps, cada um retardado numa quantia diferente, após a excitação pulsada ($t=0$ que não se corresponde, necessariamente, com o pulso de excitação). (Inserção) – Posição dos picos de PL em função do tempo.	79
6.11 - Espectro de PL do PbEuTe a 4.2 K, para diferentes conteúdos de Pb (até 5 %). As curvas foram escalonadas e deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. O <i>gráfico acima, a direita</i> , mostra a posição das bandas MX1 e HE em função do conteúdo de Pb. As medidas foram realizadas com uma potência do laser de ~4 mW, focalizada numa área com um raio de ~1 μm	81
6.12 - Espectros de PL de uma amostra de Pb _{0.02} Eu _{0.98} Te em função da potência de excitação. São visíveis todas as bandas de PL, incluindo a de defeitos. O <i>gráfico inserido acima</i> mostra a posição das bandas MX1 e HE em função da potência de excitação. A linha vertical na região da banda HE é uma referência visual.	82
6.13 - PL de amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5 % de Pb em função da temperatura. Ver detalhes das bandas MXs e HE nas Fig. 7.15 e Fig.7.16.	83
6.14 – (a) Posição em função da temperatura das bandas MX1 e HE para amostras com 0, 1, 2 e 5% de Pb. (b) Ampliação da região da transição de fase magnética das bandas MX1 e HE de (a).	84
6.15 – (a) Intensidade integrada da banda HE em função da temperatura para amostras de Pb _x Eu _{1-x} Te com x=0, 1, 2 e 5 % de Pb. Também é mostrada a intensidade da banda MX1 para 1 % de Pb. (b,c) FWHM das bandas HE e MX1, respectivamente, em função da temperatura para as mesmas amostras.	84
6.16 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 0 e 1 % de Pb em função da temperatura.	85
6.17 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 2 e 5 % de Pb em função da temperatura.	86
6.18 - PL de amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5 % de Pb em função do campo magnético aplicado. Ver detalhes nas Fig.7.20 e Fig.7.21.	88
6.19 - Posição da banda MX1 em função do campo magnético aplicado para amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5% de Pb. A inserção mostra a taxa de deslocamento da banda MX1 com campo magnético para as diferentes amostras. A taxa foi calculada na região entre 1 e 6 T para evitar as regiões não lineares.	88

6.20 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 0 e 1 % de Pb em função do campo magnético aplicado.....	89
6.21 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 2 e 5 % de Pb em função do campo magnético aplicado.....	90
6.22 - (a) Espectros de PL do Pb _{0.05} Eu _{0.95} Te em função do campo magnético aplicado. (b) Posição das duas bandas HE e MX1 vs. B. (c) Separação entre as bandas HE+ e EH ₋ vs. B.	91
6.23 - (a) Detalhes dos espectros de PL da amostra Pb _{0.01} Eu _{0.99} Te para alguns campos magnéticos. (b) Exemplo de deconvolução dos espectros de PL na região da banda HE utilizando funções gaussianas. As curvas têm sido deslocadas na vertical para facilitar a visualização. (c) Posição do pico em função do campo magnético das sub bandas HE (na região de baixo campo em que a separação não é visível não utilizamos os símbolos +, -, ou m). (d) Separação em energia entre as bandas desdobradas de HE. A banda intermediária chamamos de HEm.	92
6.24 – Posição do pico da banda HE- (menor energia desdobrada) em função do campo magnético para amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5% de Pb. A tabela mostra a taxa de deslocamento para diferentes amostras. A taxa foi calculada na região entre 1 e 3 T, delimitada na figura por duas setas.	93
6.25 – (a) Posição dos picos das bandas HE em função do campo magnético para conteúdos de Pb = 0, 1, 2 e 5 %. As elipses mostram os grupos de bandas HE. (b) Separação em energia entre as bandas HE+ e HE- em função do campo magnético. A tabela mostra os parâmetros do ajuste linear entre 1 e 2 T.	94
6.26 - Decaimento temporal das diferente banda de PL a baixas temperaturas, em amostra de PbEuTe. São mostradas as bandas HE (a), MX1 (b), PbRb (c) e de defeitos em ~1.5 eV (d). Observe-se que as escalas e unidades temporais são diferentes.	95
6.27 – (a) Espectro Raman de um filme de EuTe com 300 nm de espessura em função da temperatura sem campo magnético aplicado, ω_0 é a frequência aproximada do pico da banda larga a temperaturas baixas. (b) Espectros a 4 K da amostra com 300 nm de espessura para campos magnéticos aplicados até 10 T. Nos dois gráficos os espectros têm sido deslocados verticalmente para facilitar a visualização.	100
6.28 – (a) Posição do pico $2\omega_{LO}(\Gamma)$ em função da temperatura para a amostra de EuTe de 300 nm da Fig. 7.24a. (b) Espectro Raman da mesma amostra ilustrando os harmônicos do modo $\omega_{LO}(\Gamma)$ com um campo magnético aplicado de 13 T.	100

6.29- Espectros Raman de amostras de $\text{PbxEu}_{1-x}\text{Te}$ com $x = 0, 0.1$ e 0.2 (a) a 4 K sem campo magnético aplicado; (b) com um campo magnético de 10 T . O corte abrupto em $\sim 80\text{ cm}^{-1}$ é devido ao efeito do filtro de corte (<i>edge filter</i>). As curvas foram deslocadas verticalmente quando necessário para facilitar a visualização.	103
6.30 - Espectros de Raman em função do campo magnético das amostras de PbEuTe com 10 e 20% de Pb	104
A.1 - Representação esquemática de um experimento físico, como os de medidas de PL ou espalhamento Raman, por exemplo.	120
A.2 - Diagrama de uma montagem clássica de medidas e controle. Todos os equipamentos (EQ) são conectados a um único computador.	121
A.3 - Esquema hierárquico de módulos de software. São mostrados dois módulos de igual nível e um módulo de nível superior que interage com os dois. Cada módulo se comunica e controla um (EQ).....	124
A.4 – Esquema de um sistema distribuído de medidas e controle de uma instalação experimental, semelhante ao utilizado neste trabalho.....	125
A.5 -Diagrama UML de componentes, mostrando os módulos que participam de uma medida de PL. As interfaces e portas de hardware dos módulos são mostradas. Observe-se que o módulo de controle de λ tem duas interfaces e todos eles estão rodando no mesmo computador.....	129
A.6 - Diagrama UML de sequência, que detalha a interação entre e os diversos módulos que constituem o programa de medidas de PL.	130
A.7 - Programa para medir PL nas instalações do GPO-UNICAMP. O programa utiliza dois sub módulos cujos painéis aparecem à esquerda (de controle de λ) e a direita (a de medidas da intensidade). O programa também pode ser utilizado como módulo de captura de espectros, por um módulo de ordem superior (através do acesso remoto).....	131
A.8 - Diagrama UML de componentes, mostrando os módulos na configuração distribuída. O módulo de controle do monocromador neste caso está rodando num segundo computador e é comandado através da rede. A conexão com ele é feita pelo adaptador de protocolo.	132
A.9 - Representação esquemática de um sistema de controle de sequências de medidas. Na parte superior está mostrado a arquitetura de software do sistema de controle e, abaixo, a arquitetura física da instalação experimental controlada. As setas mostram os instrumentos nas suas representações equivalentes. O sistema de controle utiliza 3 computadores. A arquitetura física mostrada abaixo pertence a uma instalação detalhada no Anexo B.	134
A.10 – Interface de usuário do programa de controle de sequências de medidas.	135

A.11 - Programa principal da suíte de programa criados para este trabalho. O programa lista e permite carregar aos outros programas de forma fácil.	137
A.12 - Programa para gerar nomes de arquivos a partir da informação das condições da medida.....	139
A.13 - Programa adaptador de protocolo (ou “ponte”) que permite a comunicação entre o módulo de controle de sequências e (neste caso) o <i>Solis</i> da <i>Andor</i> que permite capturar espectros de PL ou Raman.	141
B.1 – Esquema das instalações de PL 1 e PL2. Nestas instalações é possível controlar a temperatura da amostra.	145
B.2 – Esquema da montagem óptica no sistema <i>SpectraMag</i> da <i>Oxford Instrument</i> . A mesma montagem, unicamente trocando o filtro passa baixo antes da fibra e a grade do monocromador, é utilizada para medir micro PL e Raman.	147
B.3 – Esquema da montagem T1 para medir transmitância sem campo magnético. ...	148
B.4 - Esquema da montagem T2 para medir transmitância com campo magnético....	148
B.5 - Esquema da montagem utilizada para medir a PL resolvida no tempo.	149

LISTA DE TABELAS

Pág.

4.1 – Amostras mais espessas da série tC. São mostrados os tempos de crescimento, a largura a meia altura da <i>rocking curve</i> da reflexão (222) de RX e o padrão de RHEED no início, meio e final do crescimento.	35
4.2 - Amostras da série tC com menores tempos de deposição. Como será mostrado, neste caso, obtêm-se ilhas isoladas de EuTe em lugar de filmes.	36
4.3 - Amostras crescidas durante 18s, com temperaturas maiores do substrato. A primeira amostra aparece também na tabela anterior.	36
4.4 - Amostras de PbEuTe com até 20 % de Pb. A tabela foi reproduzida de [37] (série B).	37
4.5 – Amostras da série de PbEuTe com até 5% de Pb. São mostradas pressões equivalentes de fluxo e a composição nominal de cada filme.	37
6.1 - Períodos de decaimento da intensidade de PL para as diferentes bandas presentes no PbEuTe. Também é mostrada a relação entre os períodos maiores e o da banda HE.	95

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Antiferromagnético(a)
DRX	Difração de Raios-X
FM	Ferromagnético(a)
GID	Difração com incidência rasante (<i>Grazing Incident Diffraction</i>).
GPO	Grupo de Propriedades Ópticas (do IFGW)
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin (da UNICAMP)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Brasil.
IR	Infra vermelho (<i>infra red</i>)
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais (do INPE)
LNLS	Laboratórios Nacional de Luz Sincrotron, SP, Brasil.
MBE	Epitaxia de Feixes Moleculares (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
MD	discordância de descasamento (<i>Misfit Dislocation</i>)
ML	Monocamada (<i>MonoLayer</i>)
PbRB	Banda relacionada com o Pb (<i>Pb Related Band</i>)
PL	Fotoluminescência (<i>PhotoLuminescence</i>)
PL-RT	Fotoluminescência (PL) – Resolvida no Tempo.
PM(s)	Polaron(s)-Magnético(s)
PQ(s)	Ponto(s) Quânticos(s)
RHEED	Difração de elétrons rasantes de alta energia (<i>Reflection High-Energy Electron Diffraction</i>)
SID	Serviço de Informação e Documentação
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil.

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom (10^{-10} m, ou 10 nm)
$\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s$	Vetores unitários que descrevem as polarizações incidente e espalhada na espectroscopia Raman
$\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s$	Polarizações das radiações incidente e espalhada no Raman
eV	Elétron Volt. Unidade de energia.
f_{Eu}	Fluxo de Eu que chega no substrato durante um crescimento no MBE
\mathbf{k}	Momento linear dos portadores.
K	Kelvin
$\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_s$	Direção das radiações incidente e espalhada no Raman
meV	Mili-eV. Unidade de energia, igual a 10^{-3} eV (ver eV).
nm	Nanômetros (10^{-9} m)
\mathbf{R}	Tensor de Raman
T_N	Temperatura de Néel

SUMÁRIO

Pág.

1 INTRODUÇÃO	1
2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS E POLARONS MAGNÉTICOS	5
2.1 Materiais semicondutores	5
2.1.1 Estrutura de bandas	6
2.1.2 Elétrons livres e buracos	7
2.1.3 Níveis energéticos de impurezas e defeitos	7
2.1.4 Éxcitons	7
2.1.5 Polarons	8
2.1.6 Fônons	8
2.2 Propriedades ópticas dos semicondutores	9
2.2.1 Absorção óptica	10
2.2.2 Fotoluminescência	11
2.2.3 Espectroscopia Raman	12
2.3 Semicondutores magnéticos	14
2.3.1 Estados de ordenação magnética	15
2.3.2 Magnons	16
2.3.3 Interações de troca e polarons magnéticos	17
3 O SEMICONDUTOR MAGNÉTICO EuTe E A LIGA PbEuTe.....	19
3.1 Estrutura cristalina do EuTe, PbTe e BaF₂	19
3.2 Ordenação magnética do EuTe e PbEuTe	21
3.2.1 Ordenação magnética espontânea do EuTe	21
3.2.2 Estrutura de domínios magnéticos no EuTe	22
3.2.3 Resposta do EuTe a um campo magnético externo	22
3.2.4 Dependência de H _c com temperatura no EuTe	24
3.2.5 Ordenação magnética no PbEuTe	25
3.2.6 Efeito da ordenação magnética na dispersão de fônons do EuTe	25
3.3 Estrutura de bandas do EuTe.....	26
3.4 Absorção óptica e PL no EuTe e PbEuTe	28
3.5 Espalhamento Raman no EuTe.....	29
3.6 Comentários finais do capítulo	31
4 CRESCIMENTO E CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
4.1 Amostras.....	33
4.1.1 Crescimento das amostras por MBE	33
4.1.2 Caracterização por RHEED	34
4.1.3 Amostras utilizadas no trabalho	34
4.1.3.1 Série em função do tempo de crescimento (tC)	35
4.1.3.2 Série em função da temperatura do substrato	36

4.1.3.3 Séries de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$	36
4.2 Técnicas de caracterização estrutural	38
4.2.1 Difração de RX de alta resolução	38
4.2.2 Difração de RX utilizando radiação de Sincrotron	39
4.3 Técnicas de caracterização óptica	40
4.3.1 Fotoluminescência	40
4.3.1.1 PL em regime contínuo	40
4.3.1.1.1 Micro PL	41
4.3.1.2 PL-Resolvida no tempo	42
4.3.2 Medidas de transmitância óptica	42
4.3.3 Espectroscopia Raman	43
4.4 Outras técnicas	44
4.4.1 SEM e EDX	44
4.4.2 Microscopia de força atômica	45
4.5 Comentários finais do capítulo	45
5 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES E ILHAS	47
5.1 Comportamento geral do crescimento de EuTe e PbEuTe sobre BaF_2	47
5.2 Estudo no LNLs de filmes finos e pontos quânticos de EuTe	50
5.2.1 Difração coplanar	51
5.2.2 Difração na configuração de GID	53
5.2.2.1 Série crescida a 170 °C	53
5.2.2.2 Amostras crescidas a diferentes temperaturas	60
5.2.3 Discussão dos resultados da DRX nas amostras de EuTe	61
5.3 Amostras de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com $0 \leq x \leq 0.05$	68
6 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES DE EuTe E PbEuTe	71
6.1 Gap de energia em função da temperatura e campo magnético	71
6.2 Fotoluminescência do EuTe	73
6.2.1 PL no EuTe com excitação contínua de alta potência	73
6.2.2 PL resolvida no tempo no EuTe	77
6.2.3 Origem da banda HE no EuTe	79
6.3 Fotoluminescência do PbEuTe	81
6.3.1 PL no PbEuTe com excitação contínua de alta potência	81
6.3.2 Fotoluminescência resolvida no tempo no PbEuTe	94
6.3.3 Discussão da PL no PbEuTe	96
6.4 Espectroscopia Raman	98
6.4.1 Espalhamento Raman em filmes finos de EuTe	98
6.4.2 Espalhamento Raman em filmes finos de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ ($x \leq 0.2$)	102
6.5 Conclusões do capítulo	105
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	107

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
ANEXO A - PROGRAMAS DE MEDIDAS E CONTROLE DE EXPERIMENTOS.....	119
A.1 Experimentos e sistemas de medidas	119
A.2 Montagens clássicas de controle e medidas	120
A.3 Sistemas modulares e distribuídos de controle e medidas	122
A.3.1 Modularidade e ortogonalidade	122
A.3.2 Sistemas distribuídos	124
A.4 Novo sistema de controle, medidas e automação no GPO-IFGW-UNICAMP	126
A.4.1 Decisões básicas sobre a nova arquitetura	126
A.4.2 Módulos de baixo nível e medidas ópticas simples	127
A.4.3 Operação distribuída dos novos programas	132
A.4.4 Automação de sequências complexa de medição	133
A.5 Listagem de alguns dos programas	137
A.5.1 Módulos de mais baixo nível	138
A.5.2 Programas de medidas	138
A.5.3 Controle de sequências de medição	138
A.5.4 Utilitários	139
A.5.5 Programas interpretes de comandos e conversores de protocolo	139
A.5.6 Programa interprete e “ponte” para o Solis da Andor	141
A.5.7 Automação de qualquer programa através da simulação de um usuário	142
A.6 Comentários finais da seção.....	143
ANEXO B - Montagens ópticas utilizadas nas medidas de PL, PL-RT e T.....	145
B.1 Medidas de fotoluminescência	145
B.2 Medidas de espectroscopia Raman.....	147
B.3 Medidas de Transmitância.....	147
B.4 PL-resolvida no tempo (PL-RT)	148
ANEXO C - Trabalhos em revistas e congressos gerados por este projeto.....	151

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da spintrônica, uma nova eletrônica baseada no controle do spin dos portadores, promete ser a próxima grande revolução tecnológica, com grandes repercussões, por exemplo, na computação e informação quântica [1; 2]. Como consequência, tem sido observado um aumento de interesse nos estudos dos semicondutores magnéticos intrínsecos e diluídos nas últimas décadas [3; 4].

Os calcogenetos de Eu (EuX, X=0, S, Se, Te) foram as primeiras famílias de semicondutores magnéticos intrínsecos a serem investigados, começando na década de 60 [3]. Os EuX têm estrutura cristalina do tipo NaCl, com os íons magnéticos Eu^{2+} ($S=7/2$) formando uma rede FCC. Devido a interação de troca entre os momentos magnéticos localizados dos íons Eu^{2+} ($S=7/2$), os EuX são considerados magnetos de Heisenberg clássicos [5; 6]. O interesse nos EuX também se manteve elevado porque, apesar de terem uma estrutura magnética simples, as suas propriedades magneto ópticas e de transporte são complexas [7; 8]. Por exemplo, as transições de fase metal isolante foram observadas pela primeira vez nos EuX [3] e na sua explicação foi introduzido o conceito de polaron magnético [9]. Na década de 90, a utilização crescente da técnica de crescimento de filmes finos por epitaxia de feixes moleculares (*MBE –molecular beam epitaxy*) [10] permitiu obter amostras de EuX com qualidade cristalina muito superior às crescidas anteriormente por métodos tradicionais. Como resultado desta melhora foram observadas pela primeira vez, na fotoluminescência (PL-*photoluminescence*) do EuTe, linhas excitônicas que apresentam altas taxas de deslocamento com campo magnético de até ~ 40 meV/T (na configuração de Voight) [11]. Ao mesmo tempo, começaram os esforços para desenvolver a spintrônica (que ainda está na fase de pesquisas básicas e testes de conceitos) e a pesquisa em outros materiais EuX à procura de possíveis aplicações para novos dispositivos. Dentre os EuX, o EuTe tem o maior *gap* de energia (~ 2 eV a 300 K) [12; 13], sendo o mais adequado para aplicações opto eletrônicas e magneto ópticas na faixa visível do espectro eletromagnético. O EuTe tem ordenação antiferromagnética (AFM) com temperatura de Néel $T_N \sim 9.6$ K [5; 6; 14]. Uma demonstração recente de um dispositivo tipo válvula de spin, baseado em materiais AFM [15] e a possibilidade de obter materiais com ordenação AFM à temperatura

ambiente baseados em compostos I-Mn-V [16], aumentaram as possibilidades de o EuTe ser utilizado em protótipos de dispositivos spintrônicos

As descobertas recentes no EuTe têm sido realizadas em amostras crescidas por MBE, geralmente, sobre substratos de BaF₂. Em tais amostras têm sido observadas, além das bandas relativamente finas de PL (~ 20 meV), comparada com a banda larga observada no *bulk* (> 200 meV), que respondem fortemente ao campo magnético aplicado [11; 17; 18], bandas estreitas de absorção perto do *gap* com campos magnéticos aplicados [19-22] e a geração de harmônicos ópticos de segunda ordem [23; 24], entre outros. Tudo isto, sugere que ainda há muito por descobrir sobre as propriedades do EuTe.

O Pb_xEu_{1-x}Te, na faixa de composições $0 \leq x \leq 0.06$ de Eu, é uma liga muito estudada. Neste intervalo, a liga pode ser considerada essencialmente PbTe dopado com Eu, onde a introdução de Eu tem por objetivo aumentar o *gap* [25]. A liga forma uma solução sólida em todo o intervalo de composições ($0 \leq x \leq 1$), e o *gap*, a baixa temperatura, pode ser ajustado de 0.19 eV (valor no PbTe) até 2.2 eV (valor no EuTe) [26]. O interesse no PbTe e nos semicondutores IV-IV em geral está, principalmente, nos seus *gaps* pequenos, adequados para a confecção de sensores, LASERs e dispositivos ópticos diversos na região infravermelha do espectro eletromagnético [27]. A liga de materiais IV-VI com EuTe permitem ajustar o *gap* em heteroestruturas crescidas por MBE e obter, por exemplo, super-redes ou multi poços quânticos [28-35].

Por outro lado, a liga Pb_xEu_{1-x}Te, na região de composições próximas ao EuTe (com até 20 % de Pb), foi relativamente pouco estudada. Acreditava-se que as propriedades da liga nessa faixa de composições eram similares as do EuTe [26]. Entretanto, em 2007, foi observado que a luminescência do Pb_xEu_{1-x}Te com x até ~ 15 %, é, fundamentalmente, diferente do EuTe, apresentando uma nova banda de PL bem mais intensa e mais larga do que as bandas observadas no EuTe puro [37; 38]. O que sugere que novos estudos da liga nessa faixa de composições podem revelar propriedades novas e interessantes.

Pouco se conhece sobre as propriedades de estruturas de dimensões reduzidas de EuTe como pequenas ilhas ou pontos quânticos (PQs) crescidos diretamente sobre BaF₂.

Existem estudos de ilhas de EuTe crescidos por MBE utilizando substratos de BaF₂, mas com camadas buffer de PbTe [39] ou SnTe [40; 41], cujos *gaps* são menores do que a do EuTe. A vantagem de ter o EuTe diretamente sobre BaF₂ é que, dessa forma, seria possível confinar portadores nas estruturas de EuTe e estudar as suas propriedades ópticas, pois o BaF₂ é isolante e transparente na região visível do espectro. Mais detalhes sobre os resultados encontrados na literatura sobre as propriedades do EuTe e Pb_xEu_{1-x}Te estão apresentados nos capítulos de revisão bibliográfica.

Considerando o estado atual das pesquisas nestes materiais, sucintamente descrito acima, os objetivos propostos para este trabalho foram: 1) estudar detalhadamente as propriedades ópticas de amostras de EuTe e Pb_xEu_{1-x}Te ($0 \leq x \leq 0.2$) na região de energias perto do valor do gap, e 2) crescer estruturas de dimensões reduzidas de EuTe diretamente sobre BaF₂ e caracterizá-las. Os filmes finos de EuTe e PbEuTe e as ilhas de EuTe foram crescidos por MBE no LAS-INPE. As caracterizações estruturais e ópticas foram realizadas nas instalações do LAS-INPE, do GPO-IFGW-UNICAMP e no LNLS. Mais detalhes sobre o crescimento e caracterização das amostras podem ser encontrados no capítulo de materiais e métodos.

Os resultados mais relevantes deste estudo são i) o comportamento anômalo do parâmetro de rede das ilhas de EuTe, crescidas a temperaturas relativamente baixas sobre o substrato de BaF₂, ii) a observação de novas bandas de PL no EuTe [42] e Pb_xEu_{1-x}Te (com até 5% de Pb) no regime de altas densidades de excitação, e iii) mudança nos espectros de espalhamento Raman em com e sem a presença de Pb na liga Pb_xEu_{1-x}Te. Estes e outros resultados são detalhados e analisados nos capítulos de resultados.

A tese é composta por 7 capítulos:

Cap. 1. Introdução.

Cap. 2. Revisão bibliográfica sobre semicondutores e semicondutores magnéticos.

Cap. 3. Revisão bibliográfica sobre o EuTe e a liga Pb_xEu_{1-x}Te.

- Cap. 4. Descrição das técnicas de crescimento e caracterização
- Cap. 5. Resultados das caracterizações estruturais das amostras.
- Cap. 6. Resultados das caracterizações ópticas das amostras.
- Cap. 7. Conclusões e perspectivas.

Informações complementares importantes podem ser encontradas nos anexos onde estão detalhados, por exemplo, os esquemas das bancadas ópticas utilizadas nas medidas óticas no GPO-UNICAMP. *Especial atenção* merece no **Anexo A**, no qual é detalhada a arquitetura dos programas de aquisição de dados de medidas ópticas desenvolvidos especialmente para este trabalho, e que foram utilizados para controlar instalações do GPO-UNICAMP e LAS-INPE. Os programas foram montados em módulos que facilitarão para os futuros usuários para a implementação de controle de novos equipamentos.

2 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS E POLARONS MAGNÉTICOS

Este capítulo descreve, brevemente, alguns conceitos uteis na interpretação dos resultados experimentais do trabalho e na compreensão dos modelos teóricos formulados para sua explicação. Quando pertinente, são indicadas referencias onde o leitor interessado poderá encontrar mais informações.

2.1 *Materiais semicondutores*

Os semicondutores são materiais com propriedades particularmente uteis para fabricação de dispositivos de controle de carga e/ou interação com a radiação eletromagnética, como sensores, transistores, etc. onde a propriedade fundamental para a eletrônica é a existência de uma separação em energia entre as bandas eletrônicas de valência* e condução†. Esta separação, conhecida como o gap, pode variar desde alguns meV até alguns eV.

Nos semicondutores, os portadores de carga podem ser excitados da banda de valência até a banda de condução, fornecendo a energia necessária de diversas formas, tais como: por aquecimento térmico, por iluminação com radiação eletromagnética, etc. Estes portadores excitados podem perder sua energia adicional emitindo fônons, fótons ou simplesmente transferindo parte da energia a outros portadores por colisão. Estas interações entre portadores, átomos da rede, radiação eletromagnética, etc. são à base de uma ampla gama de fenômenos que ocorrem nos semicondutores e que podem ser utilizados em aplicações práticas.

Uma discussão mais detalhada das propriedades básicas dos semicondutores pode ser encontrada em inúmeros livros dedicados ao tema [43] ou em livros de física do estado sólido [44; 45]. A seguir são listadas algumas definições úteis relacionadas com os materiais semicondutores.

*A banda de valência é a última banda preenchida quando o sistema está no estado de equilíbrio.

† A banda de condução é a primeira banda eletrônica vazia, quando não há excitação dos portadores (a excitação pode ser térmica, óptica, etc.).

2.1.1 Estrutura de bandas

Os elétrons são férmions (têm spin semi-inteiro, $\frac{1}{2}$), e devem seguir portanto o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, dois ou mais elétrons não podem ocupar, simultaneamente, o mesmo estado quântico. Nos átomos, isso se reflete na estrutura de níveis atômicos que os elétrons ocupam (1s, 2s, 2p, etc.). Quando se forma um sólido, entretanto, colocar elétrons em diferentes níveis discretos não é mais suficiente para satisfazer o princípio de exclusão de Pauli e cada nível atômico se desdobra em inúmeros sub níveis para conter todos os elétrons dos muitos átomos que formam o sólido. Assim surgem as bandas de energia nos sólidos. O grau de desdobramento de cada nível atômico e, conseqüentemente, a largura da banda, que se origina ao formar o sólido, depende de quanto as funções de onda dos elétrons nos átomos vizinhos se sobrepõem. Quanto mais próximos os átomos (quanto menor o parâmetro da rede cristalina), mais largas e separadas serão as bandas de energia. Também, quanto mais externa a camada eletrônica, da qual se origina uma banda, mais estendida será a banda em energia, pois as funções de onda das camadas atômicas externas se sobrepõem mais do que as de camadas internas. Os níveis eletrônicos das camadas internas podem ter caráter quase atômico, mesmo quando os átomos formam parte de uma rede cristalina. Por exemplo, no EuTe os níveis 4f do Eu conservam muito do seu caráter atômico.

Há diversos métodos para estimar (calcular) as estruturas de bandas de energia dos materiais sólidos e, em particular, dos semicondutores. Os mais simples, estimam aproximadamente as posições e larguras das bandas atômicas por métodos quase algébricos e os mais complexos realizam cálculos numéricos longos para resolver de forma auto consistente o problema quântico de vários corpos em potenciais periódicos. Em qualquer caso, os resultados mostram os níveis energéticos acessíveis aos elétrons para cada vetor de onda \mathbf{k} associado com o seu estado. Normalmente, os diagramas das bandas de energia são mostrados para valores de \mathbf{k} em direções preferenciais dentro da zona de Brillouin do material.

2.1.2 Elétrons livres e buracos

Em um material semiconductor, como o EuTe, os elétrons normalmente só podem se mover sobre a ação de um campo externo, quando são excitados até a banda de condução e desta forma o material pode conduzir corrente elétrica (daí o nome *banda de condução*). Os elétrons nas bandas de condução são chamados de portadores “livres” e as ausências de elétrons nas bandas de valências, que podem ser consideradas cargas virtuais positivas, são chamadas de buracos ou lacunas.

2.1.3 Níveis energéticos de impurezas e defeitos

Os defeitos da estrutura cristalina de um semiconductor como discordâncias, vacâncias de átomos, e átomos estranhos (impurezas), modificam localmente a estrutura cristalina e eletrônica do material e podem produzir níveis eletrônicos que não fazem parte da estrutura de bandas do material “perfeito”. Dependendo da posição destes níveis de energia, os defeitos ou impurezas podem ser “doadores” (ficam próximos à banda de condução e podem, facilmente, doar elétrons livres para a banda de condução) ou “aceitadores” (ficam próximos à banda de valência e podem capturar elétrons da banda de valência criando buracos) ou níveis profundos (ficam no meio do gap, longe das bandas de condução e valência).

As impurezas podem ser colocadas propositalmente nos materiais (dopagem) para modificar as propriedades eletrônicas (por exemplo, P no Si para fazê-lo tipo N), ou podem ser produto de processos não controlados de contaminação. Nos semicondutores iônicos, como os materiais IV-VI, a não estequiometria também produz níveis doadores ou aceitadores, dependendo do tipo de vacância. Este fenômeno é conhecido como auto dopagem.

2.1.4 Éxcitons

Dentro de um material, cargas negativas (elétrons livres, ou localizados) e cargas positivas (buracos livres, buracos localizados ou defeitos e impurezas) podem se associar e formar um complexo semelhante ao átomo de hidrogênio (núcleo com carga positiva + elétron orbitando). Estes complexos são denominados de éxcitons.

Dependendo do tipo de buraco envolvido, os éxcitons podem ser livres, localizados ou associados a impurezas. Os níveis de energia dos éxcitons são discretos (como níveis atômicos) e têm energias menores que os estados de banda dos portadores antes de formar um éxciton (contínuo de estados).

2.1.5 Polarons

Em cristais iônicos, os portadores interagem com os íons localizados, podendo criar uma região com polarização incrementada em torno deles. Uma carga negativa, por exemplo, atrai os cátions e repele os ânions. Estes complexos “*cargas + região polarizada em volta*” se comportam de forma diferente do que as cargas individuais e constituem uma quase partícula: os polarons. Os polarons podem ser livres ou ligados (localizados), dependendo do estado da carga que os origina.

2.1.6 Fônons

As oscilações coletivas da rede cristalina em um sólido têm energias quantizadas, cujas excitações e “desexcitações” podem ser descritas, formalmente, como devido à criação e aniquilação de uma quase partícula chamada fônon. Os fônons são bósons e seguem a estatística de Bose-Einstein. As interações dos portadores com a rede cristalina podem excitar ou “desexcitar” as oscilações coletivas, e conseqüentemente, criar ou destruir fônons.

Os fônons são caracterizados pela frequência angular ω dos modos de vibração que eles representam e pelo vetor de onda k . Um fônon com frequência angular ω tem uma energia definida por:

$$E_{\text{fônon}} = \hbar\omega(k) \quad (0.1)$$

As curvas de dispersão de fônons podem ser calculadas conhecendo a estrutura cristalina do material. As curvas de dispersão são utilizadas, por exemplo, para interpretar os resultados da espectroscopia Raman.

As curvas de dispersão de fônons podem ter ramos acústicos (A), para os quais em, $\omega(k=0)=0$, e ópticos (O) onde $\omega(k=0) \neq 0$. Todos os cristais apresentam ramos

acústicos. Adicionalmente, em materiais com mais de um tipo de átomo na célula unitária (ou com átomos iguais em posições não equivalentes) aparecem os ramos ópticos. Nos ramos ópticos, átomos diferentes se deslocam em sentidos opostos. O termo óptico se deve ao fato destes modos de oscilação poder ser excitados pelo campo elétrico da luz, que produz forças de sentidos diferentes sobre íons de cargas diferentes. Por outro lado, os modos acústicos podem ser excitados facilmente por ondas mecânicas como as de som.

Os fônons também se classificam em transversais (T) e longitudinais (L), de acordo com o sentido de deslocamento dos átomos nos movimentos coletivos em relação ao momento do modo de vibração.

Combinando o tipo de oscilação (L ou T) com o tipo de ramo acústico (A) ou óptico (O), se obtém 4 tipos de fônons: TO, LO, TA e LA. Adicionalmente, os fônons pertencem a um ponto na zona de Brillouin. Desta forma, pode se falar, por exemplo, dos modos TA no ponto Γ (centro da zona de Brillouin, com $k \sim 0$), etc.

2.2 Propriedades ópticas dos semicondutores

A interação da radiação eletromagnética com os semicondutores pode ser explicada pela interação dos fótons com as partículas ou quase partículas presentes nos materiais. Os fótons podem interagir com fônons, elétrons ligados, elétrons livres, buracos, polarons, éxcitons, polarons magnéticos, etc. Por exemplo, a radiação infravermelha (IR *infra red*) pode ser absorvida pelas oscilações da rede (interação com fônons) e a radiação de maior energia pode ser absorvida ao excitar elétrons entre níveis de energia permitidos.

Experimentalmente, existem inúmeras técnicas para estudar as propriedades ópticas dos semicondutores. A técnica a ser utilizada em cada caso depende dos objetivos do estudo. Os espectros de absorção e fotoluminescência (*photoluminescence* - PL) são especialmente úteis para estudar os níveis eletrônicos dos materiais semicondutores. Adicionalmente, a espectroscopia Raman pode ser utilizada, entre outras, para estudar as vibrações da rede cristalina e extrair informações sobre as suas simetrias e as curvas de distribuições de fônons.

Informações mais abrangentes sobre propriedades ópticas de semicondutores podem ser encontradas em [46-49].

2.2.1 Absorção óptica

A forma básica do espectro de absorção, devido às transições eletrônicas nos semicondutores, é definida pela estrutura de bandas. Para energias menores do que a energia do gap E_{gap} , o material é aproximadamente transparente (absorve muito pouco) e para energias acima do gap a absorção é intensa. O espectro de absorção em um semiconductor tem um aumento pronunciado perto do valor de energia do gap. Na prática, outros processos de absorção modificam a forma básica da absorção. Os éxcitons, por exemplo, com energias menores do que os portadores livres produzem linhas finas de absorção em energias um pouco menores do que a energia do gap. Igualmente, impurezas, defeitos, ou desordem nas ligas, podem criar níveis de energia dentro do gap e produzir absorções para energias menores do que E_{gap} .

Como os processos de absorção e emissão ópticos devem cumprir as regras de conservação de energia e momento, às vezes são necessárias mais do que uma partícula ou quase partícula para que o processo seja permitido. Por exemplo, nos semicondutores de gap indireto*, os elétrons só podem ser excitados da banda de valência até a de condução por um fóton se, simultaneamente, for criado ou aniquilado um fônon que forneça o momento \mathbf{k} necessário†.

Quantitativamente, o valor do coeficiente de absorção para uma dada energia depende da densidade conjunta de estados para essa energia. Ou seja, depende do número de pares de estado com diferenças de energias iguais a energia da radiação incidente. Quando a densidade de estados de uma região na estrutura de bandas é baixa, usualmente, a densidade conjunta de estados também, e a absorção nessa região é fraca.

* O gap num material é indireto quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão no mesmo ponto no espaço recíproco e os portadores nesses estados têm momentos \mathbf{k} diferentes.

† Os fótons com energias de até alguns eV têm momentos \mathbf{k} muito menores do que os momentos dos portadores nos sólidos, conseqüentemente, o momento dos fótons pode ser considerado ~ 0 nesse contexto.

Experimentalmente, a forma mais fácil de determinar a absorção de filmes finos de materiais semicondutores (como os estudados neste trabalho) é através de medidas de refletância e transmitância, pois a radiação que não for refletida nem transmitida é absorvida. Se não for possível medir a refletância, a transmitância pode ser utilizada para obter valores aproximados ou relativos.

2.2.2 Fotoluminescência

Quando fótons com energia suficiente excitam portadores até a banda de condução de um semicondutor ou ionizam impurezas e defeitos, os portadores com energia em excesso podem se desexcitar emitindo de volta parte da energia absorvida. A emissão de radiação após uma excitação óptica se chama de fotoluminescência (PL). A fotoluminescência permite estudar, por exemplo, transições ópticas associadas com níveis eletrônicos de baixa densidade de estados, que poderiam não ser detectados a partir dos espectros de absorção.

Mesmo que a excitação óptica seja feita com fótons de energia maior do que o gap do material, os portadores excitados cedem, rapidamente, parte da energia em excesso interagindo com fônons ou com outros portadores, e normalmente recombina com uma energia menor do que a energia de excitação. Dependendo do material e das condições externas (temperatura, campo magnético, etc.) os portadores podem ceder a energia em excesso de forma não radiativa e a intensidade de PL pode ser muito fraca.

Diversos tipos de transições radiativas são possíveis. Algumas são listadas a seguir:

- a) Transições banda a banda (recombinações de elétrons na banda de condução com buracos na banda de valência).
- b) Recombinação de éxcitons (recombinação do elétron e do buraco que formam o éxciton)
- c) Transições radiativas entre níveis de impurezas e níveis de banda ou de outras impurezas (por exemplo, recombinações entre níveis de impurezas doadoras e aceitadoras).
- d) Transições envolvendo níveis profundos de defeitos. Os defeitos podem ser produzidos por imperfeições da rede cristalina como vacâncias,

deslocamentos, etc. Os portadores associados com níveis de defeitos profundos, normalmente, têm funções de onda localizadas e os tempos de vida longos.

Na interpretação dos espectros de PL, associam-se bandas que aparecem com possíveis transições eletrônicas. Normalmente, a posição em energia das bandas de luminescência e os seus comportamentos em função da temperatura, campo magnético aplicado, potência de excitação, etc. permitem identificar os processos radiativos que as originam.

2.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste no estudo do espalhamento inelástico dos fótons de um feixe de luz visível (ou em regiões próximas do visível) por moléculas ou cristais. Os fótons do feixe incidente podem ceder energia (processo Stokes) ou absorver energia (processo anti-Stokes). No caso da interação com cristais, a energia pode ser absorvida ou cedida como fônons, oscilações de plasma eletrônico, magnons, etc.

Em materiais não magnéticos a interação entre a radiação incidente e os fônons é mediada, principalmente, pelo campo elétrico da onda incidente, que interage com as cargas da estrutura cristalina (elétrons e rede cristalina). Nos materiais magnéticos, adicionalmente, a distribuição de spins localizados também influencia o espalhamento, como será comentado na seção 3.5.

Nem todos os modos de oscilação das redes cristalinas produzem espalhamento Raman, isto é, são permitidos pelas regras de seleção de modos Raman ativos. Os modos ativos ao espalhamento Raman são aqueles que vêm de oscilações nas quais os deslocamentos dos átomos (\mathbf{q}) produzem uma mudança na polarizabilidade α do material. De forma que:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{q}} \neq 0 \quad (0.2)$$

A polarizabilidade α é definida por:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (0.3)$$

Onde \mathbf{P} é a polarização induzida por célula unitária por um campo elétrico \mathbf{E} .

Os cálculos dos modos ativos a Raman [50] envolvem conhecimentos de teoria de grupo, cujos detalhes podem ser encontrados para as diferentes estruturas cristalinas em várias fontes [51]. Para determinar os modos Raman ativos basta conhecer o grupo espacial a que pertence uma estrutura cristalina e as posições dos átomos da base dentro da célula unitária (posições de Wyckoff).

O espalhamento Raman para cada modo ativo é caracterizado por um tensor Raman (\mathbf{R}). A intensidade da radiação espalhada pode ser encontrada conhecendo-se os tensores Raman dos modos envolvidos no espalhamento. Se a radiação incidente é linearmente polarizada com polarização no plano \mathbf{e}_i e a polarização da radiação espalhada é analisada no plano \mathbf{e}_s , a intensidade detectada, experimentalmente, é dada por:

$$I_s \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \quad (0.4)$$

Além de um modo ser Raman ativo, outras condições precisam ser cumpridas para que um modo de oscilação seja observado na espectroscopia Raman. Por exemplo, nos processos de espalhamento Raman é necessário conservar a energia e o momento. Como os fótons utilizados na espectroscopia Raman têm momentos até cem vezes menores do que o momento dos cristais nas fronteiras das zonas de Brillouin, os processos Raman de primeira ordem (interação com um único fônon) só podem envolver fônons perto do centro da zona de Brillouin ($\mathbf{k} \sim 0$). Entretanto, processos de ordens superiores podem envolver fônons com qualquer \mathbf{k} , sempre que os fônons envolvidos deem um momento total ~ 0 . Isso significa que o espectro Raman de primeira ordem é constituído de linhas ou bandas separadas que vêm de modos específicos de oscilação (TO, LO, etc.) no ponto Γ (centro da zona de Brillouin) e no de segunda ordem (ou ordens superiores) aparece um contínuo de radiação espalhada que acompanha a densidade de estados de fônons dentro da zona de Brillouin, modulada pela seção eficaz de espalhamento (o que pode reforçar modos nas fronteiras da zona).

As regras de seleção de modos Raman ativos podem ser relaxadas por diversos motivos e modos “proibidos” podem ser observados. As restrições no espalhamento Raman

podem ser relaxadas por deformações da estrutura cristalina (por ex., em filmes finos tensionados onde se quebra a simetria cristalina), pela interação da radiação incidente com o sistema de spins localizados em materiais magnéticos, que podem ter simetrias diferentes à da rede química (Raman magnético), pela desordem na rede cristalina (impurezas ou defeitos) ou por ressonância eletrônica (efeito Raman ressonante).

O efeito Raman ressonante acontece quando a radiação incidente excita os elétrons até níveis permitidos de energia (reais), ao invés de até níveis virtuais ou onde ocorra a singularidade de van Hove nas transições inter bandas nos cristais. Neste caso, a interação tipo Frölich entre o elétron e o fônon começa dominar em relação à interação de potencial de deformação (normalmente dominante fora da ressonância) e a regra de seleção se altera, permitindo modos Raman proibidos fora da ressonância, se tornarem ativos. No geral, quando acontece ressonância todos os modos ativos também aumentam o sinal de espalhamento, mas o fato do aumento da interação tipo Frölich realça os modos LO, comparativamente, mais do que outros modos [46].

Para descrever as condições experimentais na espectroscopia Raman, quando se utiliza luz polarizada linearmente, a nomenclatura de Porto [52] é a mais usada. Na nomenclatura de Porto a configuração das condições do espalhamento são definidas pelos quatro vetores $\mathbf{k}_i(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_s)\mathbf{k}_s$. Onde os \mathbf{k} definem a direção dos feixes e os \mathbf{e} definem a polarização. Os sub índices i e s , por sua vez, identificam as radiações incidente e espalhada.

Mais informações sobre espectroscopia Raman podem ser encontradas em [53-55]. Os espectros de Raman do EuTe e PbTe são discutidos na seção 3.5.

2.3 Semicondutores magnéticos

Os semicondutores magnéticos são materiais semicondutores com uma ou mais espécies atômicas com momento magnético não nulo na sua rede cristalina. Nos semicondutores magnéticos, os momentos magnéticos localizados (fixos na rede) interagem fortemente com os momentos magnéticos dos portadores (elétrons ou buracos) e as propriedades eletrônicas e ópticas destes materiais dependem fortemente do estado de ordenação

magnética, o qual pode ser modificado externamente, por exemplo, através da aplicação de um campo magnético ou mudanças de temperatura.

Os calcogenetos de európio, dos quais o EuTe faz parte, são uma família típica de semicondutores magnéticos intrínsecos [3]. Além dos semicondutores magnéticos intrínsecos existem materiais, onde as propriedades magnéticas são dadas pelos átomos magnéticos inseridos na estrutura cristalina em pequenas quantidades, para “dopar” o material magneticamente. Um exemplo típico destes materiais é o (GaMn)As. Estes materiais são chamados normalmente de semicondutores magnéticos diluídos, pois os momentos magnéticos dos íons localizados estão “diluídos” numa matriz não magnética, normalmente substituindo uma das espécies atômicas do material original. Por exemplo, no (GaMn)As o Mn com momento magnético 5/2 substitui parcialmente o Ga.

Mais informações sobre as propriedades e a teoria dos semicondutores magnéticos intrínsecos e diluídos podem ser encontradas em [4; 56].

2.3.1 Estados de ordenação magnética

Nos semicondutores magnéticos os momentos magnéticos localizados podem ter diferentes tipos de ordenação (estar em diferentes fases magnéticas). Três fases magnéticas são especialmente importantes para as discussões neste trabalho*:

- a) Paramagnética. Os momentos magnéticos localizados estão desordenados, de forma que o material tem uma magnetização espontânea nula.
- b) Ferromagnética (FM). Os momentos localizados estão todos alinhados na mesma direção. Há uma magnetização resultante não nula no material.
- c) Antiferromagnética (AFM). Os momentos magnéticos localizados estão alinhados nas mesmas direções cristalográficas, mas existem duas (ou mais) sub-redes magnéticas com orientações diferentes dos momentos ao longo dessas direções. As sub-redes têm momentos magnéticos iguais, mas de

* Além da fase diamagnética, que ocorre em materiais sem átomos magnéticos (momento magnético nulo) na sua estrutura.

sentidos opostos. Consequentemente a polarização espontânea de volumes grandes do material é nula*.

Nas fases magnéticas, onde há uma direção de alinhamento preferencial dos momentos magnéticos localizados (fases FM e AFM), é possível que o material se divida em regiões nas quais essas direções sejam diferentes ou, no caso de ordenação FM, nas quais os momentos magnéticos apontam em sentidos diferentes. Dentro das diferentes regiões, chamadas de domínios magnéticos, os momentos magnéticos se alinham de forma paralela ou antiparalela (nas fases FM e AFM, respectivamente), mas regiões vizinhas não coincidem na direção de alinhamento ou no sentido em que apontam os momentos. A estrutura de domínios magnéticos do EuTe em particular será discutida na seção 3.2.2.

Em geral, o estado de ordenação dos spins localizados num semicondutor magnético (a fase magnética) depende de parâmetros externos como a temperatura, pressão, campo magnético aplicado, etc. A aplicação de campos magnéticos externos, por exemplo, alinha os domínios (se existirem) na mesma direção e se o campo for, suficientemente, intenso produz ordenamento FM total (saturação da magnetização), mesmo em materiais que inicialmente apresentam ordenação AFM. Mais informações sobre a estrutura de domínios de matérias magnéticos podem ser encontradas em [45].

Igualmente, nos semicondutores magnéticos a presença de portadores e a forte interação de troca entre portadores e momentos magnéticos localizados podem alterar o estado de ordenação local (ver seção 2.3.2).

2.3.2 Magnons

Nos materiais magnéticos, os momentos magnéticos localizados têm modos coletivos de oscilações das suas direções, devido ao acoplamento entre eles. Da mesma forma que as oscilações da rede podem ser descritas por fônons (seção 2.1.6), as oscilações coletivas do sistema de momentos magnéticos localizados têm energias quantizadas e podem ser caracterizadas pela população de quase partículas chamadas de magnons. Em

* Pequenos volumes de materiais com ordenação antiferromagnética podem ter um número diferente de spins orientados em sentidos contrários, e consequentemente produzir uma magnetização resultante não nula.

consequência, as excitações ou desexcitações do sistema de momentos magnéticos localizados podem ser descritas formalmente pela absorção e emissão de magnons, respectivamente.

Num semicondutor os portadores podem interagir com o sistema de momentos magnéticos localizados e ganhar ou perder energia (absorver ou emitir magnons). Bandas de PL originadas em processos de recombinação, onde se absorve ou emite um magnon conjuntamente com um fóton, têm energias diferentes do que a banda original e são chamadas de bandas-laterais de magnon.

2.3.3 Interações de troca e polarons magnéticos

A interação de troca entre o momento magnético de um elétron livre e os dos íons magnéticos localizados num SM faz a energia dos portadores depender fortemente do seu estado de spin. Se essa interação de troca é relativamente intensa comparada com a interação entre os momentos magnéticos localizados (responsável pela sua ordenação espontânea), a presença de um elétron em um determinado estado de spin pode alterar o ordenamento dos momentos magnéticos dos íons magnéticos em volta dele* e, conseqüentemente, podem surgir os polarons magnéticos (PMS), da mesma forma que surgem polarons (*simples*) pela interação elétrica entre portadores e íons na rede, isto é, interação elétron-fônon (seção 2.1.5).

Os PMs são, essencialmente, quase partículas formadas por um portador (ligado ou auto localizado na distorção magnética que se gera em volta dele) e um conjunto de íons magnéticos ao seu redor alinhados, aproximadamente, na mesma direção e sentido, ou seja, com ordenação FM (parcial ou total) enquanto os momentos magnéticos localizados fora dessa região estariam ordenados de forma paramagnética ou AFM. A região com ordenação FM aumentada é delimitada aproximadamente pelo raio de Bohr do estado do portador. O processo de alinhamento dos momentos magnéticos dos íons localizados em torno do portador acontece gradualmente e quanto maior o raio do PM, menor será a energia do portador “capturado” nesse estado.

* Dependendo do sinal de interação, os momentos magnéticos localizados tendem a se alinhar de forma paralela ou antiparalela com o spin do portador.

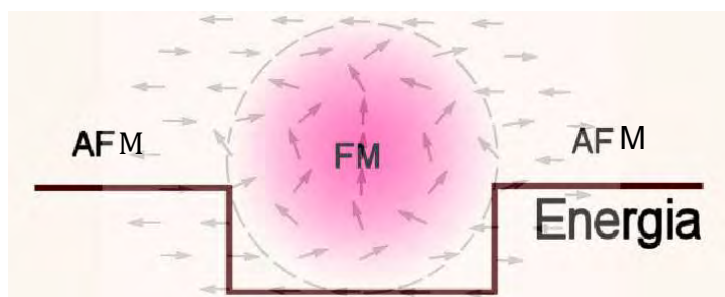


Figura 2.1 – Representação esquemática do poço de energia gerado pelo alinhamento dos momentos magnéticos localizados na região em torno do portador, quando se forma um PM em um material AFM.

Fonte: Adaptada de [3].

A formação de MPs é possível sempre que os momentos magnéticos localizados dos íons ao redor do portador não estejam totalmente alinhados (pela aplicação de um campo externo, por exemplo). O processo de alinhamento dos spins localizados num campo magnético depende da suscetibilidade magnética. Na fase AFM este alinhamento é facilitado com o aumento da temperatura. Os PMs têm grande influencia nas propriedades ópticas do EuTe e PbEuTe como será mostrado no próximo capítulo. Mais informações sobre PMs podem ser encontradas em [9].

3 O SEMICONDUTOR MAGNÉTICO EuTe E A LIGA PbEuTe

Este capítulo descreve sucintamente os principais resultados teóricos e experimentais publicados recentemente sobre o EuTe e PbEuTe, para direcionar a análise dos nossos resultados experimentais.

3.1 Estrutura cristalina do EuTe, PbTe e BaF₂.

O EuTe e PbTe são sólidos semicondutores com estrutura cristalina tipo NaCl, composta por uma rede cúbica de face centrada (FCC) e uma base com dois átomos deslocados $a/2$ ao longo da aresta do cubo, onde a é a constante da rede do material ($a_{\text{EuTe}}=6.598 \text{ \AA}$ e $a_{\text{PbTe}}=6.426 \text{ \AA}$). A Figura 3.1a mostra a célula unitária do EuTe. Os planos (111) do EuTe (PbTe) são constituídos por átomos do mesmo tipo e planos de Eu (Pb) e Te se alternam na direção [111]. Estes planos têm simetria 2D hexagonal (Figura 3.1b).

A estrutura cristalina de ambos os materiais, EuTe e PbTe, podem ser descritas pelo grupo espacial a que pertencem 225 (ou Fm-3m) e as posições dos átomos na célula unitária (*Wyckoff Positions*) Eu ou Pb: 4a, e Te:4b.

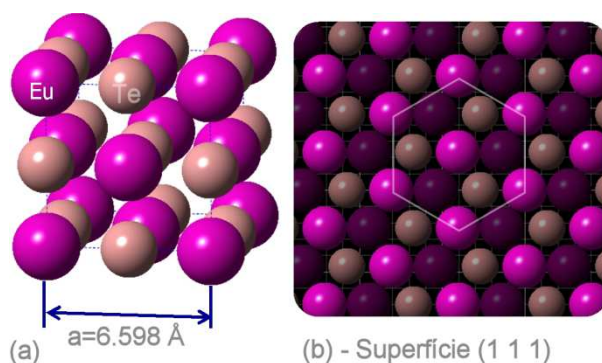


Figura 3.1 - Estrutura cristalina do EuTe. (a) – Célula unitária (não primitiva). (b) - Corte na direção [111], mostrando a superfície terminada em um plano contendo Eu.

O PbTe e EuTe são miscíveis em todo o intervalo de composições e formam uma solução sólida substitucional $\text{Pb}_x\text{Eu}_{(1-x)}\text{Te}$ com ($0 \leq x \leq 1$).

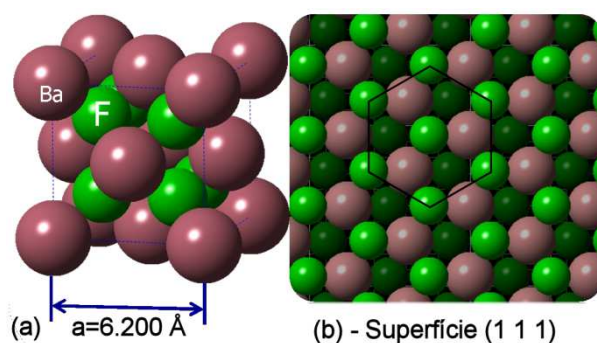


Figura 3.2 - Estrutura cristalina do BaF_2 . (a) – Célula unitária (não primitiva). (b) - Corte na direção $[111]$, mostrando a superfície terminada em um plano de F.

A estrutura cristalina do BaF_2 , por outro lado, é do tipo CaF_2 (Figura 3.2a). Na direção $[111]$ o BaF_2 é formado em sequência por planos Ba-F-F. O BaF_2 pode ser clivado facilmente entre dois planos (111) de F [57], deixando exposta uma superfície terminada em F (Figura 3.2b) com simetria hexagonal quase perfeita [58].

O BaF_2 clivado entre planos (111) é o substrato preferencial para crescer filmes finos ou estruturas de EuTe e PbEuTe, pois tem um parâmetro de rede $a_{\text{BaF}_2} = 6.200 \text{ \AA}$ próximo do EuTe e PbTe e um coeficiente de dilatação térmica semelhante, o que permite crescer a altas temperaturas sem danificar o filme durante o resfriamento e também levar as amostras a temperaturas criogênicas sem modificar marcadamente as suas propriedades devido às tensões induzidas durante os ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento, além de ser pouco higroscópico.

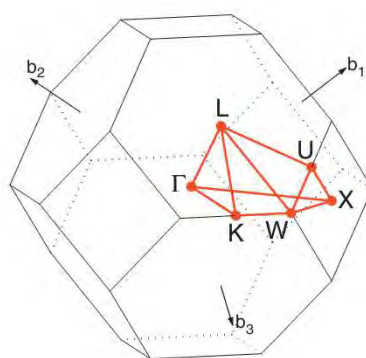


Figura 3.3 - Primeira zona de Brillouin da estrutura FCC.

Fonte: reproduzido de [59].

Para facilitar as discussões envolvendo o espaço recíproco é útil estar familiarizado com a primeira zona de Brillouin (ou cela de Wigner Seitz no espaço recíproco) das redes

FCC (Figura 3.3). Alguns pontos principais dessa estrutura são o ponto Γ -centro da zona, X- borda na direção $[100]$ no espaço real, e L- borda na direção $[111]$.

3.2 Ordenação magnética do EuTe e PbEuTe

O EuTe tem ligações químicas com caráter majoritariamente iônico. O Eu cede dois elétrons 6s para o Te e fica carregado $2+$. O Eu^{2+} tem 7 elétrons 4f na última camada semipreenchida e tem momento magnético $S=7/2$. O Te^{2-} não tem momento magnético. O EuTe, em consequência, tem spins localizados não nulos (Eu^{2+}) dispostos em uma rede FCC. Como a configuração dos níveis 4f é de puro spin, o sistema magnético de spins é muito bem descrito pela hamiltoniana de Heisenberg.

3.2.1 Ordenação magnética espontânea do EuTe

Para encontrar o estado de mínima energia do sistema de spins localizados no EuTe é suficiente considerar as interações de troca entre os vizinhos mais próximos (NN) e os segundos vizinhos mais próximos (NNN). No EuTe as interações NN são FM enquanto as NNN são AFM. O mecanismo detalhado pelo qual as interações acontecem pode ser encontrado em [37, seção 4.2]. A temperaturas menores do que $T_N \sim 9.6$ K (temperatura de Néel), o resultado das interações de troca entre spins localizados no EuTe é ordenação AFM. Para temperaturas maiores, o sistema fica desordenado (fase paramagnética).

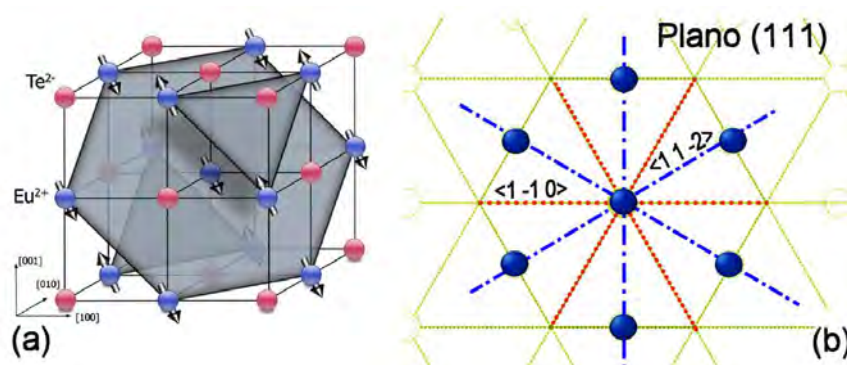


Figura 3.4 - Ordenação magnética no EuTe na fase AF. (a) – Planos (111) mostrando spins com orientações antiparalelas. (b) – Direções de fácil magnetização $\langle 1\ 1\ -2 \rangle$ e de difícil magnetização $\langle 1\ -1\ 0 \rangle$. Há 3 direções equivalentes de cada tipo, diferenciadas pelo tipo de linha na figura.

Fonte: (a)-adaptado de [24].

Abaixo da T_N o EuTe é um magneto clássico de Heisenberg de tipo II, onde os momentos magnéticos dos Eu^{2+} de cada plano (111) estão alinhados paralelamente, mas nos planos adjacentes (111) os spins estão alinhados em sentidos contrários (Figura 3.4a). Na realidade são várias direções equivalentes, como será comentado na próxima seção.

3.2.2 Estrutura de domínios magnéticos no EuTe

No EuTe volumétrico, os momentos magnéticos localizados do Eu^{2+} podem se alinhar espontaneamente (na fase AFM, sem campos aplicados) seguindo qualquer uma das quatro famílias de planos $\{111\}$. O que dá origem a quatro possíveis domínios AFM denominados por T. Adicionalmente, em cada domínio T os spins de Eu podem se alinhar ao longo de qualquer um dos eixos de fácil magnetização* $\langle 11-2 \rangle$, surgindo três possíveis domínios S (associados à orientação no plano dos momentos magnéticos localizados).

3.2.3 Resposta do EuTe a um campo magnético externo

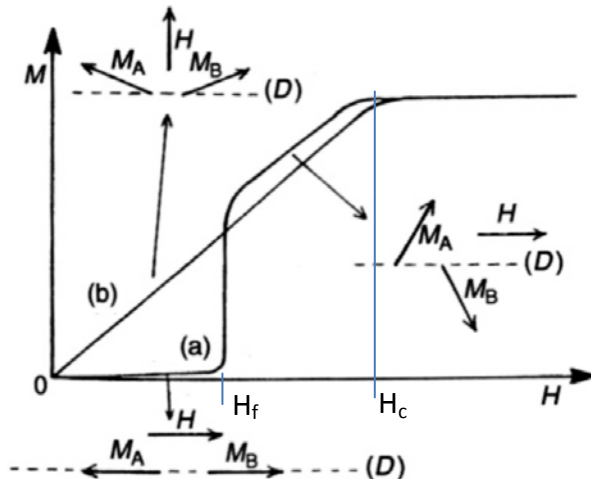


Figura 3.5 – Magnetização em um material AF, em função do campo externo aplicado. Curva (a) - campo externo aplicado na direção de fácil magnetização. Curva (b) - campo externo aplicado na direção de difícil magnetização.

Fonte: adaptado de [60].

*As direções de fácil magnetização, como o nome indica, são aquelas nas quais a energia para alinhar os spins é mínima. Também existem direções de difícil magnetização, no caso do EuTe, as $\langle 1-10 \rangle$.

Em filmes finos de EuTe crescidos sobre BaF₂ (111), como os utilizados neste trabalho, os spins localizados se alinham nos planos (111) paralelos ao substrato e à superfície da amostra, pois a tensão causada pelo substrato de parâmetro menor torna esse domínio T o de menor energia [61]. Entretanto, a ocupação dos domínios S dentro desse domínio T, costuma ser homogênea (os domínios S são equivalentes), com $\sim 1/3$ dos momentos magnéticos em cada tipo de domínio S [62].

Quando um campo magnético externo uniforme é aplicado sobre um filme fino de EuTe, surgem três situações de interesse:

- a) O campo magnético é aplicado paralelo à superfície da amostra (geometria de Voight) e, conseqüentemente, paralelo aos planos (111). O campo adicionalmente é alinhado ao longo de uma das direções de fácil magnetização $\langle 11-2 \rangle$. Neste caso, um dos domínios S estará alinhado com o campo externo. Os spins localizados inicialmente vão se alinhar todos nesse tipo de domínio S, com alguns spins paralelos ao campo e outros antiparalelos. Quando o campo (inicialmente fraco) vai aumentando, os spins se mantêm alinhados paralelos ou antiparalelos ao campo, até atingir o valor H_f (campo de *spin-flop*). Para campos maiores do que H_f , os spins passam a se alinhar perpendiculares ao campo externo (estado de *spin-flop*), pois essa configuração é energeticamente favorável. H_f define uma transição de fase de primeira ordem, o que produz um salto abrupto na magnetização do material (Figura 3.5 curva a). Para campos ainda maiores, os spins vão se inclinando na direção do campo, até que para o campo H_c (campo crítico) todos os spins estão alinhados na direção do campo externo. A ordenação do material nesse estado é FM, mas o comportamento é paramagnético, pois para valores maiores do que H_c a suscetibilidade magnética só é dada pela resposta paramagnética dele. No EuTe a 4 K na configuração de Voight, $H_c \sim 7.2$ T.
- b) O campo é aplicado como no caso anterior (configuração de Voight), porém ao longo de uma das direções de difícil magnetização. A curva de magnetização em função do campo externo, para um campo aplicado nesta situação, é mostrada na Figura 3.5-curva (b). Como, neste caso, os spins

localizados já estão perpendiculares ao campo externo, eles simplesmente vão se inclinando na direção do campo até ficarem totalmente alinhados quando atinge H_c .

- c) O campo é aplicado perpendicular à superfície do filme e ao plano (111). Nesta configuração, chamada de configuração de Faraday, o comportamento é semelhante ao caso anterior, pois a direção [111] é de difícil magnetização, mas a amostra sofre o efeito de desmagnetização pela espessura finita do filme e o campo interno (molecular) é menor do que na configuração de Voight. No EuTe a 4 K na configuração de Faraday, $H_c \sim 8.5$ T.

3.2.4 Dependência de H_c com temperatura no EuTe

O campo crítico H_c no EuTe (acima do qual os spins localizados de Eu têm alinhamento totalmente FM) que foi definido a 4 K, na discussão anterior, na verdade depende da temperatura da amostra, pois a energia térmica na fase AFM aumenta a suscetibilidade magnética e facilita o alinhamento dos momentos com o campo externo. A Figura 3.6 mostra o valor de H_c no EuTe volumétrico em função da temperatura da amostra.

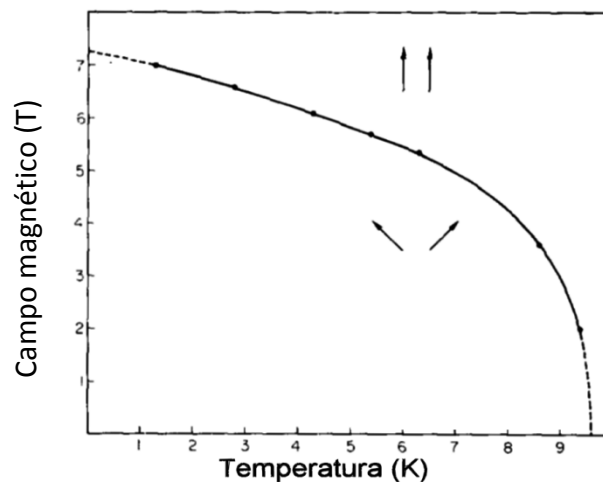


Figura 3.6 - Dependência de H_c com a temperatura no EuTe volumétrico. O campo foi aplicado na direção (100).

Fonte: reproduzido de [63].

3.2.5 Ordenação magnética no PbEuTe

A liga $\text{Pb}_x\text{Eu}_{(1-x)}\text{Te}$, com até 20% de Pb ($x=0.2$), como utilizada neste trabalho, tem propriedades magnéticas semelhantes ao EuTe. O material continua a ter ordenação AFM a baixas temperaturas, mas com uma T_N que diminui de ~ 10 K, nos filmes de EuTe*, para ~ 9.0 K na liga com 20 % de Pb [26].

O efeito principal da substituição de Eu por Pb, quando se forma a liga, é a diminuição na densidade de momentos magnéticos localizados (diluição do spin), a qual afeta a suscetibilidade magnética e o campo local que atua sobre os portadores. Consequentemente, as propriedades que dependem da interação dos portadores com os momentos magnéticos localizados, devem ter um comportamento menos marcante com campo magnético quanto maior o conteúdo de chumbo na liga, pela diminuição da densidade de momentos magnéticos localizados.

3.2.6 Efeito da ordenação magnética na dispersão de fônons do EuTe

Quando se leva em consideração o estado de ordenação dos spins localizados no EuTe, a simetria da rede magnética pode ser menor do que a rede química. Em particular, na fase AFM o tamanho da célula unitária do cristal se duplica na direção dos planos (111), pois os planos alternos têm alinhamentos diferentes dos momentos magnéticos localizados. Consequentemente, no espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin nessa direção fica reduzida à metade e as curvas de dispersão de fônons têm a metade à direita do ramo Γ -L refletida para a esquerda a partir de $\mathbf{k} = L/2$ (efeito de dobramento de zona). O dobramento de zona implica que modos de oscilação que pertenciam à borda da zona (no ponto L) passem a pertencer ao centro da zona (ponto Γ), depois de estabelecida a ordem AFM. Como no centro da zona o momento é zero, modos que com a simetria da rede química não podiam participar do espalhamento Raman de primeira ordem, passam a poder com a zona dobrada.

O efeito de dobramento de zona vai ser importante para entender o espalhamento Raman do EuTe (ver seção 3.5).

*O aumento da T_N de 9.6 K no bulk para ~ 10 K nos filmes finos de EuTe é devido à tensão a que estão submetidos os filmes por estar sobre um substrato de parâmetro de rede menor.

3.3 Estrutura de bandas do EuTe

No EuTe a banda de condução se origina a partir dos níveis 5d e 6s do Eu e a banda de valência do nível 5p do Te. Entretanto, o nível $4f^7$ do Eu^{2+} , que conserva o caráter quase atômico fica entre estas duas bandas. Em consequência, as propriedades ópticas do EuTe são definidas, principalmente, pelas transições entre os níveis quase sem dispersão $4f$ e as primeiras bandas de condução.

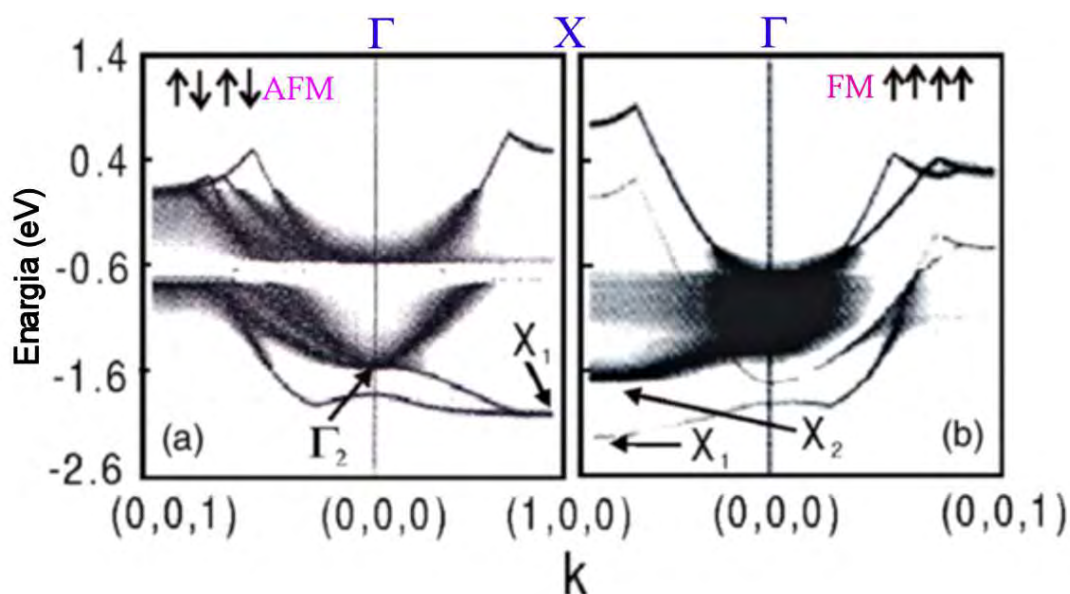


Figura 3.7 – Primeiras bandas de condução do EuTe segundo Mathi e Nolting [64], calculadas para as fases AFM (esquerda) e FM (direita).

Fonte: reproduzido de [65].

Cálculos teóricos da estrutura de bandas do EuTe [64; 66-68] mostram que as bandas de condução têm uma estrutura relativamente complexa. A Figura 3.7, por exemplo, mostra as primeiras bandas de condução (as de menor energia) do EuTe nas fases AFM e FM segundo o cálculo de Mathi e Nolting [64]. O sombreamento na figura representa a densidade de estados.

A maior parte dos cálculos da estrutura de bandas do EuTe coincidem nas principais características. Por exemplo, mostram uma primeira banda de condução com baixa densidade de estados que tem um mínimo absoluto no ponto X e um mínimo local para valores de k entre $(0,0,0)$ e $(0,0,1)$. A segunda banda de condução, com alta densidade de estados, tem mínimo no ponto Γ na fase AF e no ponto X na fase FM.

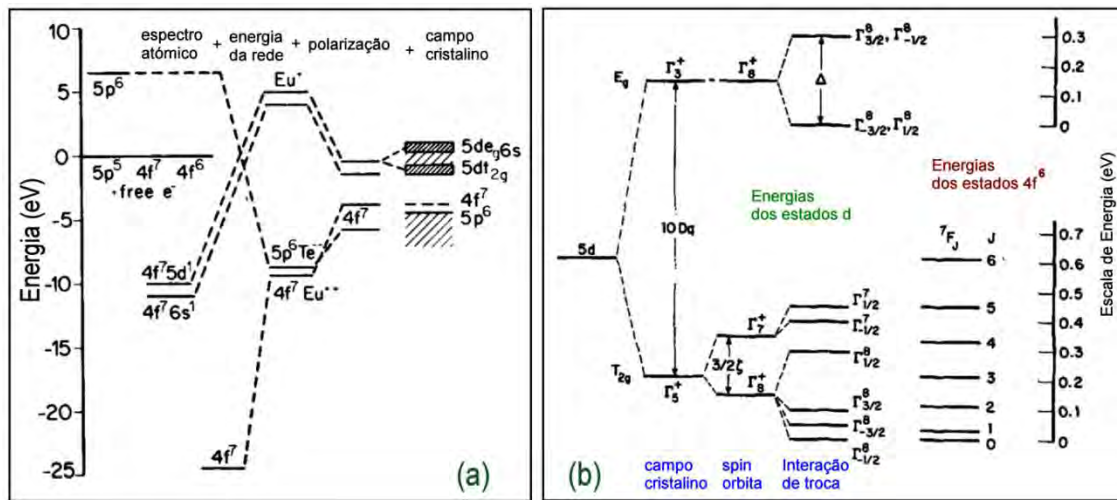


Figura 3.8 – (a) Estrutura de níveis de energia no EuTe calculados utilizando o ciclo de Born-Haber para cristais iônicos. (b) Separação fina dos níveis de energia 4f (à direita) e 5d (à esquerda) no EuTe.

Fonte: (a) adaptado de [8], (b) adaptado de [69].

Os níveis 4f do Eu^{2+} quase sem dispersão em k (que não aparecem na figura) têm energias menores do que as bandas de condução e se estendem por todos os valores de k no espaço recíproco, de tal forma que são possíveis as transições diretas entre eles e qualquer ponto das bandas de condução.

A Figura 3.8 mostra os níveis de energia no EuTe calculados seguindo o ciclo de Born-Haber para cristais iônicos [8]. O cálculo mostra que no EuTe o nível 5d do Eu forma a primeira banda de condução, a qual fica desdobrada em duas bandas devido ao efeito do campo cristalino: a $5d_{t2g}$ de menor energia e a $5d_{eg}$ de maior energia. A banda de condução é também composta pela banda derivada dos níveis 6s que superpõe com as bandas 5d. O orbital 5p do Te forma a banda de valência, porém o nível 4f do Eu fica localizado acima do topo da banda de valência e o nível de Fermi fica preso a esse nível. As transições ópticas fundamentais envolvem, portanto, esse estado localizado 4f, contendo 7 elétrons, sendo $^8S_{7/2}$ o estado fundamental dessa configuração na notação espectroscópica. Em resumo, as transições ópticas possíveis para energias perto do valor do gap são deste nível 4f para a banda de condução 5d. As transições entre os níveis 6s e 4f são proibidas pela regra de seleção atômica por dipolo elétrico.

Em termos atômicos as transições ópticas, por exemplo as de absorção, envolvem a transição do elétron da configuração $4f^7$ (estado fundamental $^8S_{7/2}$) [7] para a configuração $4f^65d^1$. Para facilitar a visualização desta configuração é comum separar as duas configurações $5d$ e $4f^6$, como está ilustrado na Figura 3.8b. Como consequência dos efeitos da interação envolvendo o potencial cristalino, a interação spin-órbita e a interação de troca, os níveis $5d$ se desdobram como estão ilustrados no diagrama do lado esquerdo na Figura 3.8b, enquanto que a configuração $4f^6$ tem estado 4F_J onde $J=0, 1, \dots, 6$, mostrada no lado direito da mesma figura [69]. Portanto, a banda de valência, sob o ponto de vista da configuração $5d4f^6$ pode ser descrita de forma simplificada como sete bandas superpostas, onde cada um corresponde a um valor de J . Essa representação é somente para visualizar a origem dos estados da banda de condução onde poderia ocorrer a transição óptica. No caso real, as dispersões de energia contém esses caracteres, inclusive a contribuição do orbital $6s$. Alguns trabalhos ilustram a importância dos estados mostrados na fig. 3.8 nos espectros de absorção óptica [19-21].

3.4 Absorção óptica e PL no EuTe e PbEuTe

A borda de absorção óptica no EuTe, que normalmente é considerada como o seu gap, é definida pelas transições entre os níveis discretos $4f$ do Eu e o mínimo da segunda banda de condução. A primeira banda de condução tem menor energia, mas tem baixa densidade de estados e não produz uma absorção apreciável. Na fase AFM o mínimo da segunda banda de condução é no ponto Γ , enquanto que na fase FM é no ponto X. Na estrutura de bandas (Figura 3.7) pode se ver que esses pontos não tem a mesma energia e a energia do gap decresce com o aumento do campo magnético aplicado. A origem do deslocamento do gap com campo magnético é a forte interação de troca d-f no EuTe [24]. O gap do EuTe a baixas temperaturas é de ~ 2.25 eV e ele diminui com campo de forma quadrática. Com o aumento da temperatura o gap também diminui, neste caso devido ao efeito da temperatura sobre a ordenação magnética. Essa é uma tendência comum dos semicondutores com ordenação AFM [70]. No $Pb_xEu_{1-x}Te$ com ($0 \leq x \leq 0.2$), a borda de absorção simplesmente fica mais indefinida devido a cauda de estados que a desordem química da liga introduz, mas o valor do gap permanece aproximadamente igual ao do EuTe [37, seção 7.4]. Entretanto, os nossos resultados,

obtidos durante este estudo, indicam que o valor do gap aumenta ligeiramente com o aumento do conteúdo de Pb (seção 6.1).

O EuTe apresenta varias bandas de PL. Em ~ 1.5 eV aparece uma banda larga devida a defeitos [71], cuja intensidade pode ser utilizada como indicador da qualidade cristalina das amostras*. Adicionalmente, em amostras de boa qualidade cristalina, crescidas, por exemplo, por MBE, aparecem duas bandas finas “excitônicas”, chamadas de MX_1 e MX_2 [17; 18; 65]. A banda MX_1 é devida à recombinação de portadores no mínimo absoluto de banda de condução (de menor energia) no ponto X com buracos 4f e a sua energia (1.92 eV) é menor do que o gap que é definido pela segunda banda de condução de menor energia. A banda MX_2 é uma réplica (banda lateral) de magnon da MX_1 .

As bandas MXs somente são observadas à temperaturas e campos magnéticos nos quais é possível a formação de PMs no EuTe. A relação entre a formação de PMs e a observação das bandas MXs sugere que as transições ópticas que as originam são proibidas enquanto os portadores estiverem num estado “puro” de banda, entretanto, as regras de seleção que proíbem essas transições radiativas são relaxadas pela formação de PMs [65]. O comportamento detalhado das bandas MXs em função da temperatura e campo magnético será mostrado como parte dos nossos resultados, em capítulos seguintes.

No $Pb_xEu_{1-x}Te$ aparece uma nova banda de PL em ~ 1.8 eV. A banda da liga, como foi chamada, aparece junto com as MXs e banda de defeitos para baixos conteúdos de Pb (até $\sim 5\%$) e domina o espectro para conteúdos de Pb maiores, sendo a única visível em alguns casos. O seu comportamento detalhado pode ser encontrado em [37; 38].

3.5 **Espalhamento Raman no EuTe**

Em cristais com estrutura NaCl, se considerar unicamente a interação da radiação incidente com as cargas elétricas da rede, todos os modos de oscilação da primeira ordem são *inativos* a espalhamento Raman (e *ativos* para a absorção no infravermelho), pois a rede tem simetria de inversão e os modos de vibração ópticos têm paridade ímpar

* Como o nome indica, quanto mais intensa a banda de PL devida a defeitos, pior a qualidade cristalina do filme.

(exatamente oposto do Si, que tem a paridade par, por isso, é ativo a Raman e inativo a infravermelho). No entanto, o espalhamento Raman de segunda ordem (dois fônons), ou ordens superiores é permitido.

Mesmo sendo proibido pela regra de seleção, tem sido observado picos de modos de um fônem em EuTe, bem como em outros calcogenetos de Európio (EuX, X=O, S, Se, Te) e, também, em calcogenetos não magnéticos como YbTe. Nos EuX, em particular, vários modelos foram propostos para explicar o espalhamento Raman de 1ª ordem. Inicialmente, especulou-se que é devido à presença de impurezas ou defeitos (desordem) que quebraria a regra de seleção, mas a forte dependência da forma do espectro com o estado de ordenação magnética, por exemplo, em EuS e EuSe, esta hipótese foi descartada em favor da hipótese do caráter “magnético” (interação spin-fônem) do espalhamento Raman nos EuX [72]. No entanto, o que intrigava os pesquisadores na época é que essa dependência da forma do espectro com o ordenamento magnético não foi observado em certas condições experimentais em EuTe e EuO, por ex., na condição de ressonância e próxima da ressonância [72;73]. Isso abriu novas discussões sobre a validade do modelo.

Cálculos posteriores, levando em consideração o efeito de segunda ordem da interação spin-fônem sobre no espalhamento Raman, mostrou-se que essa contribuição é significativa em EuTe e que é desprezível em EuS e EuSe. Esse modelo tem sido utilizado para interpretar a discrepância acima. Por outro lado, como o espalhamento por um fônem nesses materiais é observado somente nas condições de ressonância, ou próximas de ressonância da luz incidente com as transições eletrônicas, um modelo considerando a interação de Frölich de elétron-fônem LO, interação dominante em condições de ressonância, desenvolvido para YbTe (não magnético), onde também envolve o orbital *f* nas transições eletrônicas, surpreendentemente explica muito bem o comportamento observado nos espectros Raman, tanto de YbTe como de EuTe [73]. Apesar desse resultado controverso nos trabalhos posteriores (início da década de 80) tem-se destacado, em geral, o modelo de ordenamento magnético para interpretar os espectros Raman do EuTe. Pelo nosso conhecimento, não tem sido mais publicado nenhum outro trabalho de espalhamento Raman em EuTe desde essa época até hoje,

principalmente, de filmes epitaxiais de EuTe, que são amostras com melhor qualidade cristalina e baixa densidade de impurezas. Esse foi a nossa motivação nesse trabalho em particular.

Na Figura 3.9 é mostrada a dispersão de fônons do EuTe [74], que será utilizada para interpretar os nossos dados experimentais. No ordenamento antiferromagnético de spin dos íons de Eu em EuTe, por ter o dobro do período de ordenamento químico, como tratamos na seção 3.2, a dispersão de fônons na direção Γ -L (direção [111]) da primeira zona de Brillouin se torna reduzida. Isso é equivalente ao dobramento da dispersão da 1ª. zona de Brillouin química pela metade. Por exemplo, o ponto L do ramo LO ficará no centro da zona, o que poderá se tornar permitido em casos de ressonância via interação de Frölich. Esse efeito de mudança da 1ª zona de Brillouin foi observado nos espectros Raman em EuTe (condições próximos a ressonância) como em outros EuX, onde aparece um pico intenso devido ao modo LO(L) proveniente da redução da 1ª zona. Entretanto, quando se aplica um campo magnético intenso, transformando para a fase ferromagnética, recupera-se a 1ª zona da estrutura química e o pico desaparece.

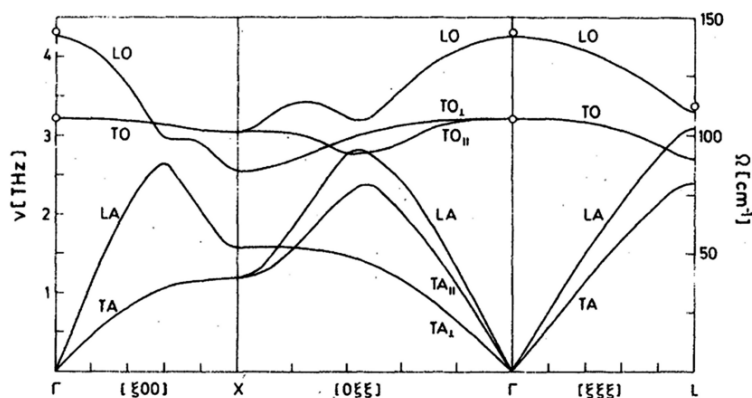


Figura 3.9 – Curvas de dispersão de fônons calculadas teoricamente para o EuTe. Os pontos abertos representam dados experimentais.

Fonte: reproduzido de [74].

3.6 Comentários finais do capítulo

Este capítulo conclui a parte da revisão bibliográfica e resumo teórico da tese. As informações contidas nesta primeira parte da tese constituem um guia rápido para lembrar os conhecimentos sobre semicondutores, semicondutores magnéticos, EuTe e

PbEuTe ou encontrar outras fontes para ampliá-los. Nos capítulos seguintes serão descritas as técnicas de caracterizações utilizadas, os resultados obtidos e a sua análise.

4 CRESCIMENTO E CARATERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Este capítulo descreve a técnica de crescimento e apresenta a listagem das amostras utilizadas no trabalho. Também, são apresentadas as técnicas experimentais empregadas na caracterização destas amostras, detalhando as montagens experimentais utilizadas.

4.1 Amostras

Neste trabalho, foram utilizadas diversas séries de amostras crescidas no sistema de crescimento por epitaxia de feixes moleculares (*Molecular Beam Epitaxy- MBE*) do LAS-INPE. As séries são compostas de amostras de EuTe e PbEuTe com diferentes espessuras ou crescidas a diferentes temperaturas.*

4.1.1 Crescimento das amostras por MBE

As amostras foram crescidas num sistema MBE Riber 32p, com fontes de Eu, Te, PbTe e BaF₂. Detalhes desse sistema podem ser encontrados nos trabalhos anteriores do grupo [37] e mais informações sobre crescimento por MBE em [10].

Essencialmente, num sistema de crescimento por MBE, um substrato é colocado em uma câmara de ultra alto vácuo ($P_{\text{residual}} < 10^{-9}$ Torr), chegando até ele fluxos moleculares (ou atômicos) dos elementos do material a ser crescido. As diferentes fontes podem ser abertas e fechadas rapidamente (em ~ 0.1 s) com a finalidade de controlar as quantidades de material depositado em cada estágio do processo de crescimento. Os fluxos são regulados através do controle individual da temperatura de cada fonte, bem como a temperatura do substrato.

Neste caso, todas as amostras de PbEuTe ou EuTe foram crescidas sobre substratos monocristalinos de BaF₂ (da Korth Kristalle GmbH) de 15x15 mm. Os substratos são clivados (entre planos (111)) imediatamente antes do crescimento para minimizar a exposição à atmosfera. No final, é crescida também, por MBE, uma fina camada de BaF₂ como proteção, utilizando uma fonte molecular. As espessuras típicas destas camadas de BaF₂ são de alguns nanômetros (nm). Antes do crescimento, os substratos

* As séries são listadas junto com as características das amostras e os parâmetros de crescimento na seção 4.1.3.

são, normalmente, degasados, mantendo-os em altas temperaturas, por alguns minutos, em alto vácuo dentro das câmaras do MBE, como vai ser detalhado adiante. Os substratos são colados no porta amostras por tensão superficial, utilizando uma mistura líquida de InGa.

4.1.2 Caracterização por RHEED

Quando necessário, o estado da superfície das amostras é monitorada (intermitentemente) durante o crescimento, utilizando difração de elétrons de alta energia por reflexão rasante (*Reflection High-Energy Electron Diffraction* – RHEED). A observação não é contínua porque o feixe de elétrons pode modificar as condições de crescimento na região onde incide.

Como nos casos de raios-x (RX), na difração de elétrons (RHEED) observa-se padrões que dependem do tipo de estrutura que difrata. Em particular, podem ser, facilmente, identificados os padrões de difração devidos a difração por superfícies (2D) e volumes (3D). Os elétrons, diferentemente dos fótons de RX, penetram na amostra apenas alguns angströms, fornecendo assim informações principalmente da superfície de crescimento.

Os padrões 2D de RHEED (máximos de difração formando semicírculos concêntricos) são originados por superfícies lisas, como os substratos, ou por filmes, crescendo camada a camada (modo de crescimento Frank-van der Merwe). Os padrões 3D de RHEED (redes de pontos) se originam quando os elétrons passam através de porções solidas do material, como ilhas por exemplo, no modo de crescimento Volmer-Weber.

Mais informações sobre RHEED podem ser encontradas em [75].

4.1.3 Amostras utilizadas no trabalho

As séries de amostras utilizadas, assim como seus parâmetros de crescimento respectivos, são listados a seguir. O porta amostras utilizado foi de Nióbio, a menos que outro seja especificado.

4.1.3.1 Série em função do tempo de crescimento (tC)

Todas as amostras da série **tC** foram crescidas com os mesmos parâmetros, mas com tempos de deposição de EuTe cada vez menores, de modo que as amostras têm espessuras cada vez menores. Nas últimas três amostras da série deve haver unicamente ilhas de EuTe. Os detalhes do crescimento são:

Porta amostras: Nióbio

Fontes: Eu, Te1 e Te2 (Te1 e Te2 são fontes de Te).

Tratamento térmico do substrato no MBE: 60 min. a 150 °C na câmara preparação e 15 min. a 390 °C na câmara de crescimento.

Temperatura do substrato: 170 °C

Relação de fluxos Te/Eu: ~2

Fluxo de Eu: $\sim 1.2 \cdot 10^{-7}$ torr

Camada de proteção de BaF₂: crescida durante 60 min com uma temperatura da fonte de BaF₂ 1150 °C.

Tempo de deposição: variável, ver Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Amostras mais espessas da série tC. São mostrados os tempos de crescimento, a largura a meia altura da *rocking curve* da reflexão (222) de RX e o padrão de RHEED no início, meio e final do crescimento.

Amostra	Tempo de crescimento	FWHM da RC de RX	Padrão de RHEED durante o crescimento
10020	2 h	207''	2D-2D-3D
10027	1 h	265''	2D-2D-2D
10029	30 min. (1)	363''	3D-3D-3D
10033	15 min.	501''	3D-2D-2D
10035	7 min.	813''	3D-2D-2D
10037	3.5 min.	1283''	3D-2D-2D

Tabela 4.2 - Amostras da série tC com menores tempos de deposição. Como será mostrado, neste caso, obtêm-se ilhas isoladas de EuTe em lugar de filmes.

Amostra	Tempo de crescimento
10039	36 s
10041	18 s
10043	9 s

4.1.3.2 Série em função da temperatura do substrato

Para investigar os efeitos da temperatura do substrato sobre os pontos quânticos (ilhas) obtidos, quando o tempo de crescimento é de 18s, foram crescidas duas amostras com os mesmos parâmetros da amostra 10041 (ver tabela anterior), exceto a temperatura do substrato que foi incrementada (ver Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Amostras crescidas durante 18s, com temperaturas maiores do substrato. A primeira amostra aparece também na tabela anterior.

Amostra	Temperatura do substrato
10041	170 °C
10044	230 °C
10046	270 °C

4.1.3.3 Séries de $Pb_xEu_{1-x}Te$

Amostras de duas séries diferentes de $Pb_xEu_{1-x}Te$ foram utilizadas neste trabalho. A primeira série foi crescida para estudos anteriores do grupo e se compõe de amostras com $x=0, 5, 10, 15$ e 20% de Pb (série B na referência [37]). As amostras dessa série foram crescidas a 140 °C e tem larguras a meia altura da *rocking curve* (222) de $\sim 700''$ em todos os casos. As amostras são listadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Amostras de PbEuTe com até 20 % de Pb. A tabela foi reproduzida de [37] (série B).

Amostra ID	% Pb	Modo de C.
6104	0	2D
6128	5	2D
6096	10	2D
6135	15	2D
6125	20	3D

A segunda série se compõe de amostras com 0, 1, 2, 3 e 5 % de Pb, respectivamente.

Os detalhes do crescimento são mostrados a seguir:

Porta amostras: Molibdênio

Fontes: Eu, Te1 e Te2 e PbTe.

Tratamento térmico do substrato no MBE: 30 min. a 150 °C na câmara de preparação e 15 min. a 400 °C na câmara de crescimento.

Temperatura do substrato: 230 °C

Proteção de BaF₂: crescida durante 30 min. a 1150 °C.

Taxa de deposição: EuTe ~1.4 Å/s, BaF₂ ~0.4 1. Å/s

Espessura estimada (por SEM): EuTe ~1.3 μm, BaF₂ ~0.08 μm

Fluxos: são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Amostras da série de PbEuTe com até 5% de Pb. São mostradas pressões equivalentes de fluxo e a composição nominal de cada filme.

Amostra	composição	Pressão equivalente do fluxo (Torr)			
	Pb _x Eu _{1-x} Te	Eu	PbTe	Te1	Te2
9009	x = 0.00	1,8x10 ⁻⁷	-.-	3,0x10 ⁻⁷	3,4x10 ⁻⁷
9010	x ≅ 0.01	“	1,8x10 ⁻⁹	“	“
9011	x ≅ 0.02	“	3,7x10 ⁻⁹	~3,5x10 ⁻⁷	~3,8x10 ⁻⁷
9012	x ≅ 0.03	1,4x10 ⁻⁷	4,5x10 ⁻⁹	“	“
9013	x ≅ 0.05	“	7,4x10 ⁻⁹	“	“

4.2 Técnicas de caracterização estrutural

Após o crescimento, algumas das amostras foram caracterizadas, estruturalmente, utilizando técnicas de difração de RX (DRX). A posição dos máximos de DRX, na formulação de Bragg, que considera aos sólidos como formados por planos atômicos nos quais os raios-x se refletem specularmente, é definida pela lei:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (0.5)$$

, ou lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difração θ com a distância interplanar d em condições de reflexão especular, quando se utiliza radiação monocromática com comprimento de onda λ . A Figura 4.1 mostra um esquema da difração na formulação de Bragg.

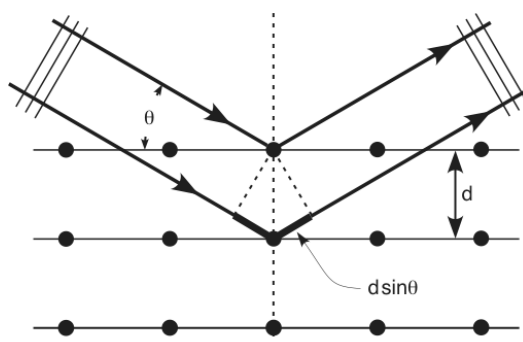


Figura 4.1 – Esquema da difração de raios-x numa estrutura cúbica periódica segundo o modelo de Bragg.

Fonte: reproduzido de [76].

Mais informações sobre técnicas de DRX aplicadas a filmes finos podem ser encontradas em [77].

4.2.1 Difração de RX de alta resolução

A difração de RX de alta resolução (HRXRD) permite analisar as propriedades estruturais de filmes monocristalinos de alta qualidade, como os filmes finos crescidos por MBE, que foram utilizados neste trabalho. O equipamento utilizado foi um difratômetro *Philips Xpert MRD*, disponível no LAS-INPE. Quando necessário (como nas medidas ω - 2θ na configuração de triplo eixo), o difratômetro utiliza um monocromador de germânio de 4 cristais e um analisador de 2 cristais para atingir

resoluções angulares em θ de 0.12 segundos de arco. Para medidas que não precisam de tanta resolução angular, como as curvas de *rocking* (balanço), o analisador pode ser removido, conseguindo aumentar a intensidade detectada de RX.

4.2.2 Difração de RX utilizando radiação de Sincrotron.

Os equipamentos convencionais de RX, como o descrito na seção anterior, são inadequados para investigar amostras com pequenas quantidades de material, como camadas simples de pontos quânticos. Para obter sinais detectáveis com pequenas quantidades de material é necessário utilizar feixes de RX de alta intensidade como os obtidos em um sistema Sincrotron.

Algumas das amostras do nosso estudo, especificamente aquelas de séries que incluem ilhas de EuTe, foram caracterizadas nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), em Campinas/SP. A linha utilizada foi a XRD2, cuja descrição pode ser encontrada em [78]. Nessas medidas a energia do feixe de RX foi de 10.5 keV (1.18 Å), onde o fluxo de RX sobre a amostra é de $\sim 10^{10}$ fótons/s, incidindo em uma área de 0.6 mm (vertical) \times 2 mm (horizontal). Com esta configuração utilizada, o alargamento experimental é sempre bem menor do que a largura própria das linhas de difração nas nossas amostras.

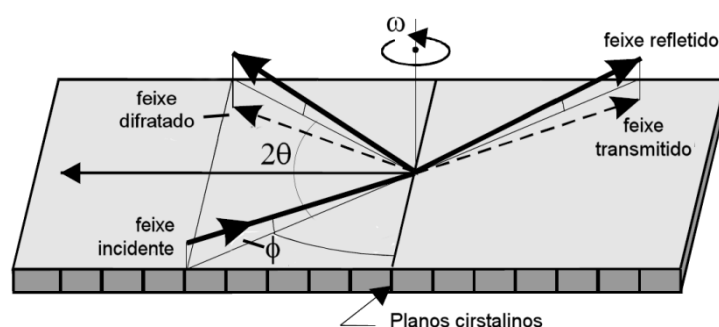


Figura 4.2 - Ângulos instrumentais na configuração de GID, durante as medidas realizadas no LNLS. 2θ é o ângulo entre o feixe incidente e o detector, ω é o ângulo da amostra em relação ao feixe incidente (igual a θ na condição de reflexão especular) e ϕ é o ângulo que forma o feixe incidente com a superfície da amostras ($\phi \sim 0$ na configuração de GID).

Para estudar as famílias de planos perpendiculares à superfície da amostra, foi utilizada a difração com incidência rasante (*Grazing Incident XRD* -GID). Na

configuração de GID (Figura 4.2) o ângulo ω formado pelo feixe incidente e a superfície da amostra é próximo de zero, tipicamente 0.5° em nosso caso, o que faz a intensidade difratada de RX, proveniente dos filmes e pontos, ser seletivamente reforçada em relação a intensidade proveniente do substrato.

No restante do trabalho, os resultados da DRX realizados no LNLS são apresentados em gráficos em função das componentes radial $Q_r = 4\pi / \lambda \cdot \sin(\theta)$ e angular $Q_a = Q_r \cdot \sin(\theta - \omega)$ do vetor transferência de momento Q .

4.3 Técnicas de caracterização óptica

Nesta seção, são apresentadas as técnicas de espectroscopia óptica utilizadas para a caracterização de amostras de EuTe e PbEuTe.

4.3.1 Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência foi a técnica fundamental de caracterização óptica das amostras sendo ela observada tanto no modo de excitação contínua como pulsada. No caso da excitação pulsada, foram adquiridos espectros em diferentes tempos após a excitação com pulsos de ~ 12 ps, o que fornece um perfil de PL resolvido no tempo ou PL-RT. No caso da excitação contínua foi utilizada, principalmente, a micro PL para obter altas densidades de potência de excitação de até $\sim 2 \times 10^5$ W/cm².

4.3.1.1 PL em regime contínuo

Os espectros de PL em regime contínuo foram obtidos em diversas instalações experimentais no GPO-IFGW-UNICAMP. Os detalhes específicos das diferentes instalações utilizadas dependeram das necessidades da medida, como por exemplo, a necessidade de se aplicar campos magnéticos. Todas as instalações, entretanto, utilizam elementos com funções semelhantes, alguns deles listados a seguir:

- a) Fonte de excitação. Usualmente um laser de Ar⁺ ou de He-Cd
- b) Criostato de He líquido para controlar a temperatura da amostra de 2 K a 300 K.
- c) Monocromador para obter o espectro da radiação emitida pela amostra.

- d) Detector de radiação. Podendo ser uma fotomultiplicadora, ou um arranjo de detectores como uma CCD.
- e) Componentes ópticos, tais como: espelhos, filtros de densidade óptica neutra e de passa banda, lentes, prismas, fibras ópticas, etc.
- f) Computador com programas de controle para definir a sequência de operações que definem uma medida e coletar os dados que constituem os espectros.

Adicionalmente, para aplicar campo magnéticos, quando necessário, foi utilizado um magneto supercondutor *SpectraMag* da *Oxford Instruments*, que permite aplicar campos de até 15 T. Tal magneto utiliza hélio líquido para refrigerar a bobina supercondutora. O campo sempre foi aplicado perpendicular à superfície das amostras (geometria de Faraday).

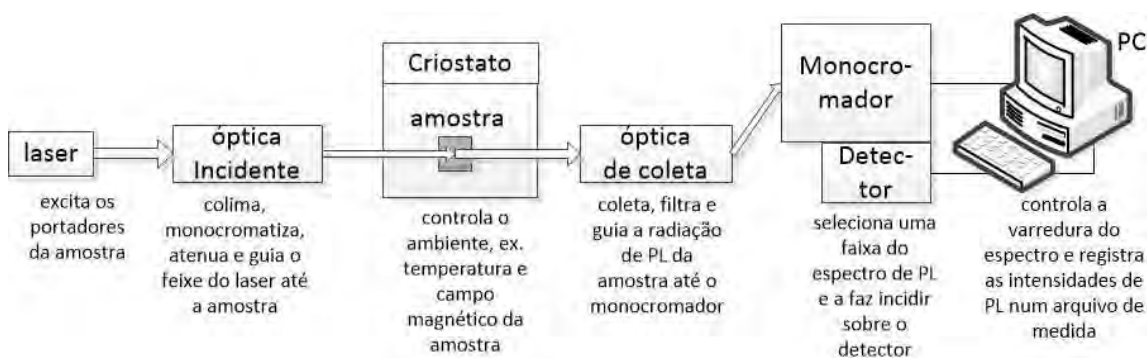


Figura 4.3 - Esquema geral de uma instalação de PL.

A Figura 4.3 mostra o esquema geral de uma instalação de PL, com os principais blocos e as suas funções. Os elementos ópticos como espelhos e filtros são utilizados na óptica incidente e de coleção.

4.3.1.1.1 Micro PL

A montagem de micro PL merece atenção especial. Na micro PL o feixe do laser é focalizado sobre uma pequena área da amostra, utilizando uma objetiva de microscópio. A mesma objetiva coleta a radiação de PL (ou Raman espalhada). Com uma objetiva de 50X, como a utilizada neste estudo, o ponto iluminado sobre a amostra é de $\sim 2\mu\text{m}$ de diâmetro. A densidade de potência conseguida desta forma, com um laser de 8 mW de potência máxima, foi de $\sim 10^5 \text{ W/cm}^2$. A densidade de potência foi estimada dividindo a

potência total pela área do ponto iluminado sobre a amostra.* Descrições detalhadas das montagens utilizadas nas medidas de PL e micro PL estão no Anexo B.

4.3.1.2 PL resolvida no tempo

A PL-RT foi medida utilizando uma *streak* câmera da *Hamamatsu*. Como fonte de excitação foi utilizado um laser de Ti:Safira, que produz pulsos com duração de alguns picos segundos (ps), tipicamente ~ 12 ps. A frequência do laser foi dobrada (em comprimento de onda o laser foi de ~ 840 nm para ~ 420 nm) por um cristal dobrador de LiO_3 . Finalmente, o feixe do laser foi focado com uma lente de quartzo num ponto focal de ~ 200 μm de diâmetro na superfície da amostra. A temperatura da amostra foi controlada a partir de ~ 5 K num criostato de fluxo contínuo de He da *Jannis Research*.

As medidas de PL-RT podem ser visualizadas como imagens, onde o eixo horizontal representa o comprimento de onda (ou energia) e o eixo vertical representa o tempo transcorrido após o pulso de sincronia entre o laser e a *streak* câmera. Adicionalmente, as imagens de PL-RT podem ser seccionadas, obtendo-se cortes no tempo ou em energia. Exemplos das duas formas podem ser encontrados na seção 6.2.2.

O esquema e os detalhes da instalação na qual foram realizadas as medidas de PL-RT estão no Anexo B, Figura B.5.

4.3.2 Medidas de transmitância óptica

Medidas de transmitância óptica foram feitas em algumas amostras para estudar o comportamento da borda de absorção (o gap), em função da temperatura e campos magnéticos externos aplicados. Foram utilizados os mesmos criostatos utilizados nos estudos de PL, mas com sistemas ópticos diferentes. Como fonte de luz branca foi utilizada uma lâmpada de halogênio com filamento de tungstênio e para detectar a radiação transmitida foi utilizado um monocromador da *Ocean Optics* com CCD de Si (modelo USB4000). O ponto focal sobre a amostra foi de ~ 1 mm e fibras ópticas foram empregadas para levar a luz até a amostra como também ao monocromador.

* Nos cálculos das densidades de potência de excitação também foram levadas em conta a atenuação do sinal de excitação por reflexão nas janelas do criostato ou na objetiva de 50X, os quais ficam após o ponto em que foi medida a potência do laser.

O critério utilizado para calcular o gap do material (EuTe ou $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$) a partir dos espectros de transmitância foi o mesmo empregado pelos autores na referencia [65]. Essencialmente, seleciona-se certo valor de transmitância como limite e o gap é definido como a menor energia na qual esse limite é atingido (a absorção na região do gap aumenta com o aumento da energia e a transmitância diminui). Na referencia [65], o limite foi definido de tal forma para que em amostras de $4\text{ }\mu\text{m}$ de espessura a transmitância fosse de 1% do valor na região transparente (longe do gap). Nas nossas amostras, que são menos espessas, o valor da transmitância que define o gap foi ajustado para corresponder ao mesmo critério usado em [65] (ou seja, o gap corresponde ao mesmo valor de absorbância do material, porém as amostras tem diferentes transmitância, devido às diferentes espessuras). Por exemplo, em amostras de $1.6\text{ }\mu\text{m}$ o gap foi definido como a energia na qual a transmitância cai a 13% do valor na região transparente. Dessa forma, os gaps encontrados por nós e publicados na literatura podem ser comparados.

Os esquemas das instalações nas quais foram realizadas as medidas de transmitância podem ser encontrados no Anexo B, Figuras B.3 e B.4 .

4.3.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia micro-Raman foram obtidas num sistema próprio, montado com os mesmos componentes principais que foram utilizados nas medidas de micro PL em função do campo magnético (Criostato, magneto, espectrômetro e CCD). Entretanto, a montagem óptica utilizou filtros diferentes para conseguir eliminar a radiação do laser a $\sim 85\text{ cm}^{-1}$ da sua linha. Foi utilizada também uma objetiva de microscópio de x50.

O espectro Stokes de espalhamento Raman (do lado de energias menores do que a de excitação) foi obtido em todos os casos, utilizando a linha 488 nm de um laser de íons de Ar^+ . Para eliminar as linhas de fluorescência do tubo do laser, foi utilizado um filtro passa-banda, *NewPort 10LF01*, e o laser refletido na amostra foi bloqueado por um filtro passa-baixos, *Iridian LPF 488*, antes de entrar no monocromador. Foi utilizado o

espectrômetro Yobin Yvon, de 64 cm, com a grade de difração de 1800 l/mm. O campo magnético, quando aplicado, foi na configuração de Faraday, como no caso da PL.

Mais detalhes sobre a montagem experimental de Raman estão no Anexo B.

4.4 Outras técnicas

Em algumas amostras, foram utilizadas técnicas complementares de medida como a microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy* – SEM), a microscopia de força atômica (*Atomic force microscopy* -AFM) e análises de dispersão em energia de raios-x (*Energy Dispersive X-Ray Analysis* - EDX). Alguns detalhes destas técnicas são mostrados a seguir.

4.4.1 SEM e EDX

As medidas de SEM e EDX foram realizadas no LAS-INPE, em um microscópio eletrônico de varredura *JEOL*, com capacidade de análise de energia dispersiva por raios-x. Os dois tipos de medidas são excitados por um feixe de elétrons que varre uma pequena área da amostra a ser analisada. A amostra é colocada numa câmara com vácuo para evitar a dispersão dos elétrons pelo ar.

- a) Na SEM, são analisados os elétrons do feixe incidente que são retroespalhados ou os elétrons secundários emitidos pela ionização dos átomos da amostra. Em ambos os casos, é possível ver uma imagem da amostra com regiões de diferentes composições químicas contrastadas. Esta técnica foi utilizada para medir espessuras de filmes finos e para analisar as superfícies das camadas de proteção de BaF₂.
- b) Na EDX, é analisada a distribuição espectral da radiação de RX emitida pela área onde o feixe de elétrons incide. A radiação é emitida pelas transições eletrônicas entre camadas atômicas profundas (K e L), pois os elétrons do feixe incidente arrancam os elétrons das camadas internas, e os de camadas externas podem decair, emitindo RX. O espectro de emissão de RX de cada espécie atômica é único e a EDX permite saber as espécies atômicas

presentes na área estudada da amostra e calcular, aproximadamente, as suas concentrações relativas.

4.4.2 Microscopia de força atômica

As medidas de microscopia de força atômica (MFA) foram realizadas no LAS-INPE, num microscópio *Veeco Multimode* com estação de controle *Nanoscope V*.

Na MFA uma pequena ponta de silício, por exemplo, com alguns angstroms de dimensão na região mais estreita, é aproximada à superfície de uma amostra e uma varredura é feita enquanto algum parâmetro do sistema de controle da posição da ponta é analisado (o sistema de controle utiliza materiais piezelétricos para varredura). A ponta pode simplesmente se mover em contato com a superfície (modo de contato) ou pode oscilar batendo continuamente na amostra (modo *tapping*). Em geral, é possível estudar tanto parâmetros da superfície como o seu perfil e determinar parâmetros de estruturas presentes nela, como pontos quânticos ou a rugosidade de uma dada região, etc.

Neste trabalho, a MFA foi utilizada para estudar a superfície de algumas das camadas de proteção de BaF₂, crescidas sobre as amostra no MBE.

4.5 **Comentários finais do capítulo**

A técnica de crescimento por MBE, assim como as técnicas de caracterização e montagens experimentais descritas neste capítulo, foram utilizadas (da mesma forma ou em versões mais simples) em trabalhos anteriores do grupo TECMAT do LAS-INPE e do grupo GPO do IFGW-UNICAMP. Se forem necessárias mais informações sobre algumas das técnicas descritas, trabalhos anteriores destes grupos podem ser consultados.

As técnicas de caracterização óptica, como comentado, foram utilizadas anteriormente, mas durante a execução deste projeto de doutorado, os programas de medida e controle utilizados nas bancadas experimentais do GPO-UNICAMP foram quase todos refeitos (atualizados e/ou ampliados). Os novos programas, cuja arquitetura foi definida de acordo com as praticas modernas da engenharia de software e controle, permitem maior

integração entre os diversos componentes das montagens e facilitam a automação de experimentos complexos. O anexo A descreve, brevemente, os programas de medida e controle desenvolvidos durante o doutorado e comenta os paradigmas de programação em que se baseiam as suas arquiteturas.

5 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DOS FILMES E ILHAS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados da caracterização estrutural de amostras de EuTe e PbEuTe. Os equipamentos e métodos utilizados para as análises foram detalhados na seção 4.2.

5.1 *Comportamento geral do crescimento de EuTe e PbEuTe sobre BaF₂*

Estudos anteriores do nosso grupo [37; 79] e de outros grupos [80] mostram que, durante o crescimento epitaxial de EuTe e as suas ligas $Pb_xEu_{1-x}Te$ sobre $BaF_2(111)$, ilhas nucleiam diretamente sobre o substrato sem a formação de camada de molhamento (modo de crescimento Volmer-Weber). Com o aumento do tempo de crescimento, as ilhas aumentam de tamanho até que coalescem formando um filme. Esse comportamento foi confirmado para as amostras crescidas neste trabalho, observando os padrões de RHEED durante o crescimento. Inicialmente, antes de começar o crescimento o padrão de RHEED é 2D (pontos dispostos em arcos), pois o feixe interage unicamente com a superfície clivada do substrato. Quando os obturadores das fontes são abertos, o padrão de RHEED rapidamente evolui para um padrão 3D (rede bidimensional de pontos) e, geralmente, após alguns minutos de crescimento os padrões de RHEED voltam a ter características 2D, o que significa que as ilhas coalesceram e formaram um filme. Às vezes, o padrão permanece 3D ou uma mistura de 2D e 3D. Isto porque os padrões de RHEED dependem unicamente das camadas superficiais dos filmes e uma rugosidade elevada pode produzir padrões 3D (ou mistos), pois as elevações na superfície são como pequenas ilhas e quando o feixe de elétrons as atravessa, interage como se fosse um sistema volumétrico.

Espera-se também que as ilhas de EuTe e PbEuTe crescidas, diretamente, sobre $BaF_2(111)$ sejam pirâmides de base triangular. A razão disto está no fato de que nos calcogenetos de Eu, e nos cristais iônicos com estrutura FCC, em geral, as superfícies (100) têm menor energia superficial do que as (111), devido as primeiras serem formadas por íons com cargas positivas e negativas, enquanto que as (111) são formadas por íons com o mesmo tipo de carga. Consequentemente, durante o crescimento, há uma grande tendência para a formação de faces (100). Essa tendência de formação de faces

(100) produz ilhas em forma de pirâmide (ou pirâmides truncadas) e após a coalescência das ilhas, havendo energia térmica suficiente, ocorre a produção de superfícies rugosas. Por exemplo, a Figura 5.1 mostra ilhas piramidais de PbSe sobre PbTe(111) (reproduzido da ref. [81]).

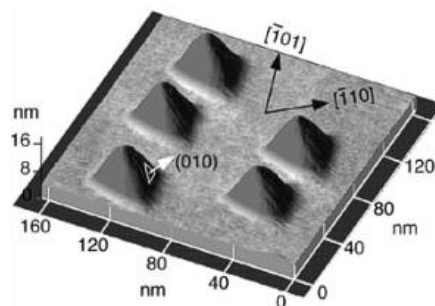


Figura 5.1 – Ilhas piramidais de PbSe sobre PbTe.

Fonte: Reproduzido de [81].

Durante o crescimento de EuTe, em particular, se forem utilizadas temperaturas baixas ($\sim 140^\circ\text{C}$), obtém-se filmes com superfícies lisas, porém com uma qualidade cristalina pobre (como pode ser verificado das curvas de “*rocking*” de RX). Por outro lado, temperaturas de crescimento altas ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) produzem filmes de boa qualidade cristalina, mas de superfícies mais rugosas (o padrão de RHEED permanece 3D após a coalescência das ilhas durante o crescimento). Além da temperatura, os fluxos moleculares utilizados durante o crescimento também influenciam na qualidade final das amostras de EuTe. Uma relação de fluxos Te/Eu de ~ 2 produz amostras de boa qualidade cristalina. Em qualquer caso, é importante utilizar um fluxo de Te maior do que de Eu, pois assim há poucas vacâncias de Te e o Te em excesso volta a fase gasosa (dessorção).

Independentemente da rugosidade da superfície, se o crescimento de EuTe ou PbEuTe for longo o suficiente, o parâmetro de rede (a) relaxa e a camada do filme longe do substrato (perto da superfície) chega a ter valores de a próximos ao valor no EuTe volumétrico ($a_{\text{EuTe}} = 6.598 \text{ \AA}$). A Figura 5.2 mostra a varredura ω - 2θ em torno da

reflexão simétrica* (222) para um filme de EuTe de 1.3 μm de espessura. Observa-se que há um único pico proveniente do EuTe, cuja posição corresponde a um parâmetro de rede fora do plano $a_{\perp \text{EuTe}} = 6.608 \text{ \AA}$ que é maior do que o valor no EuTe volumétrico em apenas 0.01 \AA . Este e outros resultados anteriores [39] confirmam que os filmes obtidos crescem de forma epitaxial (congruentes) com o substrato, exceto por uma rotação de 180° no plano. Os filmes são, também, como esperado, monocristalinos e tem uma única fase (EuTe cúbico-grupo 225). O mesmo comportamento é observado para filmes de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [37].

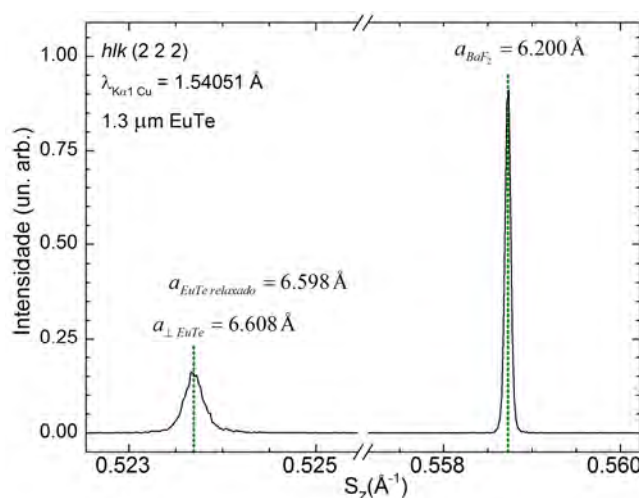


Figura 5.2 - Varredura ω - 2θ em torno da reflexão simétrica (222) para um filme de EuTe de 1.3 μm de espessura. A medida foi feita num difratômetro Philips X'Pert MRD.

A rotação de 180° no plano não modifica as posições dos picos de difração nas reflexões simétricas ou na configuração de GID (onde os planos que difratam são perpendiculares à superfície da amostra), entretanto faz com que as reflexões assimétricas de substrato e filme apareçam em azimutes diferentes.

Por outro lado, a camada de proteção (cobertura) de BaF_2 cresce acompanhando a orientação da superfície do filme sobre o qual está sendo crescida e é altamente facetada com uma grande mosaicidade.

* São chamadas de simétricas as reflexões nas quais os ângulos que formam o feixe incidente e refletido com a amostra são iguais. No caso das nossas amostras, isso significa reflexões em planos paralelos à superfície dos filmes, e consequentemente aos planos (111).

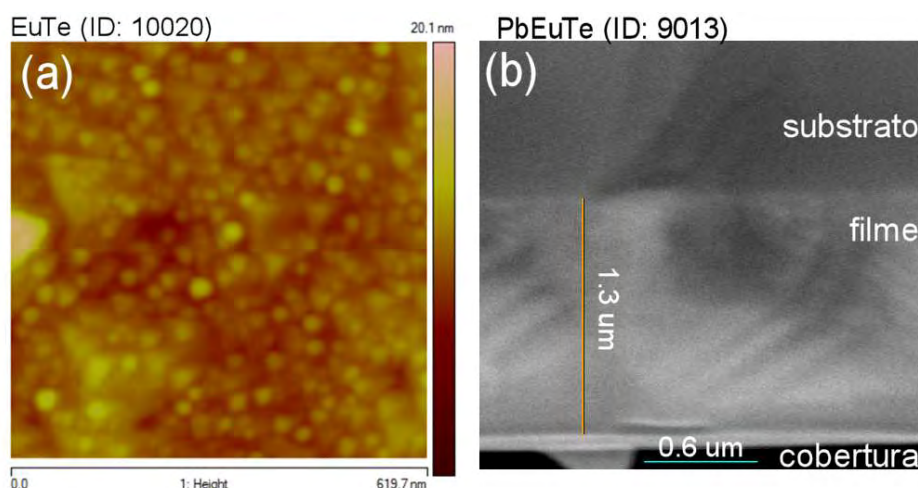


Figura 5.3 - (a) Imagem de AFM do topo da camada de cobertura de BaF_2 de um filme de EuTe. Pode ser visto o acabamento rugoso e a tendência a formar pirâmides de base triangular. (b) Imagem vista no MEV do corte lateral de uma amostra de PbEuTe. São facilmente identificados o substrato, o filme de PbEuTe, e a cobertura de BaF_2 .

A Figura 5.3(a) mostra uma imagem de AFM do topo da camada de cobertura, na qual pode ser observada a alta rugosidade e a tendência a formar pirâmides de base triangular. A Figura 5.3(b) mostra o corte lateral de uma amostra de PbEuTe visto no MEV. Podem ser diferenciados, facilmente, o substrato, o filme, e a cobertura (abaixo). Este é um dos métodos utilizados para estimar as velocidades de crescimento por MBE.

5.2 Estudo no LNLS de filmes finos e pontos quânticos de EuTe

Esta seção detalha os resultados da caracterização estrutural através de DRX de ilhas e filmes finos de EuTe, crescidos diretamente sobre BaF_2 . Os experimentos de DRX foram feitos usando radiação síncrotron no LNLS. A alta intensidade da radiação obtida num síncrotron foi necessária para estudar as amostras de ilhas, pois a pouca quantidade de EuTe presente nessas amostras não é suficiente para produzir sinais detectáveis num difratômetro convencional. As amostras utilizadas para este estudo estão apresentadas nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3.

5.2.1 Difração coplanar

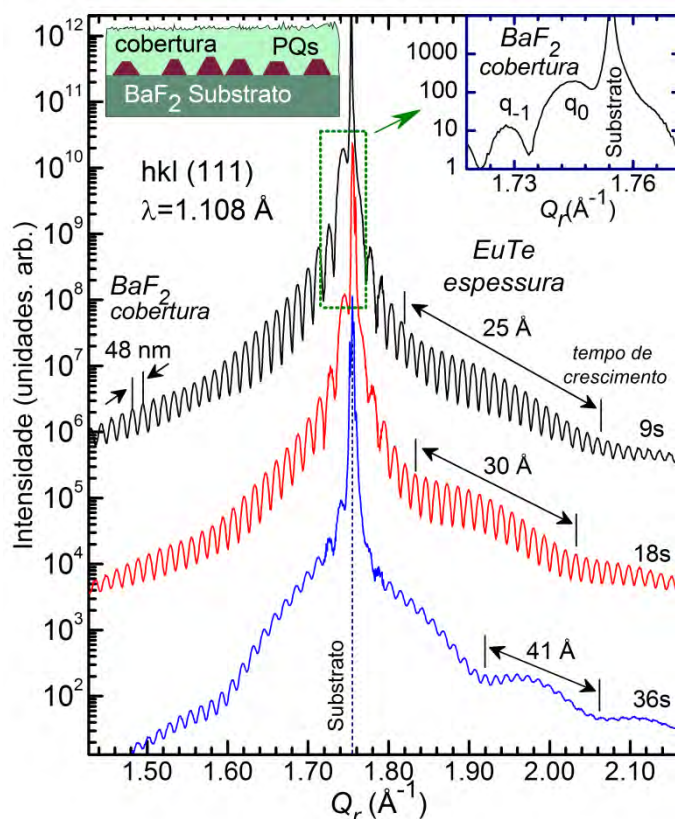


Figura 5.4 - Varreduras radiais em torno das reflexões hkl (111) do EuTe de amostras, onde o tempo de crescimento foi de 9s, 18s e 36s, respectivamente, sempre com uma temperatura $T_{\text{sub}} = 170$ °C. São claramente visíveis o pico do substrato e as franjas de Laue, devido à camada de cobertura e ao EuTe. Inserção direita: ampliação do pico do substrato e as duas primeiras franja de Laue, devida a cobertura, na amostra crescida durante 9s. Inserção esquerda: representação esquemática das amostras de ilhas.

A Figura 5.4 mostra varreduras ω - 2θ em torno das reflexões simétricas hkl (111) para amostras onde o EuTe foi crescido por 9s, 18s e 36s, respectivamente, sempre com uma temperatura de crescimento do substrato $T_{\text{sub}} = 170$ °C. Durante os curtos tempos de crescimento dessas amostras, as ilhas de EuTe foram formadas e ainda não coalesceram como um filme, como indicam os padrões de RHEED. Em todos os casos, um pico fino bem intenso devido ao substrato é observado em $Q_r \sim 1.755$ Å⁻¹. ($a_{\text{local}} = 6.200$ Å). Além dos picos finos, são observadas duas oscilações com períodos diferentes sobrepostas nos padrões de difração. As oscilações com frequência maior têm o mesmo período em todas as amostras e são atribuídas às franjas de Laue (franjas de interferência),

originadas nas camadas de proteção de BaF₂ as quais têm a mesma espessura em todas as amostras. A espessura das camadas de proteção de BaF₂, estimada a partir do período destas oscilações no espaço recíproco, é de ~48 nm, o que na nossa experiência é suficiente para proteger as estruturas de EuTe da oxidação. A amplitude das oscilações de período curto diminui com o aumento do tempo de deposição, provavelmente devido ao aumento da rugosidade da interface EuTe/BaF₂.

O período das oscilações longas diminui com o aumento do tempo de deposição, o que sugere que elas sejam originadas pelas estruturas de EuTe. Na configuração coplanar não se observam picos individuais de EuTe para estas amostras, devido à pouca quantidade de EuTe presente. A única indicação da presença de estruturas de EuTe são as oscilações de período longo, a partir das quais foram estimadas as espessuras nominais de EuTe, como sendo de 25 Å, 30 Å e 41 Å, respectivamente. Como esperado, as espessuras das estruturas de EuTe aumentam com o acréscimo do tempo de crescimento, mas não de forma linear. A não linearidade pode ser originada pelos transientes dos fluxos moleculares logo após a abertura dos obturadores em frente das fontes no MBE, ou porque as ilhas de EuTe crescem preferencialmente numa direção (lateral, por exemplo) no início do crescimento.

Finalmente, pode-se determinar a deformação fora do plano da camada de proteção de BaF₂, a partir das curvas de difração coplanar. A inserção acima, à direita, na Figura 5.4 mostra as franjas de Laue de ordem 0 e -1, devido à camada de proteção. A posição q_0 define o parâmetro de rede fora do plano como

$$a_{\perp} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot q_0^{-1} = 6.235 \text{ Å} \quad (0.6)$$

A camada de proteção de BaF₂ tem um parâmetro de rede fora do plano (na vertical) 0.5% maior do que o BaF₂ relaxado (6.200 Å). Por considerações elásticas, então, é de se esperar um parâmetro de rede no plano (na horizontal) menor do que o relaxado. Este é um resultado inesperado, pois o EuTe, que fica embaixo da camada de cobertura, deveria introduzir uma tensão de tração no plano e, conseqüentemente uma deformação positiva. Como veremos a frente, o resultado, mesmo que inesperado, é real e faz parte do comportamento atípico da interface EuTe/BaF₂.

5.2.2 Difração na configuração de GID

A configuração de GID é mais adequada do que a configuração coplanar para estudar estruturas de pouca espessura, como as ilhas, sobre um substrato monocristalino, pois em GID o sinal das estruturas pode ser reforçado, seletivamente, sobre o sinal do substrato, controlando a profundidade de penetração dos RX através do ajuste do ângulo de incidência rasante. Usando GID, foram estudados os picos de difração ao redor das reflexões (2 -2 0) e (2 -4 2) do BaF₂ e EuTe. Foram medidos os perfis radiais e angulares dos picos de reflexão no espaço recíproco e, às vezes, foram mapeadas as regiões ao seu redor.

5.2.2.1 Série crescida a 170 °C

A Figura 5.5 mostra as varreduras radiais no espaço recíproco ao redor das reflexões (2 -2 0) do EuTe, para amostras crescidas com $T_{\text{sub}}=170$ °C, durante tempos diferentes (as amostras são parte da série detalhada na seção 4.1.3.1). As curvas apresentam um pico largo e pouco intenso, devido ao EuTe, com valores de Q_r menores e um pico mais intenso, devido à camada de cobertura de BaF₂, com valores de Q_r maiores. Em algumas amostras, também, é visível um pico fino devido ao substrato, que foi utilizado como referencia para compensar o erro de alinhamento das amostras. Quando este pico não era visível, foi utilizada a camada de cobertura como referência.

Como esperado, as intensidade dos picos de EuTe aumentam com o aumento do tempo de crescimento das amostras, enquanto suas larguras diminuem. Ainda mais, com o aumento do tempo de crescimento as posições dos picos se aproximam do valor no EuTe relaxado, denotado por uma linha vertical na figura. Essas características são comuns aos crescimentos epitaxiais. Entretanto, o parâmetro de rede do EuTe no plano, calculado a partir da posição dos picos, se aproxima do valor relaxado vindo de valores maiores, contrário ao que se observa habitualmente nos crescimentos epitaxiais onde o substrato tem um parâmetro de rede menor [82]. Ou seja, a deformação da rede do EuTe no plano, definida como $\epsilon_{\square} = (a_{\square} - a_{\text{volumétrico}}) / a_{\text{volumétrico}}$ é de tração e se aproxima de zero com o aumento do tempo de crescimento. Este resultado é incomum, pois deformações

de compressão no plano são esperadas num crescimento epitaxial sobre um substrato com parâmetro de rede menor.

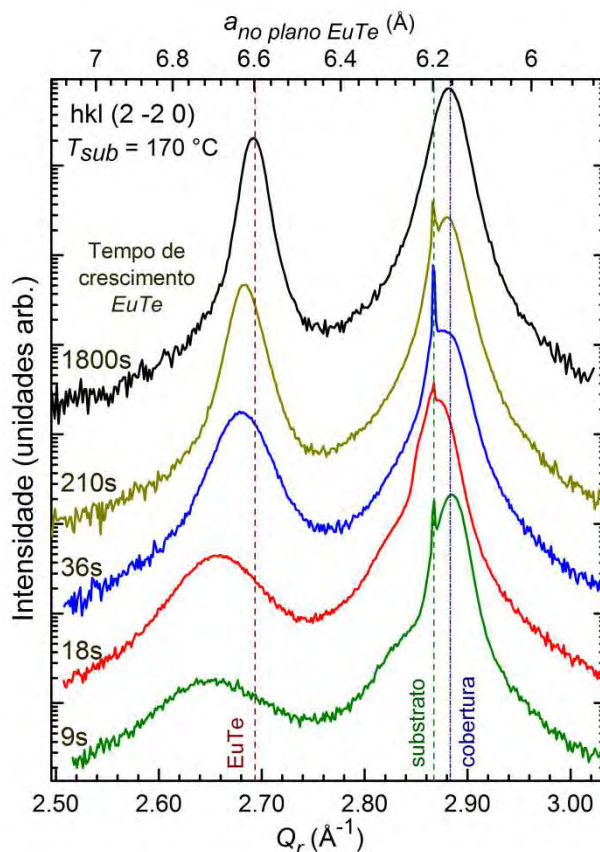


Figura 5.5 – Varreduras radiais em torno das reflexões (2 -2 0) do EuTe, na configuração de GID, para amostras crescidas a 170 °C, com tempos de crescimento variáveis. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização. As linhas verticais, da esquerda para direita, representam parâmetros de rede, do EuTe e do BaF₂, relaxados e a posição central, aproximada, do pico da camada de cobertura.

As varreduras radiais na vizinhança das reflexões (2 -4 2) do EuTe (Figura 5.6) se comportam de forma semelhante às da reflexões (2 -2 0), inclusive os valores da deformação no plano são semelhantes numericamente (Figura 5.7), o que indica que a deformação de tração no plano é biaxial, e não o produto de reconstruções da célula unitária que esticam a rede numa direção enquanto a comprimem em outra.

Na Figura 5.7, é possível ver que a relaxação da deformação de tração é mais rápida nos instantes iniciais do crescimento. Note que na figura, onde o eixo X é logarítmico, a deformação diminui de forma abrupta com o aumento do tempo de crescimento.

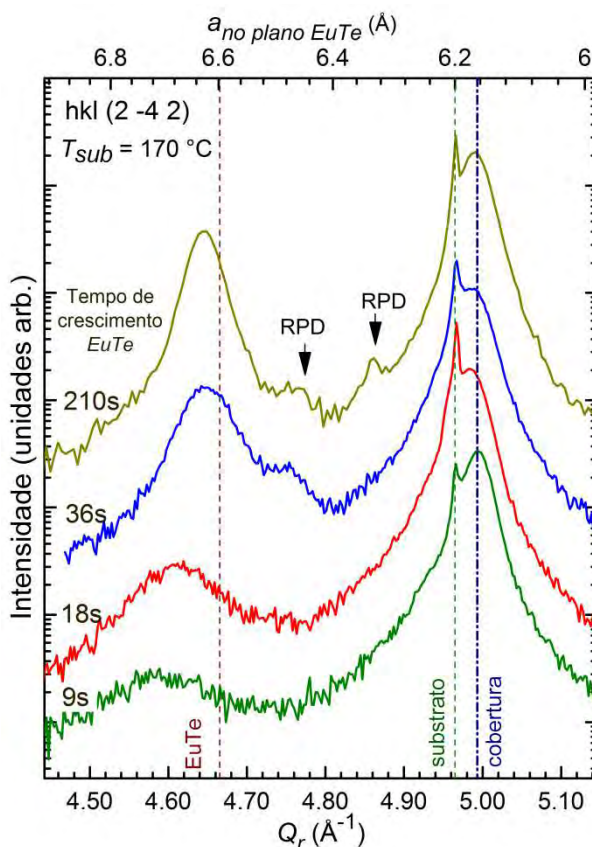


Figura 5.6 - Varreduras radiais em torno das reflexões (2 -4 2) do EuTe, na configuração de GID, para amostras crescidas a 170 °C, com tempos de crescimento em aumento. As curvas foram deslocadas na vertical para facilitar a visualização. As linhas verticais representam, da esquerda para direita, o parâmetro de rede do EuTe e do BaF₂ relaxados e a posição central aproximada dos picos da camada de cobertura.

As taxas de crescimento das amostras, que deve ser aproximadamente igual, foi estimadas através de imagens de MEV do filme mais espesso. Ele foi crescido por 2 horas e tem 600 nm de espessura, resultando numa taxa de crescimento de 0.83 Å/s (0.22 ML/s). Consequentemente, as espessuras nominais em função do tempo de crescimento são: 9 s (2 ML), 18 s (4 ML), 36 s (8 ML), 210 s (46 ML), 1800 s (390 ML), 1 h (780 ML = 300 nm), e 2 hr (1560 ML = 600 nm). Tais espessuras nominais representam aquelas que os filmes teriam, se perfeitamente 2D, com a mesma

quantidade de material que foi depositado nos crescimentos. Entretanto, quando o material se agrupa em ilhas, as alturas das ilhas podem ser maiores do que a espessura nominal. Também deve ser levado em conta que o fluxo molecular ou atômico, imediatamente após a abertura do obturador de uma fonte de sublimação no MBE, costuma ser ligeiramente maior do que o fluxo estacionário que se estabelece depois, quando a pressão dentro da célula atinge o seu valor estacionário com o obturador aberto. Por esta razão, as quantidades de material depositado nos crescimentos somente por alguns segundos, podem ser um pouco maiores do que as estimadas utilizando a velocidade média dos crescimentos longos. De qualquer forma, os padrões de RHEED indicam que as amostras crescidas por até 36 s têm ilhas isoladas, enquanto as amostras crescidas por mais do que 1800 s são filmes.

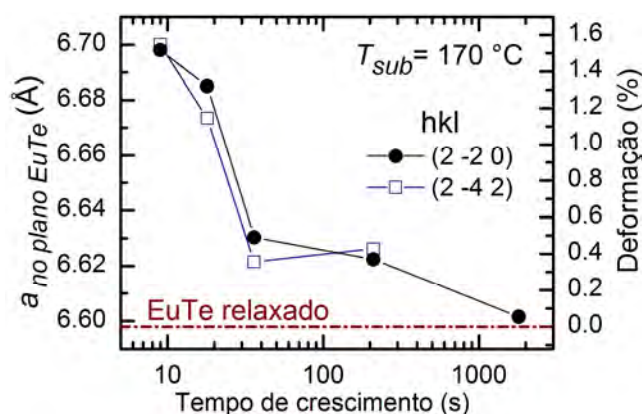


Figura 5.7 - Parâmetro de rede no plano do EuTe em função do tempo de crescimento, extraído das varreduras radiais em torno das reflexões (2 -2 0) e (2 -4 2) do EuTe. A deformação equivalente é mostrada no eixo da direita.

Nas Figura 5.5 e Figura 5.6, também é possível ver que as camadas de cobertura de BaF_2 têm parâmetros de rede no plano menores do que os substratos de BaF_2 . Esta deformação negativa no plano está de acordo com a deformação positiva fora do plano, que foi encontrada das medidas coplanares. Por exemplo, o coeficiente de Poisson da cobertura de BaF_2 da amostra crescida durante 9s (onde $a_{\parallel} = 6.161 \text{ \AA}$ e $a_{\perp} = 6.235 \text{ \AA}$), calculado das equações para deformações biaxiais $\gamma = R / (R + 2)$ com $R = -(\epsilon_{\perp} / \epsilon_{\parallel})$, é $\gamma = 0.310$. A proximidade desse valor com o valor reportado para o BaF_2 volumétrico ($\gamma_{\text{vol}} = 0.343$) reforça a nossa interpretação das medidas de RX. A deformação da

camada de cobertura com sinal contrário ao esperado é devido, provavelmente, às mesmas razões que originam o sinal contrário da deformação no EuTe.

Na Figura 5.6 são visíveis pequenos picos nas amostras com tempos de crescimento maiores. Estes picos, nomeados RPD, (redes periódicas de discordâncias) se originam, com grande chance em redes periódicas de defeitos na estrutura cristalina do EuTe. A hipótese de que estes picos decorrem de arranjos regulares tipo super-redes é confirmada pelo espaçamento regular entre o pico do EuTe, os dois picos RPD e o pico do substrato na curva superior na Figura 5.6. Este comportamento é típico de picos satélites de super-redes (que esteja espaçada regularmente a partir do pico central que corresponde a periodicidade básica da rede). Adicionalmente, no caso de discordâncias interfaciais, o período das discordâncias precisa ser um múltiplo inteiro das distâncias interplanares de substrato e filme, simultaneamente, os picos de super-rede nos espectros de DRX são distribuídos uniformemente entre os picos de filme e substrato (EuTe e BaF₂ para as nossas amostras).

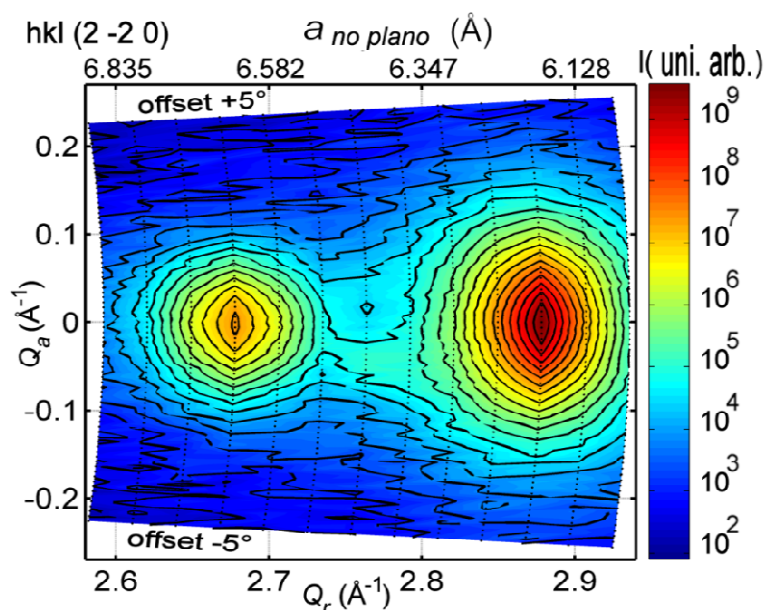


Figura 5.8 - Mapa da rede recíproca em torno das reflexões (2 -2 0) do EuTe e BaF₂ na amostra crescida a 170 °C, durante 36 s. Os limites no espaço real das varreduras angulares (varreduras ω) que constituem o mapa são $\pm 5^\circ$.

Agora, direcionando a atenção aos mapas do espaço recíproco na região em torno das reflexões (2 -2 0) e (2 -4 2) do BaF₂ e EuTe. Um mapa Q_r - Q_a * típico é mostrado na Figura 5.8. Em todos os mapas, tem-se um máximo de difração, devido às estruturas de EuTe (a esquerda) e um máximo devido a camada de cobertura de BaF₂ (a direita). Em algumas amostras perto da cobertura também é visível um pico fino devido ao substrato.

O primeiro resultado importante, que pode ser extraído dos mapas, é que os máximos de difração devidos ao EuTe e BaF₂ estão centrados na mesma direção radial ($Q_a \sim 0$). Por exemplo, um ajuste Gaussiano da varredura radial acima do máximo do EuTe no mapa da figura, estima o seu centro em $Q_a = (-1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{Å}^{-1}$. Um desalinhamento dessa magnitude entre as ilhas e o substrato, somente deslocaria os picos do EuTe numa quantidade insignificante nas varreduras radiais, o que confirma que o EuTe está submetido a uma deformação de tração nos estágios iniciais do crescimento.

O tamanho lateral L das estruturas de EuTe e a sua mosaicidade M podem ser estimados a partir das larguras no espaço recíproco das varreduras radiais (ΔQ_r) e angulares (ΔQ_a) sobre o máximo de difração do EuTe. Para isso foram empregadas as equações:

$$\Delta Q_r^2 = \Delta Q_L^2 + \Delta Q_{\Delta a/a}^2 \quad (0.7)$$

e

$$\Delta Q_a^2 = \Delta Q_L^2 + (Q_r \cdot M)^2 \quad (0.8)$$

Onde $\Delta Q_L = 2\pi/L$ é o alargamento que o tamanho finito das estruturas no espaço real produz nas duas direções no espaço recíproco. A relação é devido aos dois espaços estarem relacionados por uma transformada de Fourier. $\Delta Q_{\Delta a/a}$, por sua vez, é o alargamento radial devido à distribuição de parâmetros de rede local e $Q_r \cdot M$ é o alargamento angular devido à mosaicidade (se M for expresso em radianos) [83]. Adicionalmente, $\Delta Q_{\Delta a/a}$ foi desconsiderada, permitindo assim separar os efeitos de L e M . A aproximação $\Delta Q_{\Delta a/a} \sim 0$ se baseia no fato da distribuição de parâmetros de rede, em torno ao seu valor médio, ser estreita. Duas razões sugerem que a distribuição de

* Q_r e Q_a são as componentes radial e angular, respectivamente, do vetor de transferência de momento Q (ver seção 4.2.2).

parâmetros de rede local é, suficientemente, estreita para ignorá-la: primeiro, as larguras nas varreduras radiais são sempre maiores do que nas angulares, e, segundo, os picos do EuTe nas varreduras radiais são simétricos (gaussianos). A forma simétrica dos picos é uma indicação de $\Delta Q_{\Delta a/a} \sim 0$, pois uma distribuição finita de parâmetros de rede pode ser devida às distribuições da deformação dentro das ilhas, ou a ilhas com deformações diferentes e, em ambos os casos as formas esperadas dos picos são assimétricas, o que não acontece nas nossas amostras. Desta forma, a partir das equações (0.7) e (0.8) L e M podem ser calculados segundo:

$$L = 2\pi / \Delta Q_r \quad (0.9)$$

e

$$M = 1 / Q_r \cdot \sqrt{\Delta Q_a^2 - \Delta Q_r^2} \quad (0.10)$$

Pelos fatores que foram ignorados, o valor estimado de L é um limite inferior.

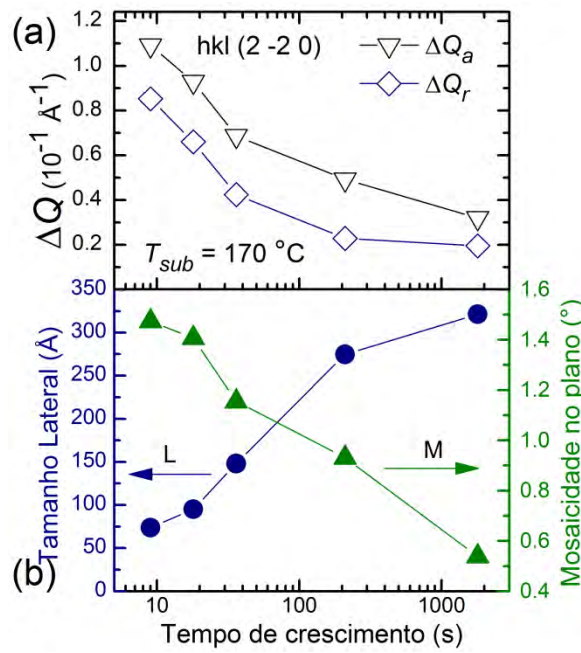


Figura 5.9 – (a) Larguras angulares e radiais das varreduras em torno da reflexão (2 -2 0) do EuTe nas amostras crescidas a 170 °C, em função do tempo de crescimento. (b) Tamanho lateral e mosaicidade calculadas a partir das larguras.

A Figura 5.9a mostra as larguras radiais e angulares das varreduras acima do pico do EuTe, para as amostras crescidas a 170 °C, em função do tempo de crescimento. As

larguras foram obtidas de ajustes Gaussianos. Os valores estimados do tamanho lateral das ilhas L e da mosaicidade M são mostrados na Figura 5.9b. O tamanho lateral das ilhas aumenta com o aumento do tempo de crescimento, enquanto a mosaicidade diminui.

5.2.2.2 Amostras crescidas a diferentes temperaturas

Para investigar os efeitos da temperatura do substrato, durante o crescimento, sobre as ilhas de EuTe foram estudadas três amostras, onde o EuTe foi depositado durante 18 s (espessura nominal de 4 ML), nas temperaturas de 170 °C, 230 °C e 270°C, respectivamente. As amostras são detalhadas na seção 4.1.3.2. A Figura 5.10a mostra as varreduras radiais em torno da reflexão (2 -2 0) do BaF₂ para as três amostras. A Figura 5.10b mostra o parâmetro de rede e a deformação no plano das ilhas de EuTe em função da temperatura, calculados das varreduras radiais.

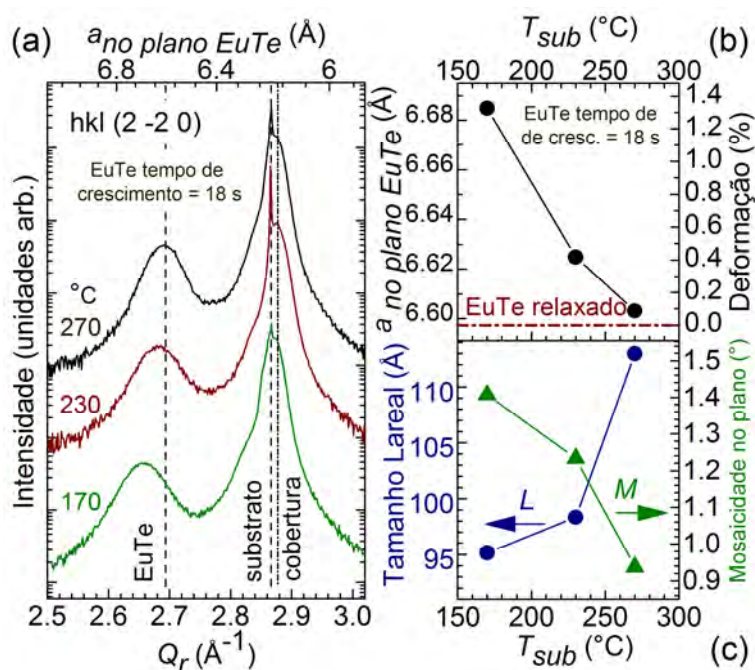


Figura 5.10 – (a) Varreduras radiais perto da reflexão (2 -2 0) do BaF₂ na configuração de GID para as amostras crescidas durante 18 s a diferentes temperaturas. (b) Evolução do parâmetro de rede em função da temperatura. No eixo da direita é mostrada a deformação equivalente. (c) Tamanho lateral das estruturas e mosaicidade em função da temperatura, encontradas nas larguras angulares e radiais da reflexão (2 -2 0).

A deformação é, ainda, de tração em todos os casos, mas diminui com o aumento da temperatura de crescimento. A relaxação da deformação com temperatura é bem marcada, por exemplo, na amostra crescida a 270 °C, as ilhas estão relaxadas quase completamente apesar de a espessura nominal ser apenas de algumas monocamadas. A relaxação da deformação com o aumento da temperatura sugere que as ilhas crescidas a temperaturas baixas têm uma estrutura cristalina metaestável, como será discutido na próxima seção.

O tamanho lateral das ilhas e a mosaicidade em função da temperatura de crescimento são mostrados na Figura 5.10c. Com o aumento da temperatura, as ilhas aumentam ligeiramente de tamanho e a mosaicidade diminui. O ligeiro aumento do tamanho pode ser explicado pela diminuição da taxa de nucleação e o aumento da mobilidade superficial, devido ao incremento da energia térmica disponível. A diminuição da mosaicidade é também justificada pelo aumento na energia térmica, o que produz um melhor alinhamento das ilhas com o substrato. A diminuição do número de defeitos cristalográficos com a temperatura, também, contribui para a diminuição da mosaicidade.

Em conclusão, o efeito do aumento da temperatura do substrato durante os crescimentos se reflete principalmente na estrutura cristalina das ilhas de EuTe e não no seu tamanho, que permanece quase constante.

5.2.3 Discussão dos resultados da DRX nas amostras de EuTe

Foi observado que, durante o crescimento de EuTe sobre BaF₂ (111), ilhas nucleiam diretamente sobre o substrato sem a formação de uma camada de molhamento. Com o aumento do tempo de crescimento o tamanho das ilhas aumenta e a sua mosaicidade diminui. O comportamento é o mesmo com o aumento da temperatura de crescimento, mas nesse caso o tamanho das ilhas aumenta comparativamente menos do que diminuem a mosaicidade lateral e a deformação. Se o crescimento dura tempo suficiente, obtém-se filmes monocristalinos de EuTe. Tudo parece acontecer como num típico crescimento Volver-Weber, exceto pela evolução do parâmetro de rede das ilhas durante os estágios iniciais dos crescimentos. As ilhas de EuTe, apesar de crescerem

sobre um substrato com parâmetro de rede menor ($a_{EuTe}=6.598 \text{ \AA}$ e $a_{BaF_2}=6.200 \text{ \AA}$), sofrem deformações de alongamento. As deformações das ilhas diminuem com o aumento do tempo e da temperatura de crescimento, mas nunca são compressivas.

É incomum ter o “descasamento” e a deformação com sinais contrários (o “descasamento” entre as redes do EuTe e BaF₂ é $(a_{BaF_2}-a_{EuTe})/a_{BaF_2} \sim -6.4 \%$), sendo essa porém a explicação mais provável para a posição dos picos de difração do EuTe nas varreduras radiais. As explicações alternativas foram analisadas e descartadas. Por exemplo, não há rotações apreciáveis das ilhas em relação ao substrato (exceto a de 180° , que não afeta a determinação das distâncias interplanares nas configurações de GID ou coplanar). Também, a deformação das ilhas é biaxial, além de existirem somente ilhas (111), como demonstrado pela simetria de grau 6 dos padrões de difração, que se obtém ao girar as amostras em torno do eixo normal à sua superfície. Finalmente, o comportamento, também contrario ao esperado, observado para a capa de cobertura de BaF₂ reforça a nossa interpretação das curvas de DRX.

Para explicar o comportamento observado da deformação das ilhas, poderíamos utilizar um modelo de meio contínuo e calcular as tensões e deformações que as ilhas sofrem, como foi feito na ref. [84]. Ilhas com deformações negativas na base e positivas no topo têm sido observadas, previamente, em outros sistemas, por exemplo em Ge/Si(100) [85]. Nesses casos, entretanto, ainda a maior parte do material das ilhas tem deformações de sinal igual ao descasamento das redes, o que não acontece nas nossas amostras. No sistema EuTe/BaF₂ A razão para o comportamento anômalo da deformação em EuTe sobre BaF₂ deve ser procurada no mecanismo de relaxação da tensão na interface.

Como foi mencionado na seção 3.1, na direção [1 1 1] as redes cristalinas do EuTe e BaF₂ são constituídas por planos empilhados de um único tipo de átomo. No BaF₂ a sequência pode ser visualizada como Ba-F-F e no EuTe como Eu-Te. É sabido, que a clivagem na direção [1 1 1] quebra as fracas ligações F-F no BaF₂ [57], em consequência, as superfícies dos substratos são planos F com ordenação hexagonal quase perfeita, já que a reconstrução da superfície é insignificante [58]. Considerando,

que o EuTe forma cristais iônicos, onde o Eu tem estados de oxidação positivos, é razoável assumir que o plano atômico mais perto do substrato seja formado por íons de Eu. As Figura 5.11a-b mostra superfícies (111) do BaF₂ e EuTe frente a frente. As direções de visualização são a (2 -2 0) e (2 -4 2), respectivamente. Nos dois casos, fileiras de átomos com uma separação natural d_o no EuTe, tem que se ajustar a espaçamentos menores d_s no substrato.

O que acontece nessas condições com os planos verticais no EuTe pode ser entendido, qualitativamente, pelo comportamento da primeira camada atômica em contato com o substrato e para simplificar ainda mais a análise, podemos considerar uma cadeia linear de átomos de Eu, submetida ao potencial periódico devido à interação com o substrato. O modelo unidimensional de Frenkel-Kontorova (FK) [86], mostrado na Figura 5.11c, pode ajudar a entender o que acontece a uma cadeia como essa e, consequentemente, a forma em que a interface EuTe/BaF₂ compensa o descasamento.

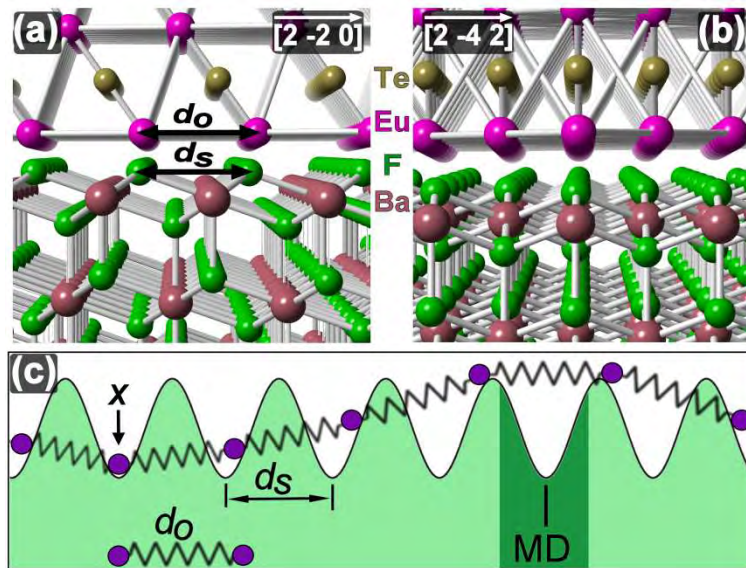


Figura 5.11 – Superfícies ideais (111) do BaF₂ e EuTe mostradas frente a frente para facilitar a comparação. As fileiras de átomos idêntico paralelas à direção de visualização pertencem a planos (2 -2 0) em (a), e (2 -4 2) em (b). (c) Modelo unidimensional de Frenkel-Kontorova com a separação natural entre átomos da cadeia d_s maior do que a periodicidade do substrato d_o . Uma discordância de descasamento interfacial é visível.

No modelo FK a interação entre os átomos aderidos e o substrato é descrita através de um potencial periódico (por exemplo, senoidal) com a periodicidade da rede do substrato d_s , enquanto a interação entre os átomos aderidos é descrita por forças restauradoras. Um potencial harmônico simples, representado por molas com comprimento de equilíbrio d_o na Figura 5.11c, é uma aproximação comum para as interações entre átomos aderidos [86]. Para entender o processo de compensação do descasamento, vamos imaginar que um átomo X está centrado no mínimo de energia de um dos poços do potencial periódico do substrato. Na medida em que olhamos átomos cada vez mais afastados deste centro, as posições de equilíbrio dos átomos da cadeia estão cada vez mais longe do centro dos poços de potencial e esse processo continua até que seja energeticamente favorável à cadeia pular um poço de potencial, ao invés de “apertar” os átomos em mínimos consecutivos. Desta maneira, se forma uma discordância de descasamento (*misfit dislocation* – MD), diminuindo a tensão a qual a cadeia estava submetida. Se a cadeia for suficientemente longa, este processo se repete periodicamente [87]. O espaçamento natural das MDs, aquele que compensaria o descasamento totalmente, permitindo a cadeia ter o seu comprimento próprio, é calculado como [88]:*

$$D_0 = \frac{d_s}{(d_0 - d_s)} \quad (0.11)$$

Entretanto, se por alguma razão, as MDs têm espaçamentos menores que D_0 , elas vão introduzir uma deformação de sinal contrário ao esperado na cadeia, “super compensando” o descasamento. Em cadeias curtas, onde somente há uma MD, não se pode definir o espaçamento entre MDs. Nesse caso, a “super compensação” acontece se a primeira MD aparece na cadeia antes que ela atinja um tamanho suficientemente grande. D_0 pode ser considerada como uma aproximação grosseira desse tamanho (o modelo matemático detalhado pode ser encontrado em [88]). Daqui em diante, utilizaremos “*densidade de MDs*” para nos indicar a presença de MDs, sem diferenciar os dois casos acima (varias ou uma única MD por cadeia).

* D_0 , que é adimensional, representa o número de repetições do potencial periódico do substrato entre MDs consecutivas.

Uma densidade de MDs suficientemente alta como para produzir super compensação pode surgir por dois motivos principais. Primeiro: existem situações nas quais o estado de mínima energia (estado de equilíbrio) de uma cadeia no modelo de FK é tal que o descasamento é super compensado. Este comportamento foi predito teoricamente por Jassere van Der Merwe em 1972 [88]. A causa, por trás desse efeito, está no fato das MDs poderem ser criadas unicamente com espaçamentos múltiplos do período do substrato (ou, em pequenas cadeias, a primeira MD aparece após um número inteiro de átomos). Por tanto, os valores de tensão que podem existir para uma cadeia formam um conjunto discreto e, para pequenas cadeias, às vezes, é energeticamente favorável criar MDs antes de chegar às condições previstas pela aproximação de meio contínuo (a que prediz o espaçamento natural das MDs Eq.(0.11)). Se no modelo de FK forem utilizados potenciais de interação entre os átomos aderidos, mais realistas e assimétricos do que o potencial harmônico (por exemplo, o potencial generalizado de Lennar-Jones), obtém-se que as chances de acontecer a super compensação do descasamento são maiores do que foi, inicialmente, estimado nos sistemas em que o substrato tem o menor dos dois parâmetros de rede. A razão disto é que com potenciais reais é mais favorável energeticamente afastar os átomos da cadeia do que aproximá-los [89].

A segunda razão para aparecer a “super compensação” do descasamento num sistema epitaxial está no fato da estrutura cristalina das ilhas ou filmes apresentar mais defeitos (em particular MDs) do que esperado para o estado de equilíbrio termodinâmico. Tais estados da estrutura cristalina podem aparecer como resultados de processos de crescimento, por exemplo MBE, que acontecem fora do equilíbrio. Tal é o caso neste estudo, nas quais as baixas temperaturas, e velocidades de crescimento relativamente altas, utilizadas em algumas amostras, podem ter congelado a estrutura cristalina do EuTe em configurações metaestáveis, com densidades de defeitos maiores do que são necessárias para unicamente compensar o descasamento. Um sinal de que a estrutura cristalina das nossas amostras, onde acontece a “super compensação” é metaestável, está no fato de que com o aumento da temperatura de crescimento a “super compensação” desaparece, pois o incremento da mobilidade dos defeitos com a temperatura faz a densidade de MDs se aproximar do valor de equilíbrio. Com o

aumento da temperatura de crescimento, o tamanho das ilhas também aumenta, refletindo na diminuição da “super compensação”, mas o aumento de tamanho das ilhas, exclusivamente, não é suficiente para explicar o alto grau de relaxação observado. Por exemplo, na amostra crescida a 170 °C, por 36 s, com $L \sim 149 \text{ \AA}$, a deformação no plano é $\sim 0.5 \%$, enquanto na amostra crescida a 270 °C, por 18 s, com $L \sim 113 \text{ \AA}$, a deformação é apenas $\sim 0.1 \%$. Pode-se ver, que o efeito que mais influi na relaxação é o aumento da temperatura de crescimento.

Num sistema bidimensional, o processo de relaxação da tensão induzida pelo descasamento é semelhante ao caso discutido, acima, usando o modelo unidimensional de FK. Nessas condições, entretanto, é possível que, devido à interação elástica entre MDs, elas se auto arranjem numa malha bidimensional regular. Tais arranjos regulares bidimensionais de MDs têm sido observados, por exemplo, em EuTe/PbTe [90], MnAs/GaAs [91], Pd/ MgO(111) [83] e outros sistemas hetero epitaxiais. No caso das nossas amostras (as utilizadas neste estudo), há sinais da formação de tais redes periódicas de MDs nas amostras mais espessas (por exemplo, os picos RPD que aparecem na curva superior da Figura 5.6). Isso significa, com grande probabilidade, que nas amostras crescidas por tempos menores, as MDs já estão presentes, mesmo que não sejam detectáveis através de DRX por não terem ainda formado super-redes periódicas. Em qualquer caso, não é necessária uma alta densidade de MDs, ou que estejam ordenadas, para justificar o comportamento observado do parâmetro de rede no EuTe nos estágios iniciais do crescimento, pois tudo o que se necessita para super compensar o descasamento em ilhas pequenas são uma ou algumas MDs por ilha. Após a coalescência das ilhas, quando se tem filmes finos de EuTe, o mecanismo de relaxação da tensão inserida pelo descasamento com o substrato é o mesmo, só que nesse estágio a super compensação terá desaparecido quase totalmente e os filmes estarão simplesmente relaxados, tendo densidades de MDs próximas de D_0 .

Resumindo o modelo proposto: o comportamento do parâmetro de rede no plano, das ilhas e filmes de EuTe observado aqui pode ser explicado supondo que o mecanismo principal de relaxação da tensão causada pelo descasamento com o substrato nesse sistema é a criação de MDs na interface. Através deste mecanismo, a tensão de

compressão é sempre relaxada, e em algumas situações, quando o sistema é impedido de atingir o equilíbrio, a densidade de MDs é maior do que em equilíbrio, e aparece uma deformação de tração nas estruturas de EuTe.

O modelo unidimensional de FK, utilizado aqui, permite entender qualitativamente o tipo de mecanismo envolvido na relaxação do descasamento no EuTe/BaF₂, mas ele não representa fielmente as superfícies (111) de redes FCC como as do EuTe e BaF₂ (ver seção 3.1). Nessas superfícies existem dois tipos de mínimos de energia associados com os sítios HCP e FCC, e átomos aderidos nelas (como Eu sobre BaF₂) podem se organizar em domínios de empilhamento HCP e FCC, separados por fronteiras de MDs, como tem sido observado, por exemplo, no sistema Cu/(111)Pd [92]. Em consequência, o mecanismo de compensação do descasamento no EuTe sobre BaF₂ (111) pode ser mais complexo do que discutido aqui. Igualmente, as primeiras camadas atômicas em contato direto com o substrato poderiam não ser simplesmente planos monoatômicos, como foi suposto. De qualquer forma, apesar de alguns destes mecanismos complexos de relaxação estarem presentes no EuTe/BaF₂, a validade da interpretação qualitativa discutida nesta seção, deve se manter, e no momento não há mais dados experimentais para confirmar ou refutar estas hipóteses, mas elas são possibilidades reais, a serem investigadas.

Maiores detalhes sobre o comportamento da interface EuTe/BaF₂ poderão ser estudados no futuro através de técnicas de mapeamento no espaço real como STM [90]. Também poderão ser utilizadas simulações computacionais baseadas em modelos teóricos como o FK para entender o comportamento de pequenas ilhas de EuTe sobre BaF₂ e determinar, por exemplo, se a ordenação acontece em domínios HCP e FCC. Na realidade, enquanto estes tipos de simulações são teoricamente possíveis, a complexidade de simular camadas depositadas com dois tipos de átomos ainda é grande e, provavelmente, será necessário aguardar algum tempo até que estejam disponíveis sistemas de cálculo com a potência necessária.

A observação experimental do efeito de super compensação do descasamento detalhada aqui, deverá aumentar o interesse na investigação de interfaces heteroepitaxiais e,

também, poderá ter aplicações práticas, por exemplo, na engenharia de níveis de energias eletrônicos em nano estruturas semicondutoras.

5.3 Amostras de $Pb_xEu_{1-x}Te$ com $0 \leq x \leq 0.05$

As amostras de $Pb_xEu_{1-x}Te$ da série detalhada na seção 4.1.3.3 com $0 \% \leq x \leq 5 \%$ foram analisadas no difratômetro de alta resolução descrito na seção 4.2.1. A Figura 5.12 mostra as varreduras ω (curvas de *rocking*) em torno dos máximos da reflexão simétrica (222) dos filmes e substratos para as amostras da série. Das posições dos máximos dos picos de difração, é possível estimar os parâmetros de rede fora do plano dos mesmos, e as larguras a meia altura das varreduras são uma indicação da sua qualidade cristalina. A Figura 5.13(a) mostra o parâmetro de rede, estimado, desta forma, para as diversas amostras de $Pb_xEu_{1-x}Te$ em função do conteúdo de Pb e a Figura 5.13(b) mostra a largura a meia altura (FWHM) das curvas de *rocking*. As amostras de PbEuTe desta série são filmes finos de $\sim 1.3 \mu m$ de espessura, crescidos a $230^\circ C$. Nessas condições, os efeitos de super compensação descritos na seção anterior não são importantes.

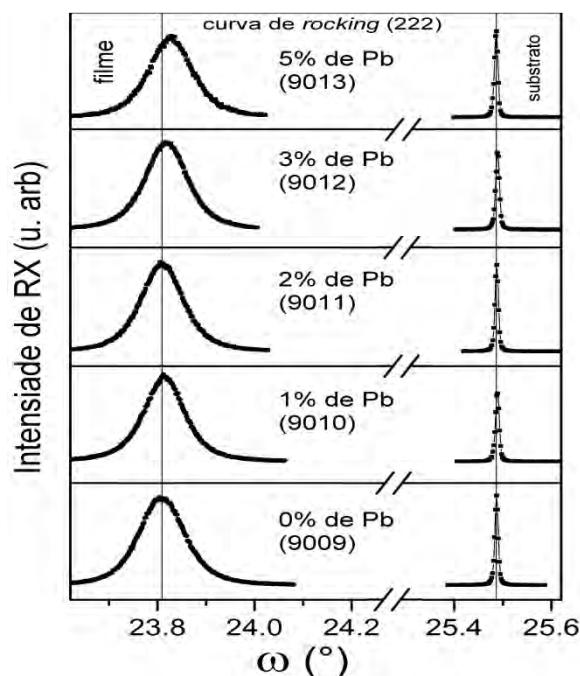


Figura 5.12 - Curvas de *rocking* das amostras da serie de $PbEuTe$ com até 5% de Pb em torno da reflexão simétrica (222) do BaF_2 , obtidas no difratômetro de alta resolução do LAS-INPE.

O parâmetro de rede fora do plano (na vertical) diminui com o aumento do conteúdo de chumbo (Figura 5.13a). Esse comportamento é esperado, pois o PbTe tem parâmetro de rede menor do que o EuTe. Mesmo que a mudança do parâmetro seja menor do que 0.01 Å, ela pode influir nas propriedades ópticas do material, como o gap. O valor do parâmetro de rede fora do plano é ligeiramente maior do que o valor em EuTe volumétrico, o que implicaria que os filmes estão submetidos a tensões compressivas no plano, mas o erro sistemático na medida pode ser a verdadeira causa do deslocamento dos pontos. Adicionalmente, em filmes finos os parâmetros de rede costumam ser diferentes aos valores reportados para amostras volumétricas. Como regra geral, no nosso caso, os filmes desta série vão ser considerados relaxados, e os passíveis efeitos da tensão induzida pelos substrato sobre eles vão ser desconsiderados.

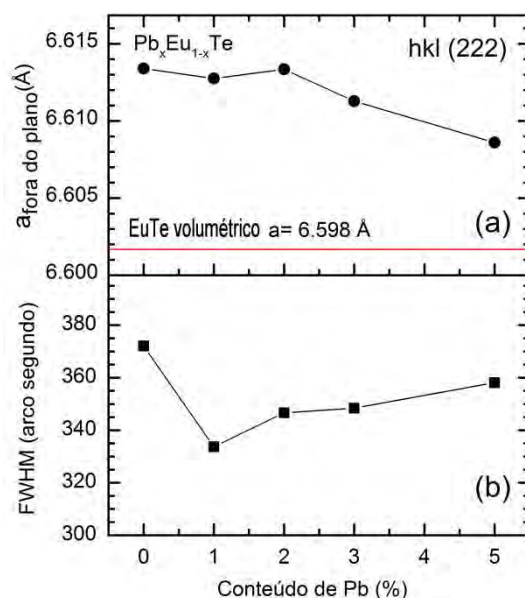


Figura 5.13 – (a) Parâmetro de rede, e (b) largura a meia altura (FWHM) das curvas de *rocking* (varreduras ω) em torno da reflexão (222) do $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ em amostras com x até 5%.

Por outro lado, a largura a meia altura das curvas de *rocking*, que indicam a qualidade cristalina dos filmes (quanto melhor a qualidade, menor a largura), cresce com o conteúdo de Pb, como é de se esperar que aconteça numa solução sólida substitucional, pela desordem de ocupação. Entretanto, quando o Pb é colocado em pequenas quantidades a largura da FWHM diminui. Uma possível explicação está no fato de que os átomos de Pb, quando colocados em pequenas quantidades, ocupam inicialmente

vacâncias na estrutura cristalina do EuTe causadas pela falta de estequiometria, o que diminui o número de defeitos e consequentemente a largura da curva de *rocking*.

6 PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES DE EuTe E PbEuTe

Este capítulo detalha os resultados do estudo das propriedades ópticas de filmes finos de EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.05$). São apresentados resultados de medidas de transmitância, PL, e espalhamento Raman realizadas a diferentes temperaturas e campos magnéticos aplicados.

6.1 Gap de energia em função da temperatura e campo magnético

O gap do material no EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0.05$), definido pela separação entre os níveis 4f do Eu^{2+} e o mínimo da primeira banda de condução com alta densidade de estados (ver seção 3.4), é aproximadamente constante nessa faixa de composições [26]. A sua dependência com temperatura e campo magnético aplicado tem sido publicada anteriormente para o EuTe [65], mas não para o PbEuTe.

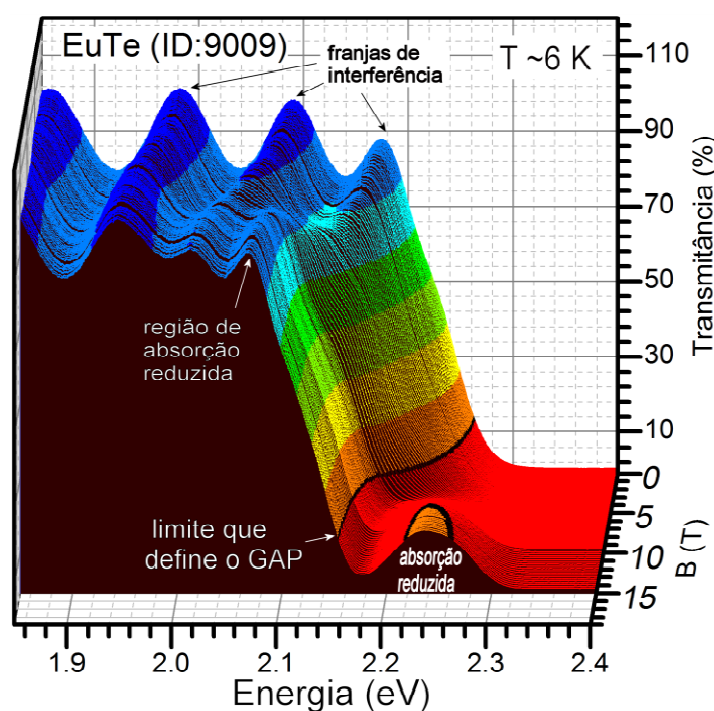


Figura 6.1 – Sequência de espectros de transmitância, T, de um filme fino de EuTe medidos a 6 K com diferentes campos magnéticos aplicados até 15 T. O gap do material é definido como a energia mínima na qual $T=13\%$ do máximo, (ressaltado por uma curva escura na figura).

A Figura 6.1 mostra uma sequência de medidas de transmitância a 6 K em função do campo magnético aplicado, para um filme de EuTe (ID:9009). As curvas apresentam

oscilações devido às franjas de interferência tipo Fabry Perot causadas pelas reflexões múltiplas entre a superfície do filme e a interface substrato filme. O gap é definido como a energia na qual T cai a um valor limite (indicado na figura por uma curva escura). O método de determinação do gap foi detalhado na seção 4.3.2.

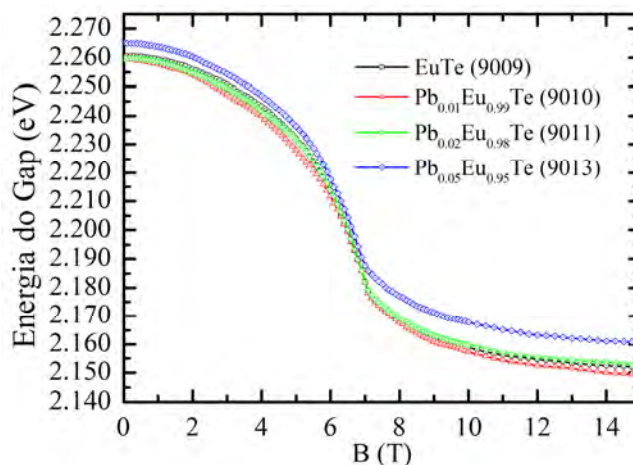


Figura 6.2 - Gap vs B de amostras de EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com até 5% de Pb.

A Figura 6.2 mostra o valor do gap de filmes de EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ (com até 5% de Pb) para campos magnéticos até 15 T. O comportamento é semelhante em todos os casos, porem parece haver uma tendência de pequeno aumento do gap com o aumento do conteúdo de Pb.

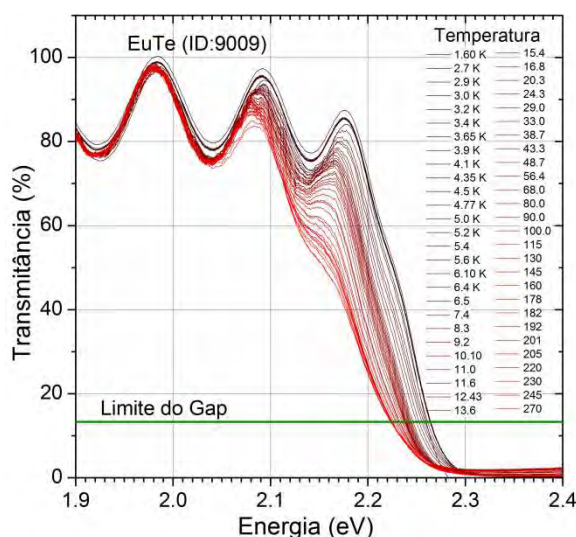


Figura 6.3 - Sequência de espectros de transmitância de um filme fino de EuTe medidos em diferentes temperaturas.

A Figura 6.3 mostra uma sequência de espectros de transmitância medidos em diferentes temperaturas para um filme de EuTe. Neste caso, o gap diminui com o aumento da temperatura.

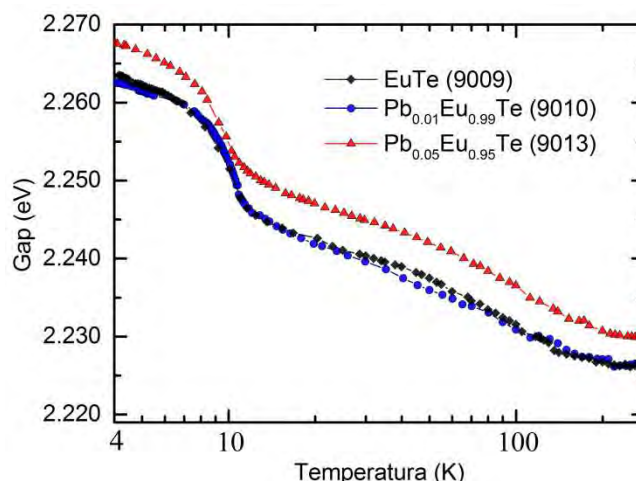


Figura 6.4 - Gap vs temperatura de amostras de EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com até 5% de Pb. O eixo das temperaturas é logarítmico. Pode-se notar o rápido decaimento inicial na região AFM.

A Figura 6.4 mostra o comportamento do gap em função da temperatura para amostras de EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ (com até 5% de Pb). Em função da temperatura o gap também tem o mesmo tipo de comportamento em todas as amostras. Há duas regiões bem marcadas nas curvas, antes e após a transição de fase AFM paramagnética em $T_N \sim 10$ K. Em ambas as regiões há deslocamentos para energias menores com o aumento da temperatura, porém o deslocamento é mais pronunciado na região AFM.

6.2 Fotoluminescência do EuTe

Esta seção mostra os resultados das medidas de PL e PL-RT no EuTe.

6.2.1 PL no EuTe com excitação contínua de alta potência

Neste trabalho, foi investigada a PL do EuTe utilizando altas densidades de potência de excitação, com o objetivo de conhecer melhor os níveis de energia na região perto da borda de absorção óptica. No EuTe, utilizando altas densidade de potência de excitação, foi possível observar uma nova banda de PL centrada em uma energia maior do que as bandas MXs (ver seção 3.4). A Figura 6.5 mostra a evolução dos espectros de PL a 4 K

no EuTe em função da densidade de potência de excitação. Foram utilizadas densidades de potência de até 200 kW/cm^2 . Para conseguir essas altas densidades de potência foi utilizada uma montagem de micro-PL (seção 4.3.1.1.1), cujo esquema pode ser visto na Figura B.2.

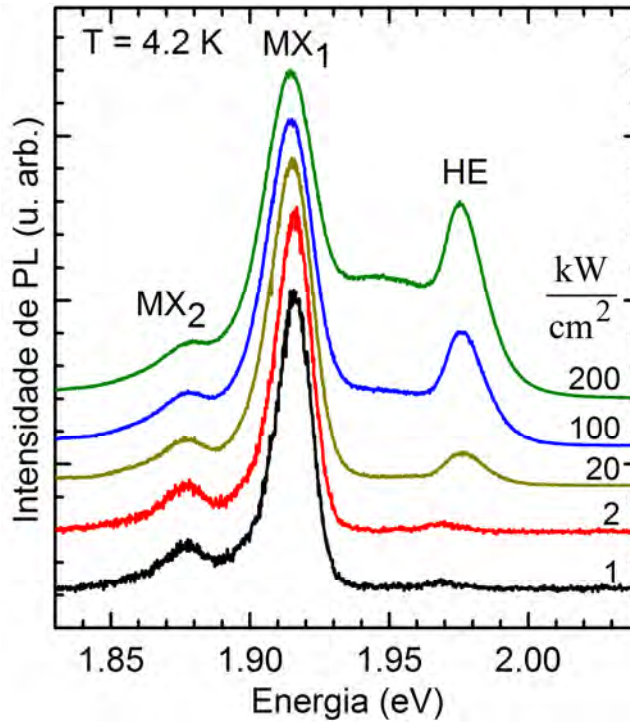


Figura 6.5 - PL do EuTe a 4 K para diferentes densidades de potências de excitação.

Para densidades de potência baixas apenas as bandas MXs são observadas na região perto do gap*. Entretanto, como o aumento da potência de excitação uma nova banda estreita de PL centrada em $\sim 1.975 \text{ eV}$ fica claramente visível e se intensifica, chegando a ser tão intensa quanto a MX_1 . Esta nova banda será denominada daqui em diante de HE (*high energy*). Com o aumento da potência de excitação também fica visível nos espectros de PL um fundo largo que se entende, como uma ponte, desde a banda MX_1 até a HE. Sem campo magnético aplicado, o deslocamento Stokes da banda HE é de $\sim 290 \text{ meV}$. Esta é a primeira vez que a banda HE é reportada na literatura [42]. A banda não foi observada previamente, pois nos trabalhos anteriores do nosso grupo e de outros, as densidades de potência de excitação não passaram de 1 kW/cm^2 .

* A banda de PL associada com defeitos em $\sim 1.5 \text{ eV}$ é visível em todas as amostras, mas não é mostrada na Figura 6.5.

A Figura 6.6 mostra a evolução da PL do EuTe em função da temperatura. São claramente visíveis as bandas HE, MX₁, MX₂ e uma banda que temos chamado de MX₃. A separação entre as bandas MX₁ e MX₂ é de ~40 meV, e entre a HE e MX₁ de ~60 meV.

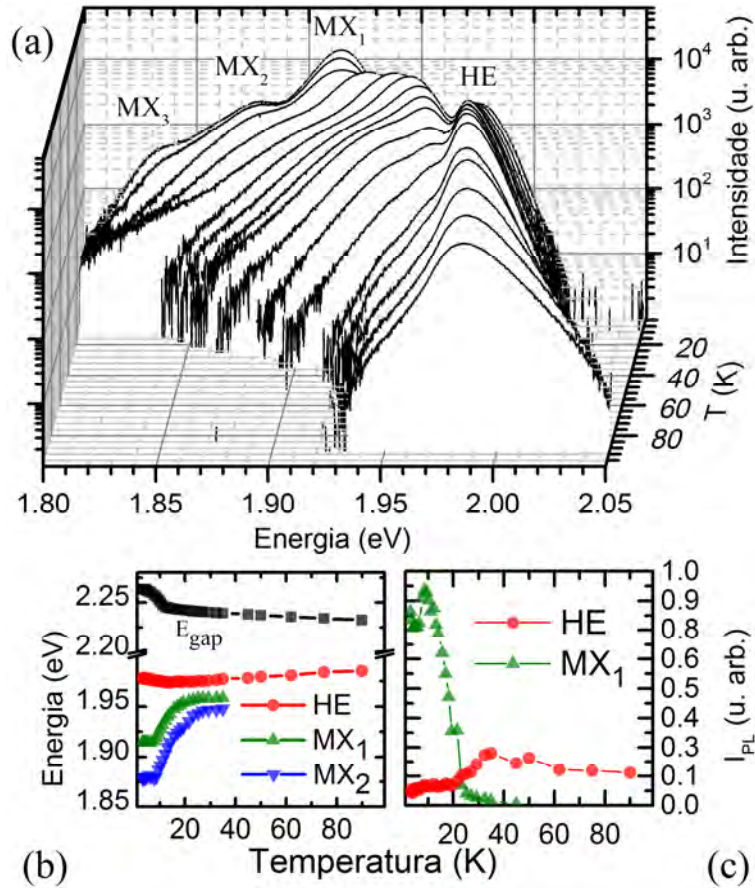


Figura 6.6 – (a) PL do EuTe a diferentes temperaturas (até 100 K). A densidade de potência de excitação foi de 20 kW/cm² em todos os casos. (b) Energia em função da temperatura dos picos de PL e do gap. (c) Intensidade integrada de PL das bandas MX₁ e HE em função da temperatura.

Como discutido em outros trabalhos [37; 65], com o aumento da temperatura as bandas MXs se deslocam fortemente para energias maiores, a partir da T_N. A intensidade das MXs também diminui rapidamente com o aumento da temperatura e elas não são mais observáveis acima de ~40 K. A banda HE, por outro lado, tem uma dependência menos marcante com a temperatura e o seu comportamento é muito diferente em alguns aspectos. Para temperaturas entre 2 K e 17 K a banda HE experimentam um deslocamento de ~5 meV para energias menores e, para temperaturas maiores do que

18 K, ela se desloca para energias maiores com uma taxa aproximada de 0.18 meV/K (Figura 6.6b). A intensidade da HE também se comporta de forma diferente do que a intensidade das MXs (Figura 6.6c). Enquanto a intensidade das MXs rapidamente decresce com o aumento da temperatura e elas não são mais visíveis acima de ~ 40 K, a intensidade da banda HE aumenta ligeiramente até ~ 30 K e depois diminui de intensidade lentamente, ficando visível mesmo a temperaturas maiores que 100 K.

Com o aumento do campo magnético externo aplicado, todas as bandas de PL no EuTe, incluindo a HE deslocam-se fortemente para energias menores e diminuem de intensidade (Figura 6.7a). Concordando com resultados anteriores [18], a banda MX_1 se desloca com uma taxa de ~ 34 meV/T, enquanto que a banda HE se desloca com uma taxa ainda maior, de ~ 40 meV/T (Figura 6.7b). A intensidade de todas as bandas diminui rapidamente e quando atinge a ordenação totalmente FM do EuTe, em ~ 7 T, as bandas são praticamente impercebíveis (Figura 6.7c).

O comportamento da banda HE sugere que ela se origina devido a recombinções de elétrons na banda de condução com buracos nos níveis 4f dos íons de Eu^{2+} . Se esse for o caso, os níveis da banda de condução envolvidos na emissão HE devem ter energias maiores do que os níveis envolvidos nas emissões MXs e energias menores do que os níveis que definem o gap. No diagrama de bandas de energia calculadas para o EuTe [64], mostrado na Figura 3.7, é possível encontrar um mínimo local que satisfaz as condições acima e que poderia ser a origem da emissão HE. O mínimo local fica a um terço da distância entre o centro e a borda da zona de Brillouin na direção (0,0,0)-(0,0,1). A energia desse mínimo local é, ligeiramente, superior do que a energia no ponto X associado com as emissões MXs.

O envolvimento do mínimo local na emissão HE justificaria a sua energia (maior do que as MXs) e, também, explicaria por que a banda HE é observável apenas com altas densidades de excitação, pois elas são necessárias para produzir ocupações significativas dos estados de energia nesse mínimo local. Se o mínimo local de energia for a origem da emissão HE, deve ser observada, adicionalmente, uma transferência de portadores do mínimo local ao mínimo absoluto da primeira banda de condução no

ponto X. Para estudar esse comportamento foram realizadas medidas de PL-RT no EuTe.

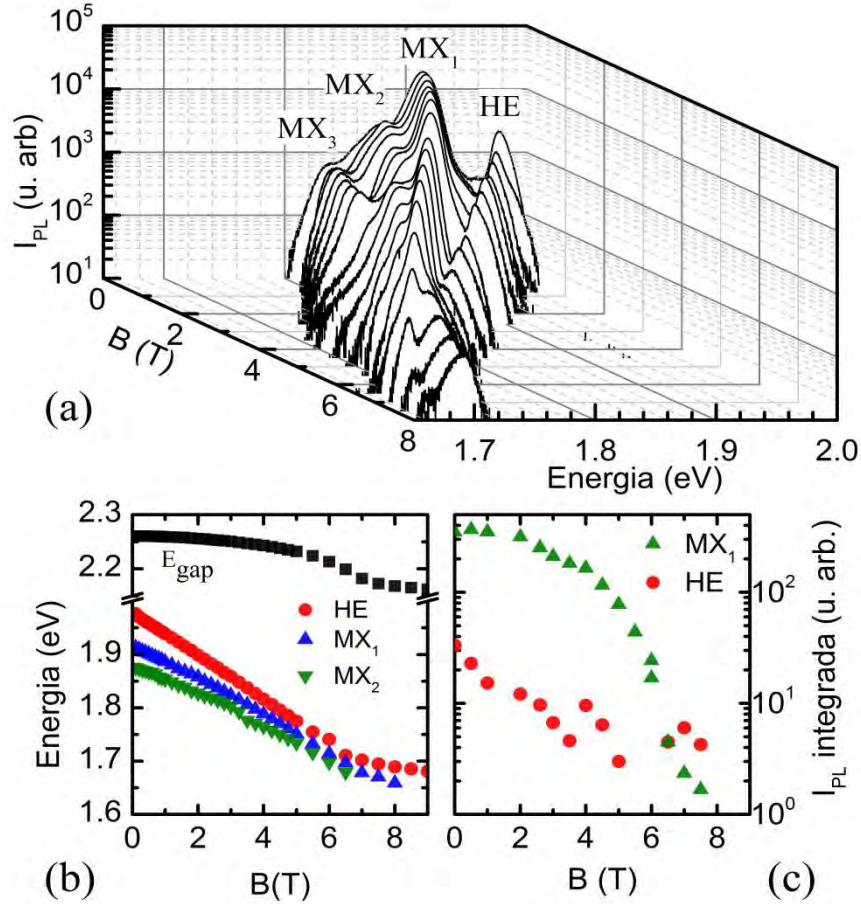


Figura 6.7 – (a) PL do EuTe com diferentes campos magnéticos aplicados. A densidade de potência de excitação foi de 20 kW/cm² em todos os casos. (b) Energia do gap e das bandas de PL em função de B. (c) Intensidade integrada das bandas MX_1 e HE em função de B.

6.2.2 PL resolvida no tempo no EuTe

A Figura 6.8 mostra a PL-RT de uma amostra de EuTe a 7 K. As medidas foram realizadas na instalação descrita em 4.3.1.2, cujo esquema aparece na Figura B.5.

É possível observar na figura as emissões MXs e HE. O primeiro resultado interessante é que a banda HE tem um decaimento bem mais rápido do que as MXs. A Figura 6.9 mostra a intensidade integrada das bandas MX_1 e HE em função do tempo, após uma excitação pulsada. Os períodos de decaimento são, respectivamente, $\tau_{HE} \sim 90$ ps e $\tau_{MX} \sim 1.5$ ns (a banda HE decai 15 vezes mais rápido). Na figura, as curvas foram deslocadas

no tempo para que os máximo de emissão coincidam. Observe-se na inserção à direita que os dois decaimentos são mono exponenciais.

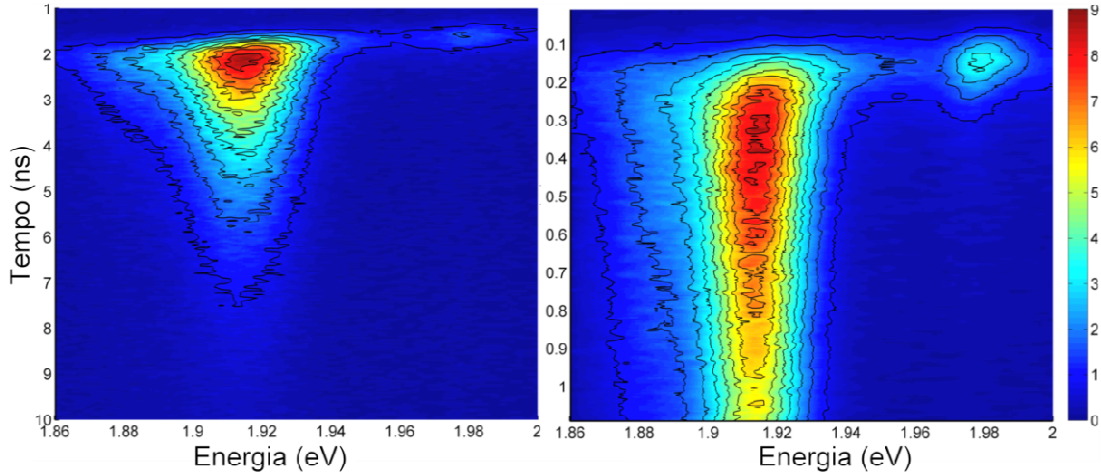


Figura 6.8 - Fotoluminescência resolvida no tempo do EuTe a 7 K. (Esquerda) PL-RT até o final da emissão. (Direita) Início da emissão mostrada com maior resolução temporal.

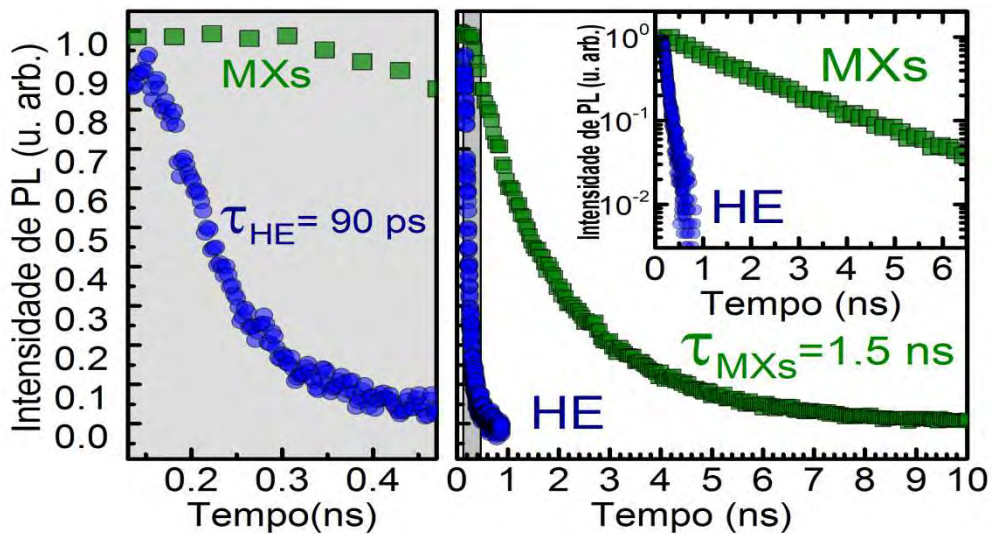


Figura 6.9 - Decaimento temporal das emissões MX_1 e HE. O tempo no eixo x não significa, necessariamente, o tempo após o pulso de excitação. À esquerda aparece o início do decaimento ampliado para melhor visualizar o decaimento da banda HE.

Também pode ser visto na Figura 6.8 que, na realidade, a emissão HE começa e termina antes da MX_1 ter atingido a máxima intensidade. Cortes temporais da imagem de PL-RT, mostrados na Figura 6.10, permitem observar claramente este comportamento. É

possível, ver também que os picos das emissões HE e MX_1 se deslocam para energias menores com o decorrer do tempo, saturando após ~ 300 ps (Figura 6.10 inserção). O deslocamento das bandas MXs para energias menores deve-se, provavelmente, a formação de PMs.

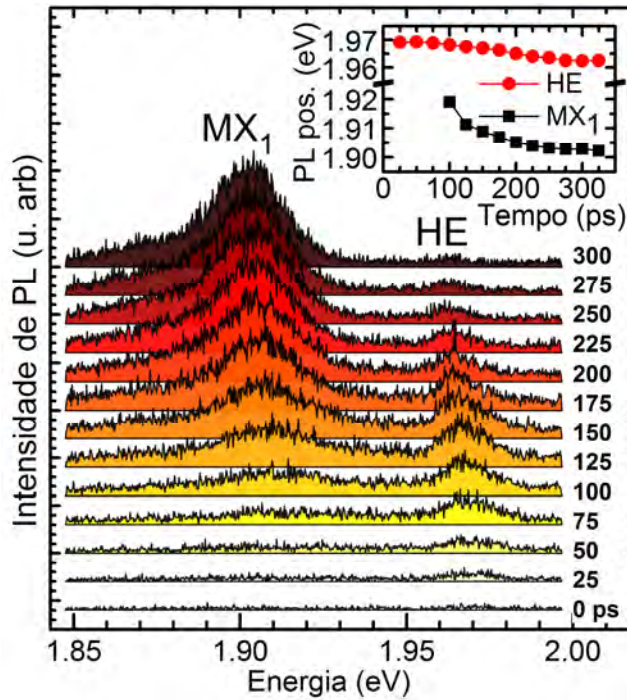


Figura 6.10 - Cortes temporais da imagem de PL-RT no EuTe a 7 K. As curvas individuais foram obtidas, integrando a intensidade de PL em intervalos de 25 ps, cada um retardado numa quantia diferente, após a excitação pulsada ($t=0$ que pode não corresponder, necessariamente, com o pulso de excitação). (Inserção) – Posição dos picos de PL em função do tempo.

Em geral, o comportamento observado da PL-RT corresponde ao esperado segundo a predição de uma transferência rápida de portadores do mínimo local ao mínimo absoluto na banda de condução do EuTe após a excitação pulsada (principalmente, que a banda HE apareça antes e tenha um tempo de vida menor do que a banda MX_1), como discutido acima.

6.2.3 Origem da banda HE no EuTe

Como comentado no final da seção 6.2, a banda HE, provavelmente, se origina em recombinações entre portadores que se acumulam num mínimo local intra zona na

banda de condução de menor energia no EuTe e buracos nos níveis sem dispersão 4f do Eu^{2+} . Quando se utilizam altas densidades de potência de excitação (contínua) há portadores suficientes acumulados nesse mínimo para observar a banda HE e se a potência for ainda maior é possível ver, também, as recombinações provenientes de portadores em todo o ramo da banda de condução que vai do mínimo local ao mínimo absoluto no ponto X. Tais recombinações, que são possíveis graças ao fato dos buracos no nível 4f estarem distribuídos em todos os valores de k , dão origem a ponte (banda larga) que se observa entre a MX_1 e HE na Figura 6.5.

Em relação a formação de polarons magnéticos em torno dos portadores que produzem a banda HE, os resultados, por enquanto, não permitem chegar numa conclusão definitiva. Por um lado, o comportamento da banda HE com campos magnéticos parece indicar que acontece a formação de PMs, pois a banda tem um deslocamento grande com o campo e desaparece quando se atinge a saturação FM do material. Por outro lado, se existe a formação de PMs é de se esperar tanto uma forte dependência da posição da banda com a temperatura da amostra, principalmente, na região da transição de fase, como também tempos de decaimento da recombinação relativamente longos, tendo em vista que a formação dos PMs é um processo gradual. Nenhum destes comportamentos são observados, por exemplo, a dependência com temperatura da banda HE existe, mas é bem menos acentuada do que a das bandas MXs que estão associadas à PMs.

Em resumo, o comportamento da banda HE pode ser explicado supondo que a origem da banda são recombinação de portadores num mínimo local da banda de condução com buracos 4f, mas não é evidente se acontece ou não a formação de PMs a baixas temperaturas. São necessários mais estudos para elucidar esta questão.

A observação de uma banda de PL no EuTe, que somente aparece utilizando altas densidades de potência de excitação, deve renovar o interesse no estudo da PL de outros calcogenetos de Európio, utilizando altas densidades de potência, pois todos eles tem estruturas de bandas semelhantes. Também, a existência de uma transição eletrônica opticamente ativa à temperatura de nitrogênio líquido aumenta as chances de o EuTe ser utilizado em dispositivos protótipos optoeletrônicas e spintrônicos.

6.3 Fotoluminescência do PbEuTe

Esta seção mostra o estudo da PL de amostras de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com $x \leq 5\%$.

6.3.1 PL no PbEuTe com excitação contínua de alta potência

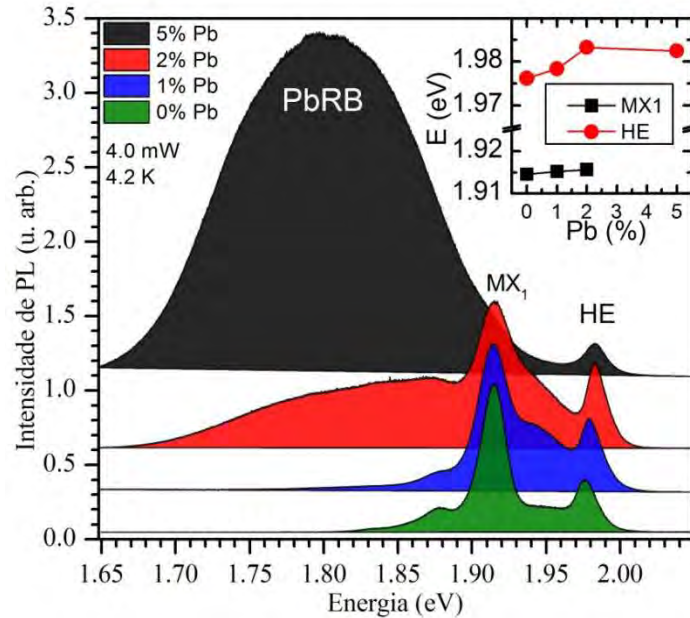


Figura 6.11 - Espectro de PL do PbEuTe a 4.2 K, para diferentes conteúdos de Pb (até 5 %). As curvas foram escalonadas e deslocadas verticalmente para facilitar a visualização. O gráfico acima, a direita, mostra a posição das bandas MX_1 e HE em função do conteúdo de Pb. As medidas foram realizadas com uma potência do laser de ~ 4 mW, focalizada numa área com um raio de ~ 1 μm .

Quando se utilizam densidades de potência altas, os espectros de fotoluminescência do $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com $0 \leq x \leq 0.05$ (as amostras estão detalhadas na seção 4.1.3.3) também apresentam a banda HE, observada inicialmente no EuTe puro (seção 6.2). A Figura 6.11 mostra o espectro de PL das amostras de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com diferentes conteúdos de Pb (x até 5%) a ~ 4 K. Os espectros foram obtidos com uma densidade de potência de excitação de ~ 90 kW/cm^2 na montagem de micro PL (seção 4.3.1.1.1). Em geral, são visíveis as bandas MXs (principalmente a MX_1), a banda HE e a banda larga, centrada em ~ 1.8 eV, característica do PbEuTe. Em todas as amostras aparece, também, a banda larga associada a defeitos em ~ 1.5 eV. A banda em ~ 1.8 eV, chamada de PbRB (*Pb related band*) em trabalhos anteriores [38], aumenta de intensidade com o aumento de x , de tal forma que com 5 % de Pb as bandas MXs são encobertas por essa banda larga a

baixas temperaturas. A posição da banda MX_1 permanece quase constante com o aumento de x , mas a banda HE desloca-se para energias maiores (Figura 6.11 inserção). O deslocamento da banda HE para energias maiores com o aumento de x coincide com a tendência observada no valor do gap (seção 6.1). Uma exceção é a amostra com 5 % de Pb, cuja posição diminui, ligeiramente, ao invés de aumentar. Esta tendência só ocorre a baixas temperaturas, como veremos mais adiante.

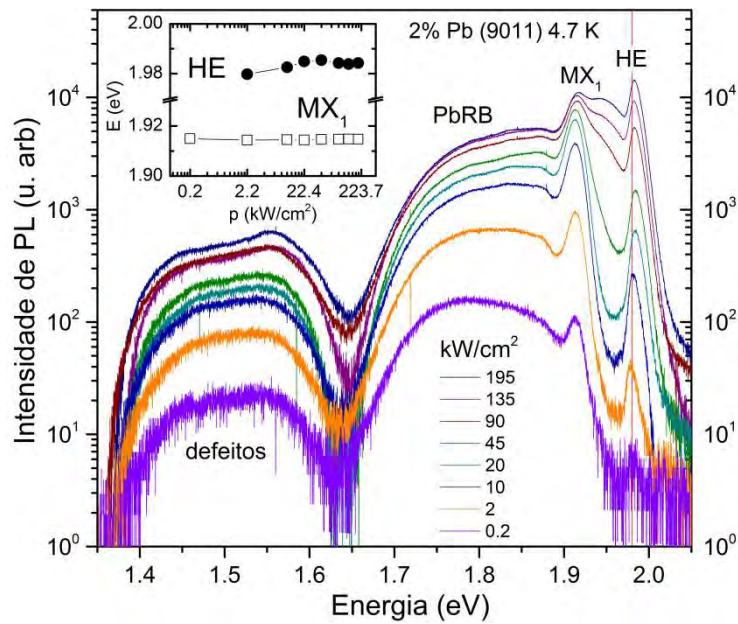


Figura 6.12 - Espectros de PL de uma amostra de $Pb_{0.02}Eu_{0.98}Te$ em função da potência de excitação. São visíveis todas as bandas de PL, incluindo a de defeitos. O gráfico inserido acima mostra a posição das bandas MX_1 e HE em função da potência de excitação. A linha vertical na região da banda HE é uma referência visual.

A Figura 6.12, por exemplo, mostra a PL de uma amostra com 2 % de Pb para diferentes potências de excitação (foi escolhida a amostra com 2% de Pb, pois nela são claramente visíveis todas as bandas). Da mesma forma que acontece no EuTe puro, no $PbEuTe$ a banda HE aumenta de intensidade com o aumento da potência de excitação mais rapidamente do que as outras, chegando a ser a mais intensa dentre as bandas de emissão. Para excitações com baixa densidade de potência, como mencionamos acima, são detectáveis somente as bandas de defeitos, PbRB e MX_1 . Com o aumento da potência, entretanto, a banda HE fica cada vez comparativamente mais intensa do que as outras bandas até dominar o espectro. Para altas potências de excitação também aparece

uma banda larga, ou ombro, entre a HE e a MX_1 , como no EuTe, cuja origem é ainda desconhecida. O gráfico inserido na figura mostra que com o aumento da potência de excitação, a posição da banda MX_1 permanece praticamente constante, enquanto a posição da banda HE desloca-se inicialmente para energias maiores e depois se torna constante.

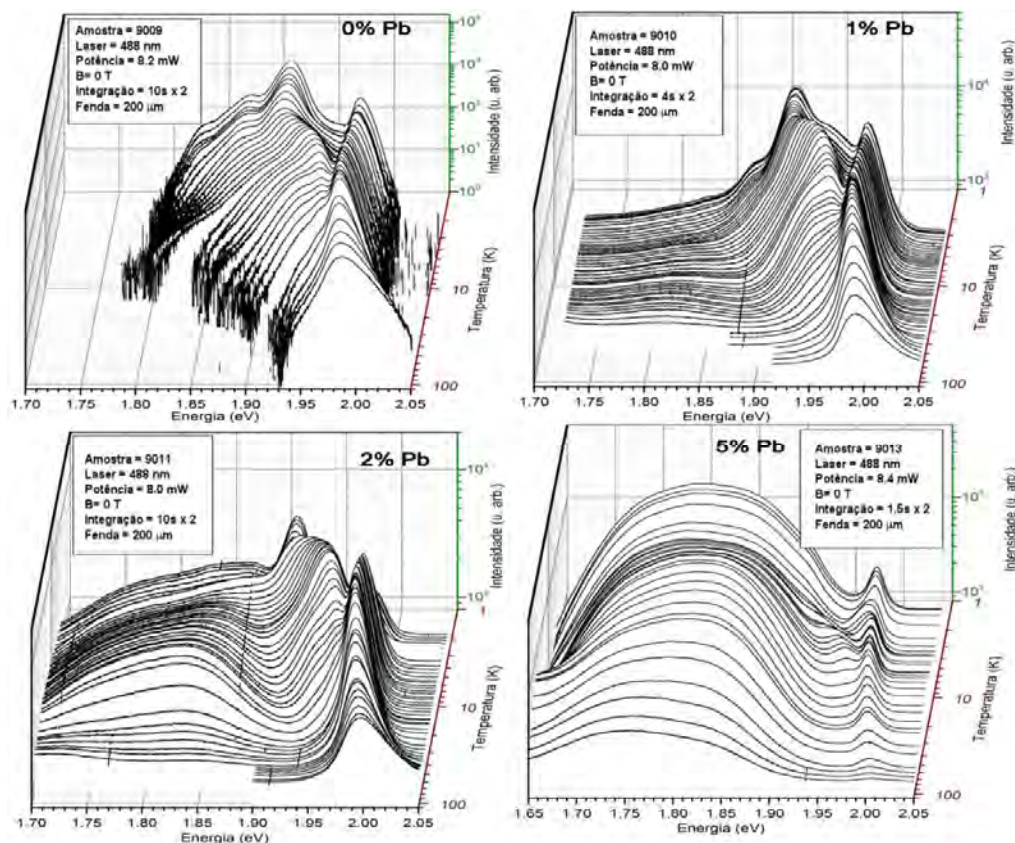


Figura 6.13 - PL de amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5 % de Pb em função da temperatura. Ver detalhes das bandas MXs e HE nas Fig. 7.15 e Fig.7.16.

A Figura 6.13 mostra o comportamento dos espectros de PL em função da temperatura para amostras de $Pb_xEu_{1-x}Te$ com 0, 1, 2, e 5 % de Pb, respectivamente. As Figura 6.16 e 7.16 mostram ampliações da região das bandas MXs e HE. As bandas HE e MXs no $Pb_xEu_{1-x}Te$ com 1 e 2 % de Pb e no EuTe puro tem comportamentos similares com o aumento da temperatura. A única diferença é em relação às posições das bandas, que no PbEuTe com 1 e 2% de Pb estão deslocadas para o lado de maior energia (Figura 6.14a). Por outro lado, com 5 % de Pb na liga, a banda HE tem um comportamento completamente distinto ao das outras amostras, acentuando a transição

de fase magnética, similar ao do MX₁, porém com menor variação de energia (Figura 6.14b). Nesta região de transição de fase AFM paramagnética ocorre um aumento significativo na energia de emissão HE, quando aumenta a temperatura, e a seguir um aumento menos acentuado para temperaturas maiores (com uma taxa de ~ 0.2 meV/T). A banda HE para 5% de Pb na fase AFM tem menor energia do que na amostra com 2% de Pb (Figura 6.14b), mas com o aumento da temperatura a banda HE, rapidamente, se desloca para energias maiores, sendo que na fase PM recupera-se a relação: *mais conteúdo de Pb implica maior energia do pico da HE*.

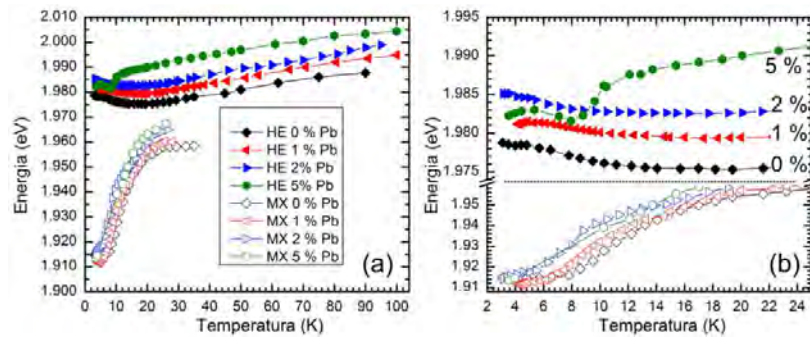


Figura 6.14 – (a) Posição em função da temperatura das bandas MX₁ e HE para amostras com 0, 1, 2 e 5% de Pb. (b) Ampliação da região da transição de fase magnética das bandas MX₁ e HE de (a).

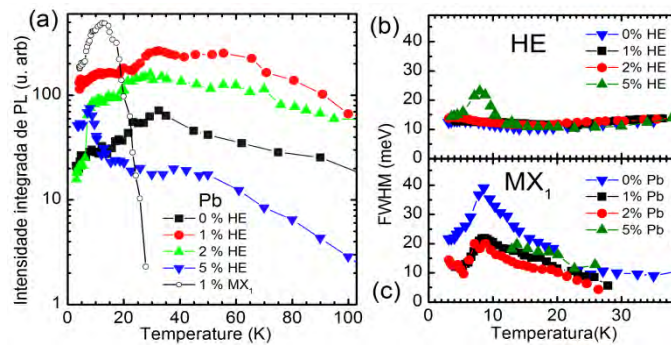


Figura 6.15 – (a) Intensidade integrada da banda HE em função da temperatura para amostras de Pb_xEu_{1-x}Te com x=0, 1, 2 e 5 % de Pb. Também é mostrada a intensidade da banda MX₁ para 1 % de Pb. (b,c) FWHM das bandas HE e MX₁, respectivamente, em função da temperatura para as mesmas amostras.

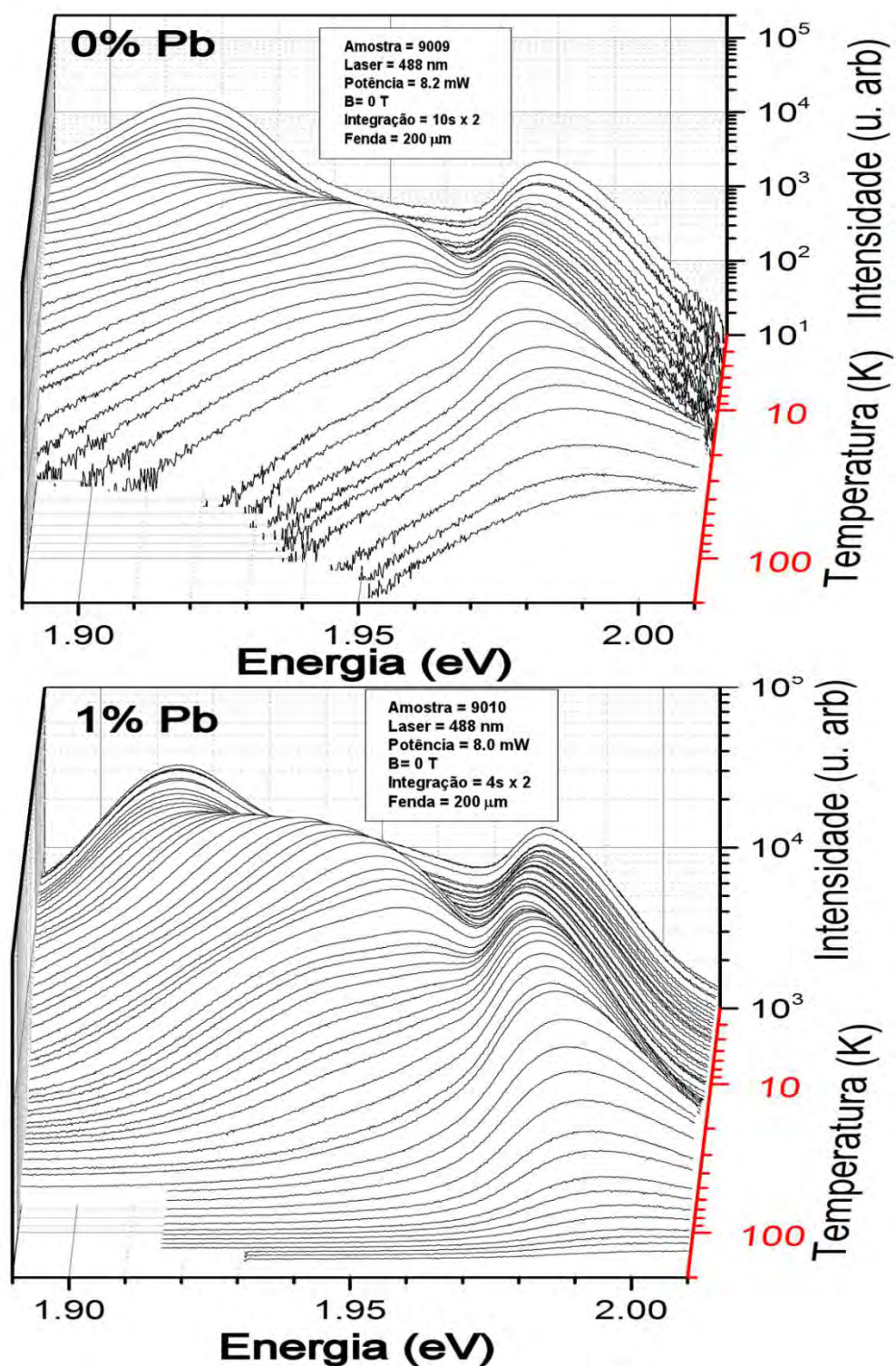


Figura 6.16 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 0 e 1 % de Pb em função da temperatura.

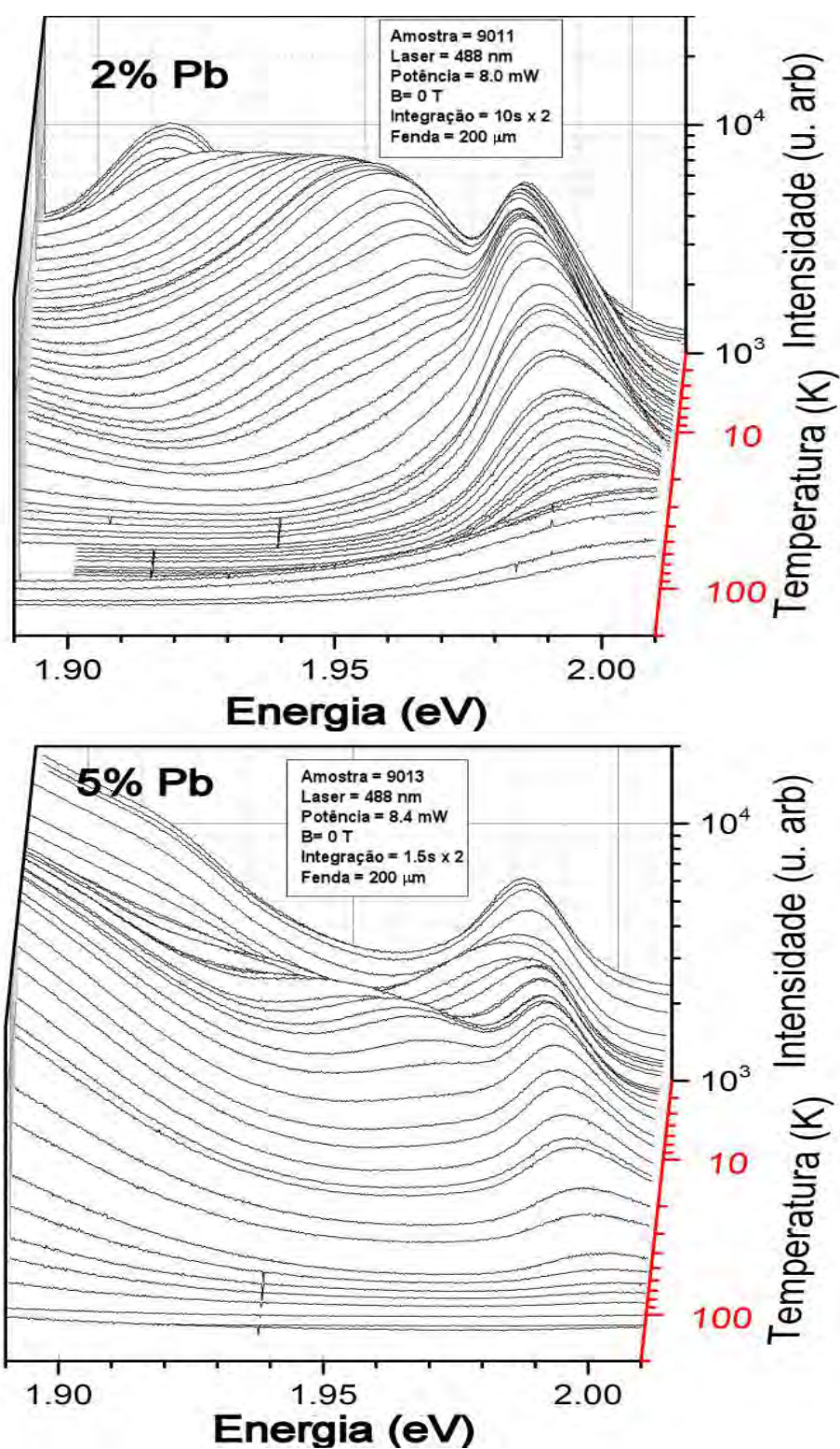


Figura 6.17 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 2 e 5 % de Pb em função da temperatura

A intensidade integrada e a largura a meia altura (FWHM) da banda HE na amostra com 5 % de Pb também têm comportamentos em função da temperatura diferentes aos das outras amostras. A Figura 6.15a mostra a intensidade integrada da banda HE de amostras com até 5% de Pb. Apresentamos também o gráfico da intensidade da banda MX_1 na amostra com 1% de Pb como comparação. As bandas HE em todas as amostras, como observado previamente no EuTe puro, “sobrevivem” até a temperaturas bem mais altas do que as bandas MXs. Por exemplo, a 100 K as bandas HE ainda são visíveis, enquanto que as bandas MXs normalmente desaparecem a ~ 30 K. A intensidade das bandas HE também é menos sensível à transição de fase magnética do que as MXs, exceto na amostra com 5% de Pb. Nesta amostra, a intensidade se apresenta máxima perto da transição de fase e depois decai rapidamente, enquanto nas amostras com menos Pb a intensidade continua crescendo suavemente até ~ 20 K. A Figura 6.15b mostra a largura à meia altura (FWHM) da banda HE. Em geral, a largura da banda diminui continuamente até ~ 20 K, para depois aumentar continuamente, devido ao espalhamento com fônons, entretanto, na amostra com 5 % de Pb novamente aparece novamente uma estrutura, neste caso como um aumento na largura, em torno da transição magnética. Curiosamente, esse mesmo aumento é observado, como discutimos acima, nas bandas MXs em todas as amostras. No caso das bandas MXs o comportamento é atribuído ao efeito de polaron magnético sendo que no caso de HE pode ter a mesma origem, o que será discutido a seguir.

Diferentemente do que observamos em função da temperatura, na presença do campo magnético externo, com a incorporação de Pb aparecem novas bandas de emissão, semelhantes a desdobramento de energia do tipo efeito Zeeman. . A Figura 6.18 mostra os espectros de PL de amostras com 0, 1, 2 e 5 % de Pb em função do campo magnético aplicado . Nas Figura 6.20 e 7.21 são detalhadas regiões menores em torno das bandas HE dos mesmos gráficos da Figura 7.18,. Em função do campo magnético aplicado, as bandas MXs têm comportamentos semelhantes nas amostras de EuTe e PbEuTe, como reportado anteriormente [37; 38] e mostrado na Figura 6.19. Na medida em que aumenta o conteúdo de Pb nas amostras, diminuem as taxas de deslocamento $\Delta E / \Delta B$

das bandas MXs com campo magnético, devido à diluição do spin (Figura 6.19 inserção).

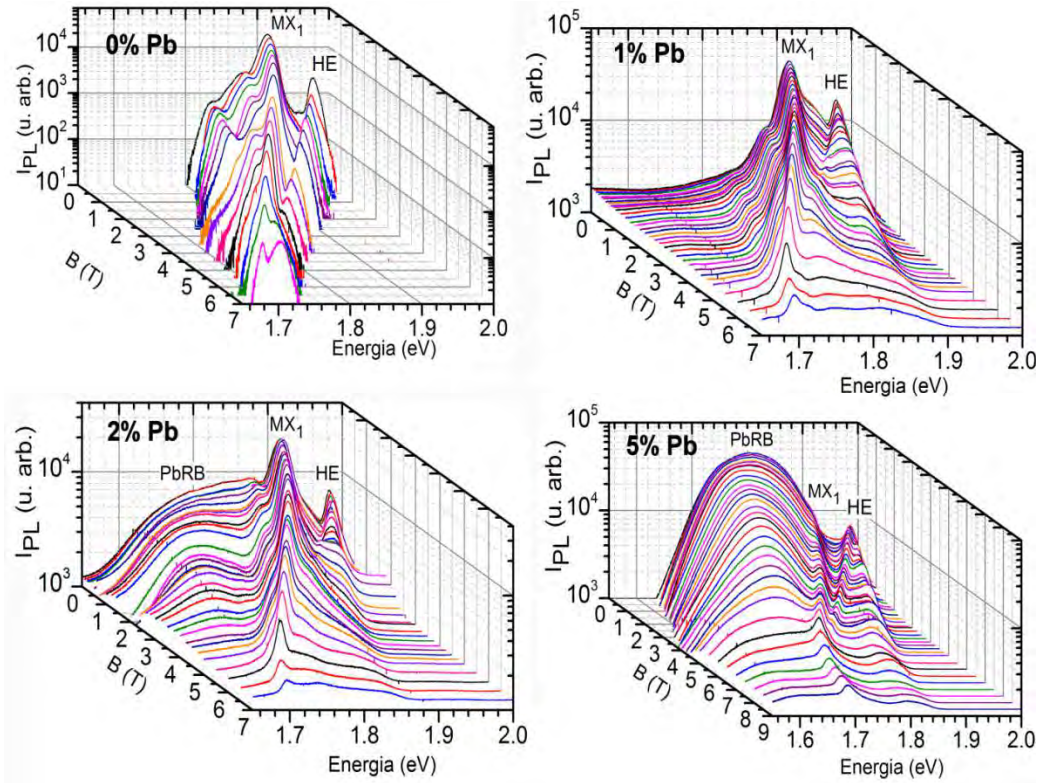


Figura 6.18 - PL de amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5 % de Pb em função do campo magnético aplicado. Ver detalhes nas Fig.7.20 e Fig.7.21.

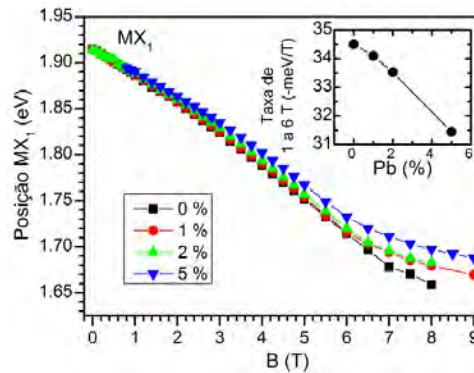


Figura 6.19 - Posição da banda MX1 em função do campo magnético aplicado para amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5% de Pb. A inserção mostra a taxa de deslocamento da banda MX1 com campo magnético para as diferentes amostras. A taxa foi calculada na região entre 1 e 6 T para evitar as regiões não lineares.

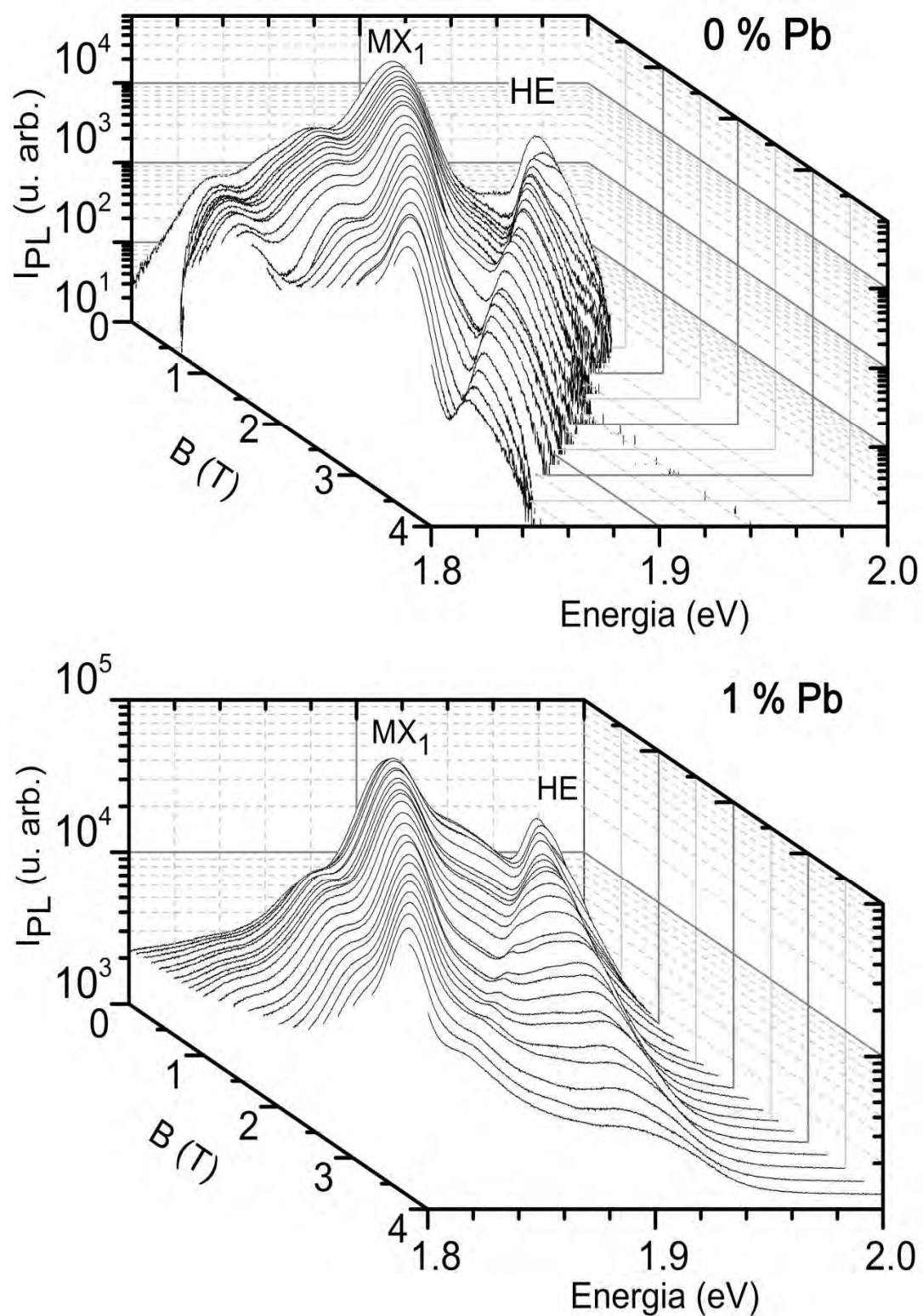


Figura 6.20 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 0 e 1 % de Pb em função do campo magnético aplicado.

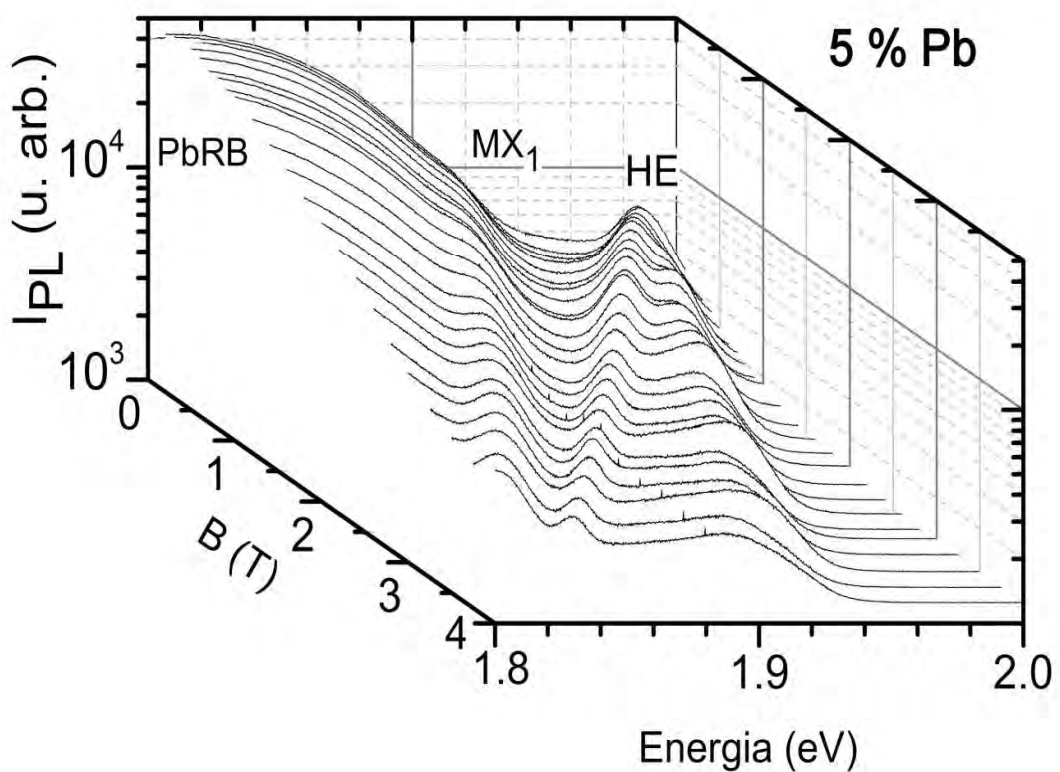
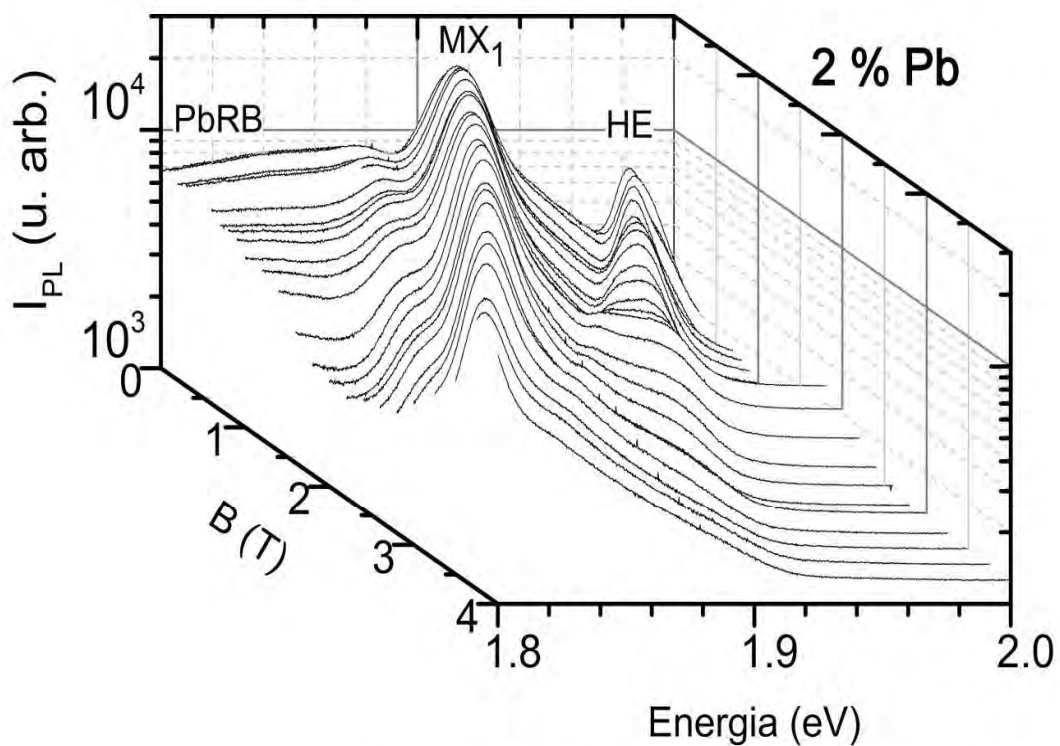


Figura 6.21 – Detalhes das bandas MXs e HE na PL de amostras de PbEuTe com 2 e 5 % de Pb em função do campo magnético aplicado.

Por outro lado, para campos magnéticos maiores do que ~ 1 T na liga PbEuTe, a banda HE se desdobra em duas bandas (HE_- e HE_+), claramente visíveis (ou às vezes em até três bandas), enquanto que no EuTe aparece uma única banda.* O deslocamento com o campo das diferentes bandas de HE acontece com taxas diferentes. Como exemplo, mostramos na Figura 6.22a espectros de PL da amostra com 5% de Pb em função do campo magnético e na Fig. 7.22b, apresentamos o gráfico da posição do pico em função do campo. Quanto maior o conteúdo de Pb mais clara a separação entre as bandas desdobradas de HE, por isso na amostra com 5% de Pb a separação entre as sub bandas pode ser determinada com melhor precisão (Figura 6.22c). A taxa de separação entre as bandas desdobradas nessa amostra é de ~ 13.4 meV/T e as extrapolações lineares das suas posições mostram que para $B=0$ T há uma diferença de ~ 10 meV na energia, mas isso pode ser devido ao efeito da não linearidade para campos baixos. Nas amostras com 1 e 2 % de Pb a separação entre as bandas desdobradas continua sendo linear e as extrapolações lineares das posições quase coincidem para $B = 0$ T.

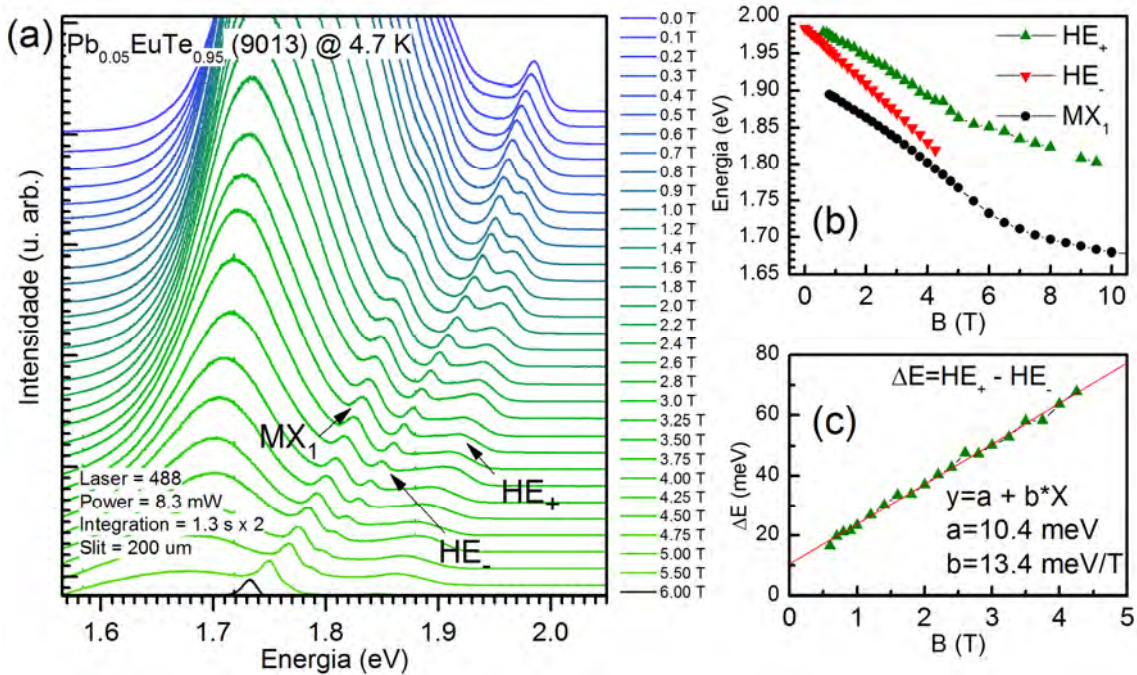


Figura 6.22 - (a) Espectros de PL do $Pb_{0.05}Eu_{0.95}Te$ em função do campo magnético aplicado. (b) Posição das duas bandas HE e MX_1 vs. B. (c) Separação entre as bandas HE_+ e HE_- vs. B.

* No EuTe, um pequeno desdobramento da banda HE parece acontecer para $B < 0.8$ T, mas é muito menos evidente do que no PbEuTe, porém a origem poderia ser a mesma.

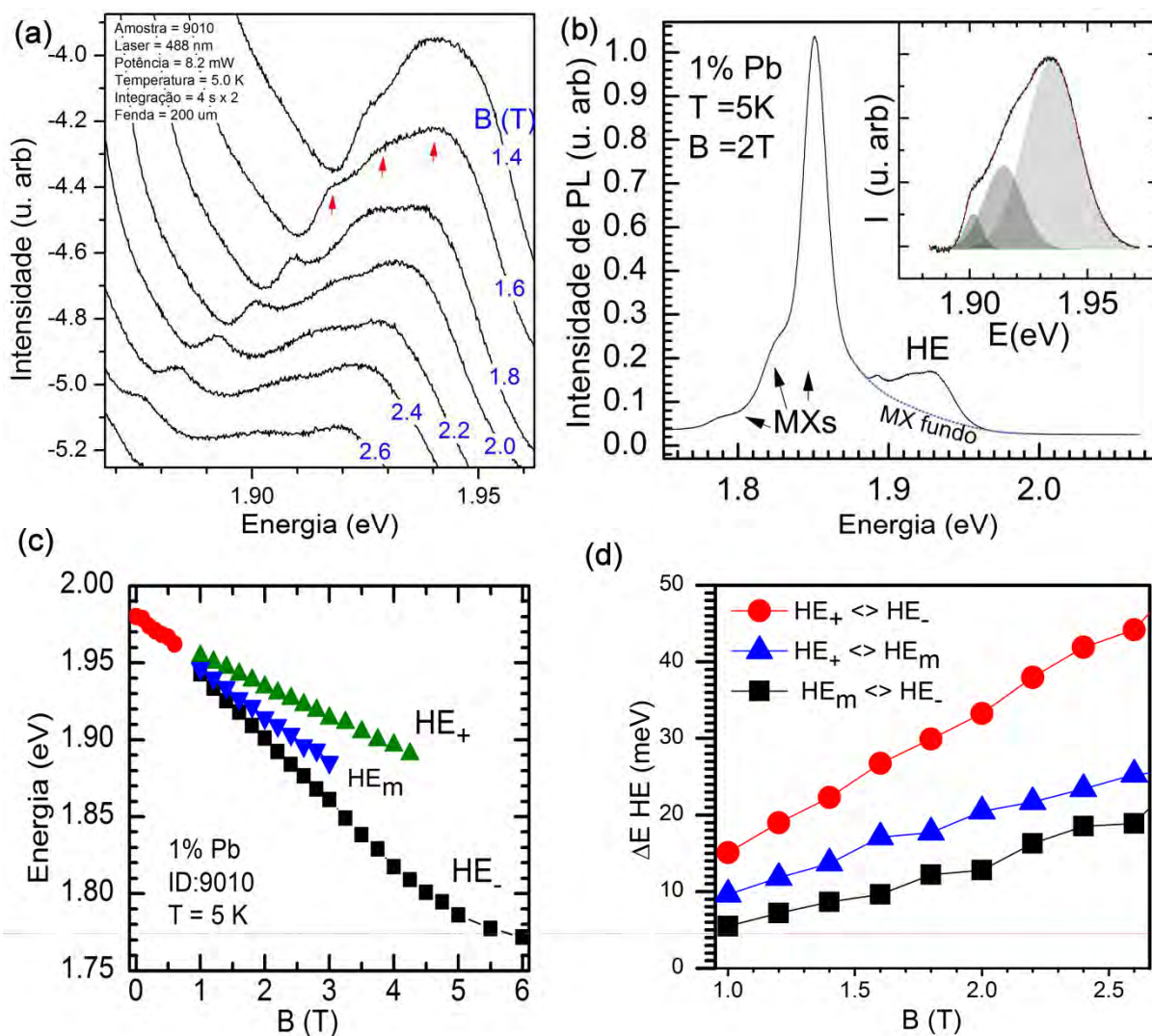


Figura 6.23 - (a) Detalhes dos espectros de PL da amostra $\text{Pb}_{0.01}\text{Eu}_{0.99}\text{Te}$ para alguns campos magnéticos. (b) Exemplo de desconvolução dos espectros de PL na região da banda HE utilizando funções gaussianas. As curvas têm sido deslocadas na vertical para facilitar a visualização. (c) Posição do pico em função do campo magnético das sub bandas HE (na região de baixo campo em que a separação não é visível não utilizamos os símbolos +, -, ou m). (d) Separação em energia entre as bandas desdobradas de HE. A banda intermediária chamamos de HE_m .

Como mencionado anteriormente, nas amostras com 1% e 2% de Pb, o comportamento da PL, na região da banda HE, com o campo magnético é semelhante com aquele mostrado para amostra com 5 % de Pb, porém nessas amostra são também visíveis o desdobramento em até três bandas HE. A Figura 6.23a mostra os espectros de PL do $\text{Pb}_{0.01}\text{Eu}_{0.99}\text{Te}$ para campos entre 1.4 e 2.6 T, onde se pode ver a presença das três

bandas. Na Figura 6.23b é mostrado um exemplo de desconvolução das bandas utilizando gaussianas. Como observado antes, com o aumento do campo as bandas se deslocam para energias menores com taxas diferentes (Figura 6.23 c), de forma quase linear e a separação em energia entre as bandas desdobradas também é aproximadamente linear (Figura 6.23d).

Comparando as bandas desdobradas de HE entre as amostras com diferentes conteúdos de Pb, observamos somente uma pequena diferença nos comportamentos. A Figura 6.24 mostra as posições da sub-banda HE de menor energia em função do campo magnético aplicado para amostras com 0, 1, 2 e 5 % de Pb. De forma similar à banda MX_1 , as energias da banda HE. aumentam, ligeiramente, com o aumento do conteúdo de chumbo e as taxas de deslocamento para energias menores com o campo magnético têm uma tendência a diminuir (ver tabela na Figura 6.24). Na amostra com 1 % de Pb, onde é possível acompanhar a banda HE. até valores de B perto do valor de campo crítico, é possível perceber que o deslocamento com campo deixa de ser linear e a taxa diminui quando o valor de campo se aproxima da saturação ferromagnética do material.

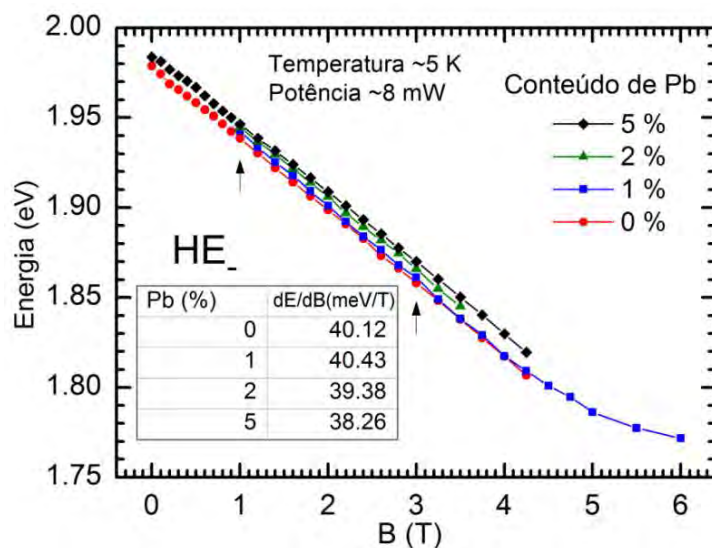


Figura 6.24 – Posição do pico da banda HE. (menor energia desdobrada) em função do campo magnético para amostras de PbEuTe com 0, 1, 2 e 5% de Pb. A tabela mostra a taxa de deslocamento para diferentes amostras. A taxa foi calculada na região entre 1 e 3 T, delimitada na figura por duas setas.

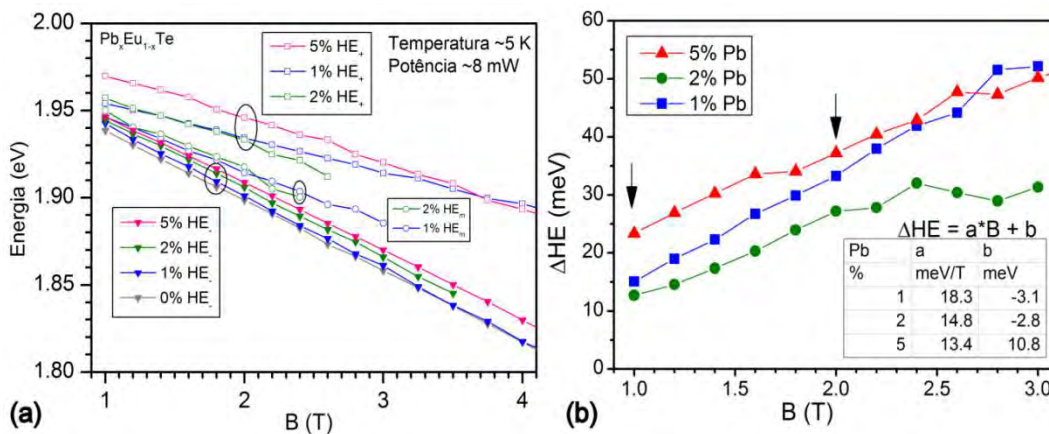


Figura 6.25 – (a) Posição dos picos das bandas HE em função do campo magnético para conteúdos de Pb = 0, 1, 2 e 5 %. As elipses mostram os grupos de bandas HE. (b) Separação em energia entre as bandas HE_+ e HE_- em função do campo magnético. A tabela mostra os parâmetros do ajuste linear entre 1 e 2 T.

A Figura 6.25a mostra a posição das três bandas HE (+, - e m) em função do campo magnético para as amostras com 1, 2 e 5% de Pb. A banda HE_+ (a de maior energia) desloca-se com taxa menor do que a HE_- (menor energia). A taxa de deslocamento da banda HE_+ com o campo é de ~ 24 meV/T nas amostras com 2 e 5 % de Pb e de ~ 20 meV/T na amostra com 1% de Pb. A Figura 6.25b mostra a separação entre as bandas HE_+ e HE_- em função do campo. Ela aumenta de forma linear em todas as amostras, mas com taxas levemente diferentes. Também são diferentes os valores da extrapolação linear para $B = 0$ (ver tabela na Figura 6.25b), o que pode estar também relacionado com a não linearidade a campos baixos.

6.3.2 Fotoluminescência resolvida no tempo no $PbEuTe$

O comportamento temporal da PL no $Pb_xEu_{1-x}Te$ (com x até 5%) foi estudado na montagem descrita na seção 4.3.1.2. A banda HE era visível unicamente na amostra com 1% de Pb, devido a baixa densidade de potência que se consegue nessa montagem, utilizando o laser de diodo também de baixa potência como fonte de excitação. As Figura 6.26a e Figura 6.26b mostram as curvas de decaimento temporais das bandas HE e MX_1 na amostra com 1% de Pb. Essencialmente, foi observado que na amostra com 1% de Pb os períodos de decaimento das bandas HE e MX_1 são da mesma ordem de magnitude do que no $EuTe$ puro. É de se supor que, em amostras com maiores conteúdo

de Pb, os períodos sejam também da mesma ordem, pois eles dependem, principalmente, do tipo de processo de emissão associado às bandas.

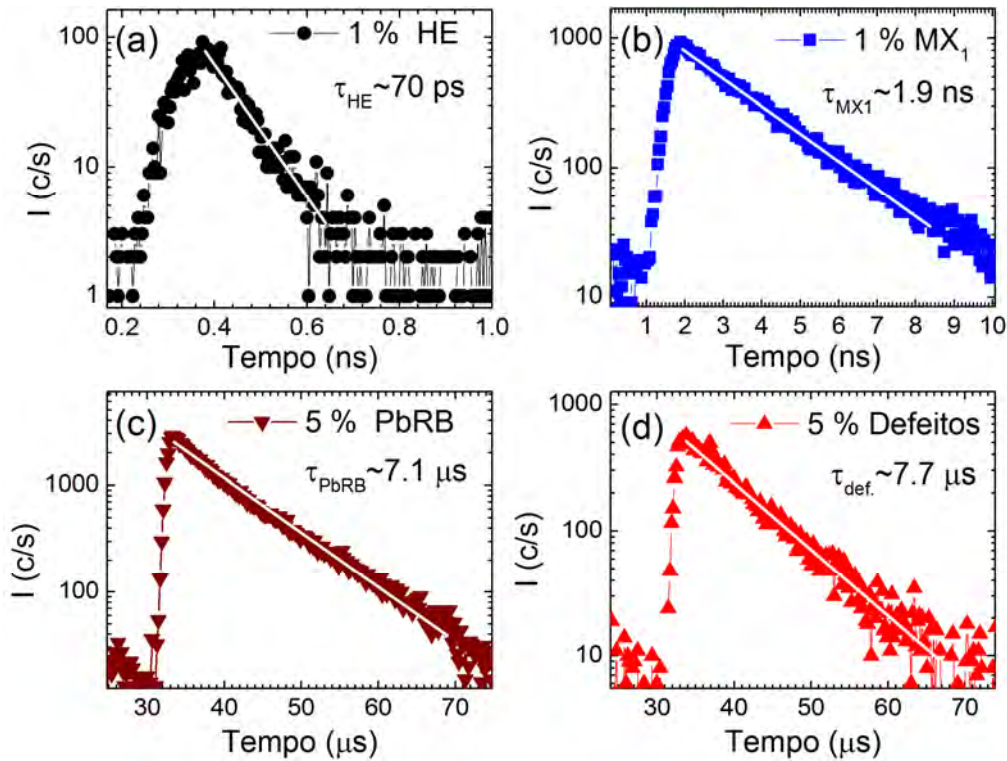


Figura 6.26 - Decaimento temporal das diferente banda de PL a baixas temperaturas, em amostra de PbEuTe. São mostradas as bandas HE (a), MX_1 (b), PbRb (c) e de defeitos em ~ 1.5 eV (d). Observe-se que as escalas e unidades temporais são diferentes.

Tabela 6.1 - Períodos de decaimento da intensidade de PL para as diferentes bandas presentes no PbEuTe. Também é mostrada a relação entre os períodos maiores e o da banda HE.

Banda	Energia	Amostra	τ_X	τ_X / τ_{HE}
HE	~ 1.98 eV	1% de Pb	70 ps	1
MX_1	~ 1.92 eV	1% de Pb	1.9 ns	27
PbRB	~ 1.8 eV	5% de Pb	7.1 μ s	$\sim 10^5$
Defeitos	~ 1.5 eV	5% de Pb	7.7 μ s	$\sim 10^5$

Na amostra com 5 % de Pb, por outro lado, foi possível estudar somente o comportamento temporal da banda da liga PbRB em ~ 1.8 eV (Figura 6.26c) e de defeitos em ~ 1.5 eV (Figura 6.26d). Os períodos de decaimento dessas bandas de PL não tinham sido medidos anteriormente e, como esperado para processos de

recombinação envolvendo estados localizados associados a defeitos ou impurezas, são bem maiores do que os períodos de recombinação das bandas HE ou MX₁. A Tabela 6.1 mostra os valores dos tempos de decaimento das diferentes bandas de emissão no PbEuTe.

6.3.3 Discussão da PL no PbEuTe

As origens das bandas de defeitos em ~ 1.5 eV e da liga em ~ 1.8 eV (PbRB) foram discutidas em trabalhos anteriores do grupo [37; 38]. A banda de defeitos, como o seu nome indica, se deve a estados localizados associados com defeitos da estrutura cristalina, por exemplo, poderia ser devida a vacâncias de Eu ou Te, o tipo de defeito mais comum no EuTe. A banda PbRB deve estar também relacionada com estados localizados, mas desta vez, associados com estados criados pelo Pb que entra, substitucionalmente, na estrutura cristalina do Pb_xEu_{1-x}Te. A origem das bandas MXs no PbEuTe, na faixa de composições em que são visíveis nos espectros de PL (até ~ 5 % de Pb), também discutida anteriormente, deve ser a mesma do que em EuTe (ver seção 3.4). A única diferença perceptível é que as taxas de deslocamento das bandas MXs com o campo magnético aplicado diminuem com o aumento do conteúdo de Pb nas amostras, como possível consequência de diluição do spin.

A origem da banda HE (observada também no PbEuTe) foi discutida anteriormente para o EuTe (seção 6.2.3). No Pb_xEu_{1-x}Te com x até 5% a estrutura de bandas, pelo menos na região que define o gap [36], é similar à do EuTe. A banda HE, conseqüentemente, deve ter a mesma origem no PbEuTe do que no EuTe. Ou seja, as recombinações de elétrons ocupando algum vale local da banda de condução, acima do mínimo no ponto X e buracos localizados nos níveis 4f do Eu. Essa assinatura da banda HE se deve em parte, como discutido anteriormente, ao fato da emissão HE ser observada somente para altas intensidades de excitação, quando há uma ocupação alta dos estados de energia acima do mínimo da primeira banda de condução no ponto X.

Um resultado surpreendente é o comportamento da banda HE em função da temperatura. Para amostras com conteúdos de Pb menor que 5% a banda HE comporta-se de forma bem similar a EuTe, no entanto, na amostra com 5% de Pb é observada uma

variação abrupta na banda para temperaturas perto da transição de fase magnética. Este comportamento da banda HE na amostra com 5% de Pb é muito similar ao comportamento apresentado pelas bandas MXs no EuTe e PbEuTe, porém a variação de energia é menor para a banda HE. Inclusive, a largura da linha de PL da banda HE apresenta um máximo na temperatura de transição de fase magnética, como no caso das MXs. A banda MX tem, praticamente, o mesmo comportamento em função da temperatura em todas as amostras com um leve deslocamento de energia com a variação da quantidade de Pb na liga, possivelmente por pequena mudança na estrutura de banda com a incorporação do Pb.

O resultado se torna mais surpreendente quando analisamos o comportamento da banda HE em função do campo magnético aplicado. Novamente, as bandas MXs em todas as amostras tem comportamentos similares, independente da quantidade de Pb, porém as bandas HE apresentam desdobramento em duas ou em até três bandas de emissão. Esse desdobramento de energia da banda de emissão HE pode ser devido ao efeito Zeeman, no entanto, temos uma energia de desdobramento muito maior do que a estimada teoricamente. Em geral, nos cálculos teóricos despreza-se o efeito Zeeman, considerando o fator g igual a 2 e, neste caso, a energia de desdobramento é realmente muito pequena comparada com outras energias de interação envolvidas no problema, como a energia de troca s-f ou d-f. Por exemplo, o desdobramento Zeeman estimado não passa de centenas de μeV a 1T, enquanto que em nosso caso, a energia de desdobramento observada experimentalmente chega acima de 20 meV para amostra com 5% de Pb.

O desdobramento em número ímpar, três bandas, também é um resultado surpreendente, se considerarmos que as transições devem obedecer a conservação de momento angular e as componentes do momento angular do fóton são somente duas, +1 ou -1. Para identificarmos se esse resultado tem uma correlação com o efeito Zeeman é necessário realizarmos medidas adicionais de PL com polarização circular. Com relação ao comportamento da banda HE na amostra de 5% de Pb com a temperatura, é necessário também realizar estudos teóricos mais detalhados sobre o assunto.

Acreditamos que estes novos e interessantes resultados possam estimular estudos futuros no EuTe e PbEuTe.

6.4 ***Espectroscopia Raman***

Os espalhamentos Raman do EuTe e PbEuTe também foram medidos para diferentes temperaturas e campos magnéticos aplicados. A instalação utilizada nas medidas de espalhamento Raman foi detalhada na seção 4.3.3 e no anexo B.

6.4.1 Espalhamento Raman em filmes finos de EuTe

Amostras finas de EuTe crescidas por MBE, como as utilizadas neste estudo, diferenciam se das amostras volumétricas utilizadas em estudos anteriores, principalmente, pela qualidade cristalina maior e, também, pela tensão que o substrato introduz sobre os filmes produzindo uma deformação tetragonal da rede cristalina.

A Figura 6.27a mostra o espectro Raman de uma amostra de EuTe com 300 nm de espessura em função da temperatura e a Figura 6.27b, em função do campo magnético aplicado. Os espectros Raman da amostra de EuTe de 300 nm na ausência do campo magnético apresentam: 1) *uma banda larga e intensa centrada em $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$* ; 2) *outra banda larga, mais fraca, centrada em $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$* e 3) *uma banda estreita em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$* . Essa terceira banda é atribuída ao segundo harmônico do fônon LO do centro da zona de Brillouin $\omega_{\text{LO}(\Gamma)} \sim 145 \text{ cm}^{-1}$ o que é permitido pela regra de seleção e portanto com uma intensidade relativamente forte. A segunda banda também envolve espalhamento de segunda ordem, porém de modos acústicos e combinações de modos acústicos e ópticos. O ponto polêmico está na banda centrada em $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a uma faixa de espalhamento de primeira ordem de fônons ópticos, que pela simetria deveria ser proibido. No modelo envolvendo a interação spin-fônon, discutido no cap. 3.5, o fato de existir desordem de spin na fase *paramagnética* que induziria o espalhamento envolvendo toda a dispersão de fônons da 1ª. zona de Brillouin (nesse modelo dominado pelo modo LO, como no caso da interação de Frölich) e resultando em uma banda larga, cujo pico da densidade de estado de fônons LO localiza-se em torno da borda da zona, ou seja, no ponto L da dispersão, $\omega_{\text{LO}(\text{L})} \sim 112 \text{ cm}^{-1}$. A banda larga observada na Fig. 7.27a centrada em $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$, portanto, tem sido interpretada

através desse modelo. No entanto, os dados experimentais da Fig. 7.27 mostram que as três bandas estão sempre presentes em todas as temperaturas entre 4 a 300 K, independentes da mudança de fase magnética. Tal comportamento também tem sido observado em trabalhos anteriores [72;73]. A banda larga, a princípio, deveria ter sua intensidade reduzida com EuTe na fase magnética ordenada, por ex., a 4K na Fig. 7.27a. Os cálculos teóricos [72;73] têm demonstrado que o termo de segunda ordem da interação spin-fônon, geralmente desprezível em EuS e EuSe, é significativo para EuTe na condição de ressonância, obtendo, praticamente, a mesma forma do espectro de espalhamento para o caso de spin desordenado, onde o pico mantém também em $\omega_{LO(L)} \sim 112 \text{ cm}^{-1}$, devido a redução da 1ª. zona de Brillouin (seção 3.5), o que pode explicar o comportamento observado.

Com o aumento da temperatura, de 4 até 300 K (Figura 6.27a) as posições dos picos deslocam-se continuamente para frequências menores e alargando-se. O pico de $2\omega_{LO(\Gamma)}$, em particular, desloca-se $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 6.28a). Deslocamentos das frequências de fônons desta magnitude são consistentes com o aumento do parâmetro de rede (anarmonicidade da rede) devido a temperatura em cristais iônicos [93]. O alargamento da banda com o aumento da temperatura é atribuído a contribuição de vários fatores: a) ao aumento da população de fônons (maior espalhamento); 2) a uma mudança na ressonância devido a mudança na estrutura de bandas no EuTe e 3) a energia térmica causando flutuações dos spins localizados que enfraquecem a sua interação com o sistema de fônons.

Com a presença de um campo magnético externo (Figura 6.27b), os espectros Raman se modificam significativamente. A banda centrada em 115 cm^{-1} , bem como a banda em $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, se enfraquecem continuamente com o aumento do campo e o pico estreito em $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$, atribuído a $LO(\Gamma)$, assim como os seus harmônicos crescem até dominar o espectro. A 13 T, por exemplo, pode ser observados harmônicos até a sexta ordem (Figura 6.28b). Esses resultados estão de acordo com os resultados publicados anteriormente. A presença de harmônicos múltiplos é uma indicação de uma forte influência do efeito de ressonância (efeito, comumente, observado em semicondutores [46]) e da alta qualidade da amostra [94]. A diminuição da intensidade da banda larga

com o aumento do campo magnético também é esperada se o espalhamento tiver caráter magnético, pois a desordem de spin diminui a medida que o material se ordena ferromagneticamente. Igualmente, quando a completa ordenação FM restaura a simetria translacional da rede cristalina, desaparece o dobramento da zona de Brillouin (ver seção 3.5).

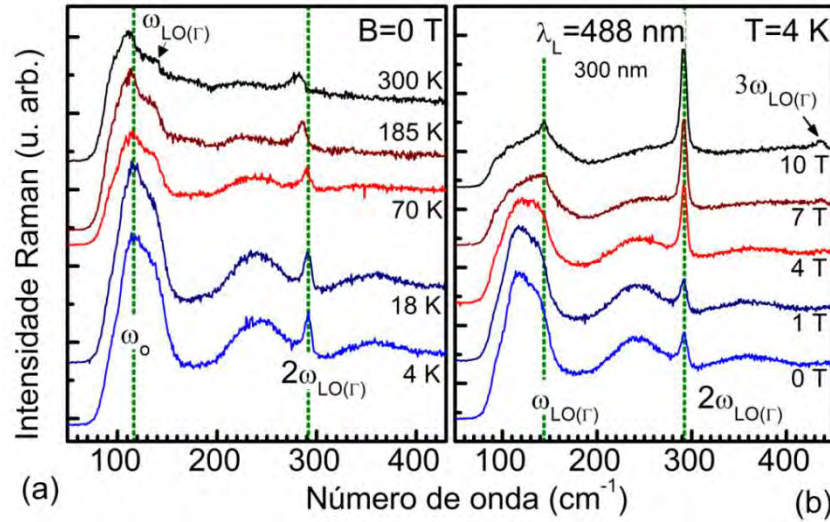


Figura 6.27 – (a) Espectro Raman de um filme de EuTe com 300 nm de espessura em função da temperatura sem campo magnético aplicado, ω_0 é a frequência aproximada do pico da banda larga a temperaturas baixas. (b) Espectros a 4 K da amostra com 300 nm de espessura para campos magnéticos aplicados até 10 T. Nos dois gráficos os espectros têm sido deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

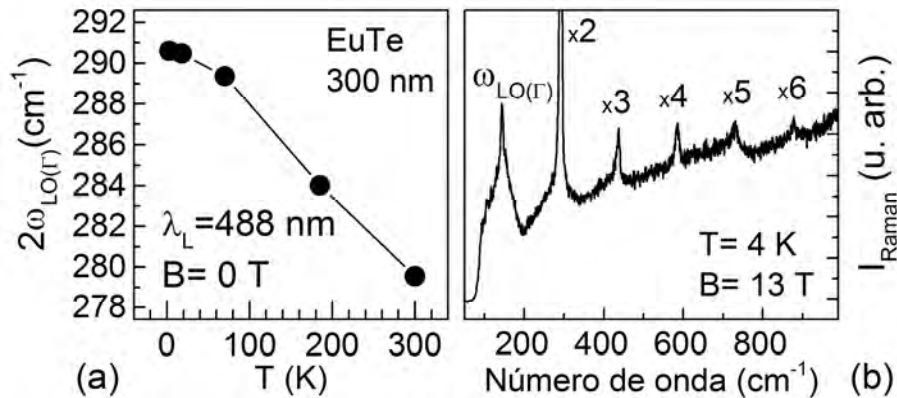


Figura 6.28 – (a) Posição do pico $2\omega_{LO(\Gamma)}$ em função da temperatura para a amostra de EuTe de 300 nm da Fig. 7.24a. (b) Espectro Raman da mesma amostra ilustrando os harmônicos do modo $\omega_{LO(\Gamma)}$ com um campo magnético aplicado de 13 T.

Medidas de espalhamento Raman com polarização linear mostram que a banda larga, em geral, é sempre não polarizada, como acontece nas amostras volumétricas. Porém, o pico atribuído a $\text{LO}(\Gamma)$ em $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$ e os seus harmônicos estão linearmente polarizados, quando não há campo magnético aplicado e com as polarizações incidente e espalhada paralelas ($e_i \parallel e_s$). Esse comportamento também tem sido reportado anteriormente [94]. Entretanto, quando o material atinge ordenação FM completa para campos altos, os picos de multi fônons $\text{LO}(\Gamma)$ aparecem para as duas configurações de espalhamento com polarizações paralela e perpendicular ($e_i \parallel e_s$ e $e_i \perp e_s$), o que ainda não foi reportado. Esta mudança na dependência do espalhamento com a polarização a altos campos magnéticos pode estar relacionada ao efeito de ressonância (interação de Frölich), que começa a dominar nestas condições, enquanto que a baixos campos ainda deve ter contribuições da interação elétron-fônon via potencial de deformação [11]. Também observamos que a forma do espectro é independente das rotações da amostra em torno ao eixo normal. O que é esperado para medidas de espectroscopia Raman na configuração de retroespalhamento em superfícies (111) de materiais com estrutura NaCl.

É importante mencionar que as condições experimentais, utilizadas no nosso trabalho, diferenciam em alguns pontos com relação às condições utilizadas nos trabalhos publicados na década de 70. A linha do laser utilizada (488 nm) é similar àquela utilizada nos trabalhos anteriores, que está, praticamente, no pico de ressonância. Infelizmente, não foi possível realizar medidas com outras linhas do laser, por ex., levemente fora da ressonância. Com relação à amostra, os filmes epitaxiais apresentam melhor qualidade cristalina com menor densidade de impurezas e defeitos do que as amostras “bulk”, utilizadas nos trabalhos anteriores, no entanto, o filme de EuTe está sob uma tensão biaxial, o que distorce o cristal relaxando a regra de seleção. Apesar dessa diferença na qualidade das amostras, os resultados obtidos aqui são muito similares àqueles publicados na literatura. Portanto, não podemos concluir nada além do que foi discutido acima como, por exemplo, se o espalhamento Raman em EuTe de alta qualidade pode trazer alguma informação adicional sobre o efeito da interação spin-fônon e outros efeitos como a de tensão.

6.4.2 Espalhamento Raman em filmes finos de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ ($x \leq 0.2$)

Os espectros Raman de filmes finos de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$, basicamente, são muito semelhantes aos de EuTe , mas apresentam algumas características adicionais. A Figura 6.29a mostra os espectros de um filme de EuTe e dois filmes de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com 10 e 20% de Pb, respectivamente, a 4 K sem campo magnético aplicado, e a Figura 6.29b mostra os espectros das mesmas amostras com um campo magnético de 10 T aplicado. Utilizamos neste estudo amostras com maior composição de Pb para verificarmos se o efeito de desordem da liga afetaria o espalhamento Raman.

Sem campo aplicado (Figura 6.29a), os dois filmes de $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ exibem a mesma banda larga observada em EuTe , centrada agora em $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ e aquela, mais fraca, em $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$. A banda larga centrada em $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$ apresenta estruturas que não eram resolvidas no EuTe e o ombro em $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$, atribuído a $\text{LO}(\Gamma)$, está mais resolvido, mas seu segundo harmônico em $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ não é mais visível. Na amostra com 20 % de Pb também é observado um pico adicional fraco em $\sim 167 \text{ cm}^{-1}$. Em função da temperatura, o comportamento é muito semelhante ao que observamos no EuTe , não havendo mudança no espectro quando muda a fase magnética.

Na Figura 6.30 apresentamos os espectros Raman em função do campo magnético externo aplicado ao longo da direção de crescimento. Nesses espectros, a intensidade relativa do pico atribuído a $\text{LO}(\Gamma)$, bem como o seu harmônico (que só aparece na presença do campo), aumenta continuamente com relação ao resto da banda e, além disso, é visível a redução da intensidade da banda em $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$, como ocorre em EuTe . Notamos também que com o aumento do conteúdo de Pb a intensidade do pico do segundo harmônico do modo LO se torna menor em relação a intensidade do primeiro harmônico e a sua posição se desloca para frequências menores. Por exemplo, a frequência de $2\omega_{\text{LO}(\Gamma)}$ é 5 cm^{-1} menor no $\text{Pb}_{0.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Te}$ do que no EuTe . Essa redução é esperada para a liga.

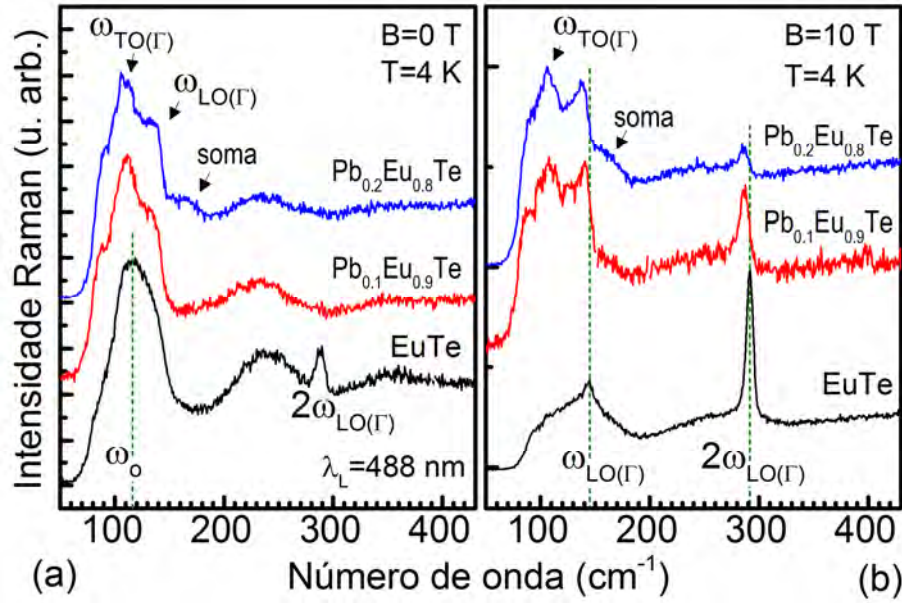


Figura 6.29- Espectros Raman de amostras de $Pb_xEu_{1-x}Te$ com $x = 0, 0.1$ e 0.2 (a) a 4 K sem campo magnético aplicado; (b) com um campo magnético de 10 T . O corte abrupto em $\sim 80\text{ cm}^{-1}$ é devido ao efeito do filtro de corte (*edge filter*). As curvas foram deslocadas verticalmente quando necessário para facilitar a visualização.

Em resumo, há três fatos importantes que diferenciam bem os espectros Raman da liga com relação à $EuTe$: i) a banda larga centrada em $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ sobrevive a altos campos magnéticos; ii) ausência de dois fônons LO e seu aparecimento somente a altos campos e iii) banda adicional em $\sim 167\text{ cm}^{-1}$ para amostra de 5% de Pb.

Com relação à banda adicional em $\sim 167\text{ cm}^{-1}$, ela pode ser devida a combinações de fônons favorecida pela desordem da liga. Por exemplo, modos combinados TO+TA do tipo $EuTe$ devem ter o máximo de espalhamento perto desta frequência, pois é sabido que a densidade de estados de um fônon calculada para o $EuTe$ tem um máximo em $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ e a densidade de estados de dois fônons (harmônicos e somas) tem um máximo perto do valor observado experimentalmente [74]. Essa banda é visível apenas para amostras com alto conteúdo de Pb, o que sugere a influência do efeito de desordem química relaxando a regra de conservação de k e nesses casos o espectro Raman segue de perto a densidade de estados de fônons.

A ausência de $2\omega_{LO(\Gamma)}$ no $Pb_xEu_{1-x}Te$ pode ter sido causado tanto pela presença da desordem química (no geral, a intensidade de espalhamento dos harmônicos diminui

com o aumento do efeito de desordem), como também por ter mudado a energia de absorção e saído um pouco da ressonância ou ainda devido a ambos os efeitos somados. O reaparecimento da banda de segunda ordem no PbEuTe com o aumento do campo magnético pode ter a mesma origem do EuTe puro, porém com menor efeito. A diluição do spin na rede, causada pela substituição parcial de Eu por Pb, pode ter reduzido os processos de espalhamento dependente do spin.

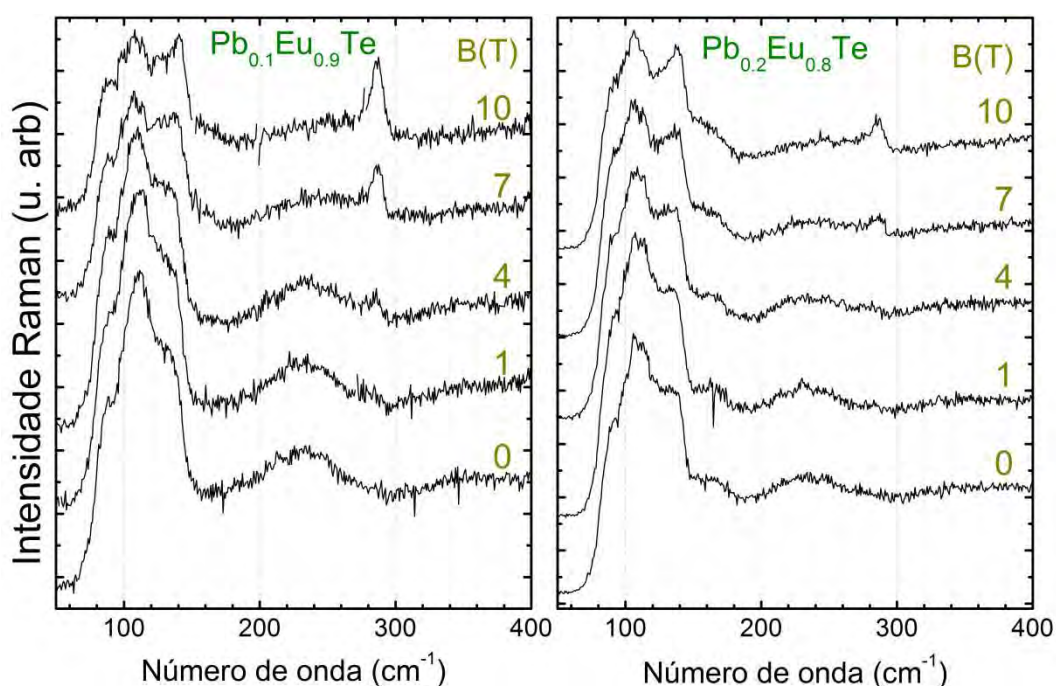


Figura 6.30 - Espectros de Raman em função do campo magnético das amostras de PbEuTe com 10 e 20 % de Pb.

A intensidade relativamente alta da banda associada à de 1ª ordem, centrada em $\sim 110 \text{ cm}^{-1}$, com o aumento do campo pode ter também a contribuição da desordem química da liga. A relaxação da regra de seleção do espalhamento Raman, induzida pela desordem química, deve ser independente do campo magnético ou do ordenamento magnético e ele deve competir com o efeito de espalhamento dependente do spin, que é esperado ser menor na liga.

As análises do espalhamento Raman em EuTe e PbEuTe descritas acima ainda não são conclusivas, bem como a influência da desordem química e a ordem magnética no sistema. Medidas adicionais são necessárias para chegar a uma conclusão definitiva. Por

exemplo, medidas de espalhamento Raman em função do comprimento de onda do laser com amostras com maior ou menor conteúdo de Pb e diferentes qualidades cristalinas.

6.5 Conclusões do capítulo

Este capítulo mostrou os resultados das medidas ópticas no EuTe e $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com concentrações baixas de Pb (no máximo até 20 %). Nessas condições, a estrutura eletrônica do material na região perto do “gap” é ainda muito semelhante à de EuTe. Os espectros de transmitância mostraram uma leve variação de aumento no valor “gap” com a concentração de Pb, enquanto que as medidas de PL mostraram novas estruturas que ajudam a entender a estrutura de banda de EuTe e PbEuTe. Observamos uma banda adicional de fotoluminescência, que chamamos de HE. Ela tem algumas propriedades (como a dependência com campo magnético aplicado) similares a banda conhecida como MX_1 , geralmente observada nos filmes epitaxiais de EuTe, porém o deslocamento do pico da nova banda em função da temperatura é, ao contrário de MX_1 , insensível a transição de fase magnética. Surpreendentemente, para a liga de 5% de Pb, a banda HE se torna sensível à transição de fase magnética. Além disso, a banda HE se desdobra em duas ou três bandas quando aplicamos um campo magnético externo forte, acima de 1T, semelhante ao desdobramento Zeeman. Para identificarmos a origem dessas bandas de emissão é necessário realizar estudos teóricos detalhados e acreditamos que esse nosso trabalho estimule essa investigação teórica.

Através da técnica de espalhamento Raman em EuTe e PbEuTe, que são materiais não ativos a Raman por terem estruturas tipo NaCl, concluímos que todas as medidas realizadas nessas amostras estavam na condição de ressonância ou quase ressonância, o que, juntamente com outros efeitos como o espalhamento envolvendo o sistema de spins, a tensão sobre os filmes, a desordem introduzida por impurezas ou defeitos ou desordem química das ligas, realçaram os sinais dos modos vibracionais, quebrando as regras de seleção de modos ativos a Raman. Fica difícil quantificar qual é o efeito dominante, nesses dados, na condição de ressonância ou quase ressonância. Medidas adicionais serão necessárias para a melhor interpretação dos dados de espalhamento Raman. No entanto, os espectros Raman de filmes de EuTe e PbEuTe são bastante ricos em estruturas e podem ser úteis ajudando no estudo da estrutura eletrônica desses

materiais, bem como no estudo do espalhamento de fônons e spins em materiais semicondutores magnéticos.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O nosso estudo demonstrou que é possível obter ilhas de EuTe com dimensões reduzidas, crescidas por MBE diretamente sobre BaF₂, com tempo de crescimento suficientemente pequeno. A investigação das ilhas por XRD mostrou que quando se utilizam temperaturas de crescimento relativamente altas a tensão sobre as ilhas está relaxada quase totalmente desde o início do crescimento, mas se a temperatura de crescimento é baixa, as ilhas ficam tensionadas, com parâmetro de rede maior do que o relaxado para EuTe. Um resultado inesperado, pois ilhas crescidas de forma epitaxial sobre substratos com parâmetros de rede menores costumam apresentar deformações de compressão. A explicação proposta é que no sistema EuTe/BaF₂ o descasamento dos parâmetros de rede é compensado pela formação de discordâncias interfaciais (*misfit dislocations*) e o número de discordâncias é sempre, no mínimo, suficiente para compensar o descasamento com o substrato. Entretanto, se o crescimento acontece a temperaturas baixas (longe do equilíbrio termodinâmico) são criadas mais discordâncias do que necessárias e as ilhas apresentam um parâmetro de rede no plano maior do que o EuTe relaxado. Tal efeito é conhecido como “super compensação” do descasamento e foi previsto teoricamente para sistemas em equilíbrio por Jesser e Van Der Merwe em 1972 [88]. Pelo nosso conhecimento, esta é a primeira observação experimental de super compensação do descasamento em sistemas epitaxiais. O efeito merece ser estudado em mais detalhes, pois é fisicamente interessante e pelas possíveis aplicações práticas, por exemplo, na engenharia de níveis eletrônicos de estruturas semicondutoras.

O estudo das propriedades ópticas de filmes finos de EuTe crescidos por MBE mostrou que quando são utilizadas altas densidades de potência de excitação nas medidas de fotoluminescência, a baixas temperaturas, aparece uma nova banda estreita, posicionada no lado de maior energia do que as bandas MXs previamente descobertas. A nova banda desloca-se com o campo magnético aplicado com uma taxa ainda maior do que as bandas MXs e é menos sensível às mudanças de temperatura, sobrevivendo até temperaturas de nitrogênio líquido e superiores. A nova banda se origina, provavelmente, das recombinações de portadores que se acumulam num vale (mínimo da banda de condução) da zona de Brillouin na faixa de menor energia no EuTe. A

existência de uma transição opticamente ativa no EuTe a temperaturas de nitrogênio líquido incrementa as chances de o EuTe ser utilizado em dispositivos protótipos optoeletrônicos ou spintrônicos. Este estudo deve ser continuado e ampliado, por exemplo, investigando o estado de polarização do espectro de PL no EuTe ou medindo as taxas de deslocamento da nova banda para diferentes temperaturas, particularmente à temperatura de nitrogênio líquido.

Um estudo semelhante nas medidas de PL, utilizando altas densidades de potência nas ligas $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com até 5 % de Pb, revelou que a banda de alta energia observada inicialmente no EuTe também aparece nas ligas. Entretanto, nas ligas a banda se desdobra visivelmente em duas ou em até três sub bandas, com a aplicação de campos magnéticos e, estas diferentes bandas desdobradas se deslocam para energias menores com taxas diferentes. A origem desta “multiplicação” da banda de alta energia não está clara ainda mas, provavelmente, esta relacionada com os diferentes estados eletrônicos dentro da banda de condução ou níveis 4f, caracterizados por diferentes valores do momento total ou as suas projeções na direção do campo magnético aplicado. O estudo das múltiplas bandas de alta energia que aparecem no $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com campo magnético aplicado deve ser continuado e ampliado, por exemplo, investigando o estado de polarização da PL com um campo magnético aplicado, a sua evolução temporal, e sua dependência com temperatura.

O estudo do espectro Raman do $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ mostrou que o espalhamento Raman de primeira ordem fica, comparativamente, mais intensa que a de segunda, quando o conteúdo de chumbo na liga aumenta, provavelmente pela relaxação das regras de seleção Raman (que proíbem o espalhamento de primeira ordem em estruturas NaCl), devido à desordem química. Adicionalmente no $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ com 20 % também foi observado que novos modos de oscilação são ativados durante o espalhamento Raman. Modos que no EuTe não aparecem no espectro, mas que a quebra da simetria da rede em torno ao Eu na liga os torna Raman ativos. Por exemplo, modos TO ou da soma de fônons.

Os resultados do estudo descrito nesta tese, aumentam nossos conhecimentos sobre o EuTe e a liga $\text{Pb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Te}$ e poderiam contribuir ao desenvolvimento de novas aplicações práticas. Entretanto, a investigação destes interessantes materiais ainda tem muito por revelar e a compreensão das suas propriedades é só parcial. É recomendável, por tanto, continuar o seu estudo, de preferência, partindo da base das novas descobertas.

Finalmente, os programas de medidas, automação e controle desenvolvidos durante o doutorado para as instalações experimentais do LAS-INPE e GPO-IFGW-UNICAMP, podem ser considerados mais um resultado importante do projeto. Eles estão sendo utilizados atualmente e devem continuar sendo utilizados no futuro, em estudos de PL, Raman e Transmitância, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WOLF, S. A. et al. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. **Science**, v.294, n.5546, p.1488-1495, 2001.
2. BADER, S. D.; PARKIN, S. S. P. Spintronics. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v.1, n.1, 2010/08/10, p.71-88, 2010.
3. MAUGER, A.; GODART, C. The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: the europium chalcogenides. **Physics Reports**, v.141, n.2-3, p.51-176, 1986.
4. FURDYNA, J. K.; KOSSUT, J. **Diluted magnetic semiconductors**. New York: Academic Press, v.25, 1988. 470 p. (Semiconductors and semimetals).
5. NAKAI, J.; KUNII, S.; HIRAHARA, E. Antiferromagnetic resonance in Europium telluride single crystal. **Solid State Communications**, v.9, n.10, p.713-716, 1971.
6. OLIVEIRA, N. F. et al. EuTe. I. Magnetic behavior of insulating and conducting single crystals. **Physical Review B**, v.5, n.7, p.2634, 1972.
7. GUNTHERODT, G. Optical properties and electronic structure of Europium chalcogenides. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v.18, n.1, p.37-78, 1974.
8. GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam ; New York: North-Holland v.2-Alloys and Intermetallics, 1978. 574 p.
9. MAUGER, A. Magnetic polaron: theory and experiment. **Physical Review B**, v.27, n.4, p.2308, 1983.
10. HERMAN, M. A.; SITTER, H. **Molecular beam epitaxy : fundamentals and current status**. 2nd, rev. and updated. Berlin ; New York: Springer, 1996. 453 p. (Springer series in materials science).
11. HEISS, W.; PRECHTL, G.; SPRINGHOLZ, G. Giant tunability of exciton photoluminescence emission in antiferromagnetic EuTe. **Physical Review B**, v.63, n.16, p.165323, 2001.
12. WACHTER, P.; WEBER, P. Temperature dependence of the absorption edge and photoconductivity of the antiferromagnetic semiconductor EuTe. **Solid State Communications**, v.8, n.14, p.1133-1137, 1970.
13. SCHMUTZ, L. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Optical absorption of EuTe in high magnetic fields. **Solid State Communications**, v.28, n.8, p.597-600, 1978.
14. STREIT, P. K.; EVERETT, G. E. Antiferromagnetic resonance in EuTe. **Physical Review B**, v.21, n.1, p.169-182, 1980.
15. PARK, B. G. et al. A spin-valve-like magnetoresistance of an antiferromagnet-based tunnel junction. **Nat Mater**, v.10, n.5, p.347-351, 2011.

16. JUNGWIRTH, T. et al. Demonstration of molecular beam epitaxy and a semiconducting band structure for I-Mn-V compounds. **Physical Review B**, v.83, n.3, p.035321, 2011.
17. HEISS, W.; PRECHTL, G.; SPRINGHOLZ, G. Magnetic-field-tunable photoluminescence transitions in antiferromagnetic EuTe epilayers layers with an effective g factor of 1140. **Applied Physics Letters**, v.78, n.22, p.3484-3486, 2001.
18. HEISS, W.; PRECHTL, G.; SPRINGHOLZ, G. Giant tunability of excitonic photoluminescence transitions in antiferromagnetic EuTe epilayers induced by magnetic polarons. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v.10, n.1–3, p.419-423, 2001.
19. HANAMOTO, L. K. et al. Sharp lines in the absorption edge of EuTe and $\text{Pb}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Te}$ in high magnetic fields. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.16, n.30, p.5597-5604, 2004.
20. HENRIQUES, A. B. et al. Band-edge polarized optical absorption in europium chalcogenides. **Physical Review B**, v.72, n.15, p.155337, 2005.
21. HENRIQUES, A. B. et al. Modeling the dichroic absorption band edge and light-induced magnetism in EuTe. **Physical Review B**, v.77, n.3, 2008.
22. HENRIQUES, A. B.; RAPPL, P. H. O.; ABRAMOF, E. Magneto-optical absorption and photomagnetism in Europium chalcogenides. **International Journal of Modern Physics B**, v.23, n.12-13, p.2769-2776, 2009.
23. KAMINSKI, B. et al. Spin-induced optical second harmonic generation in the centrosymmetric magnetic semiconductors EuTe and EuSe. **Physical Review Letters**, v.103, n.5, 2009.
24. KAMINSKI, B. et al. Optical second harmonic generation in the centrosymmetric magnetic semiconductors EuTe and EuSe. **Physical Review B**, v.81, n.15, p.155201, 2010.
25. SPRINGHOLZ, G. Lead chalcogenides : physics & applications. In: MANASREH, M.O.; FERGUSON, I.T. (ed.). **Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices**. New York: Taylor & Francis, v.18, 2003. 697 p.
26. KRENN, H. et al. Interband Faraday and Kerr rotation and magnetization of $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ in the concentration range $0 < x \leq 1$. **Physical Review B**, v.60, n.11, p.8117, 1999.
27. SPRINGHOLZ, G. et al. 4.8 μm vertical emitting PbTe quantum-well lasers based on high-finesse EuTe/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ microcavities. **Applied Physics Letters**, v.76, n.14, p.1807-1809, 2000.
28. SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G.; IHNINGER, G. MBE of high mobility PbTe films and PbTe/ $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ heterostructures. **Journal of Crystal Growth**, v.127, n.1-4, p.302-307, 1993.

29. CHEN, J. J. et al. Magnetization studies of type-II antiferromagnetic EuTe/PbTe superlattices. **Physical Review B**, v.54, p.402, 1996.
30. BERGOMI, L.; CHEN, J. J. Magnetic susceptibility of EuTe/PbTe Heisenberg antiferromagnetic superlattices: experimental and theoretical studies. **Physical Review B**, v.56, n.6, p.3281-3289, 1997.
31. PRINZ, A. et al. Electron localization in n-Pb_{1-x}Eu_xTe. **Physical Review B**, v.59, n.20, p.12983, 1999.
32. AIGLE, M. et al. Optical phonons in Pb_{1-x}Eu_xTe epilayers and PbTe/EuTe superlattices: Berreman effect. **Physical Review B**, v.64, n. Copyright (C) 2010 The American Physical Society, p.035316, 2001.
33. ZASAVITSKII, I. et al. Energy spectrum of quantum wells in PbTe/PbEuTe-based structures from photoluminescence data. **JETP Letters**, v.75, n.11, p.559-562, 2002.
34. DIAZ, B. et al. Magnetic ordering of EuTe/PbTe multilayers determined by x-ray resonant diffraction. **Applied Physics Letters**, v.92, n.24, p.242511-242513, 2008.
35. ISHIDA, A. et al. Seebeck effect in PbTe films and EuTe/PbTe superlattices. **Journal of Applied Physics**, v.106, n.2, 2009.
36. BUSCHOW, K. H. J. **Handbook of magnetic materials**. Amsterdam, North-holland: Elsevier, 2003. v. 15.
37. SUAREZ, E. H. **Propiedades magneto-ópticas do Pb_(x)Eu_(1-x)Te com 0 ≤ x ≤ 0.2** Laboratorio Asociado de Sensores (LAS), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Sao Jose dos Campos, SP, 2007.
38. HEREDIA, E. et al. Giant effective g-factor in Pb_xEu_{1-x}Te epitaxial films. **Applied Physics Letters**, v.93, n.3, p.031903-031903, 2008.
39. SPRINGHOLZ, G. **Molecular beam epitaxy and in situ reflection high-energy electron diffraction of IV-VI semiconductors heterostructures**. (PhD. Thesis). University of Linz, Linz, 1993.
40. DÍAZ, B. et al. Growth of EuTe islands on SnTe by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v.312, n.19, p.2828-2833, 2010.
41. DÍAZ, B. et al. Vertically ordered magnetic EuTe quantum dots stacks on SnTe matrices. **Nanotechnology**, v.23, n.1, p.015604, 2012.
42. HEREDIA, E. et al. High energy sideband on the magnetic polaron related luminescence in EuTe. **Applied Physics Letters**, v.101, n.9, p.092108-092104, 2012.
43. BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F. **Semiconductor physics and applications**. New York: Oxford University Press, 2000. 487 p.

44. ASHCROFT, W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. Philadelphia: Saunders College, 1976. 826 p.
45. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996. 675 p.
46. YU, P. C., MANUEL. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. 4 ed. New York: Springer, 2010 (Graduate texts in physics).
47. FOX, M. **Optical proprieties of solids**. New York: Oxford Univsersity Press, 2001. 318 p.
48. HEAVEN, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, Inc., 1991. 261 p.
49. PANKOVE, J. I. **Optical processes in semiconductors**. New York: Dover Publications, Inc., 1971. 422 p.
50. ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman spectroscopy**, v.10, n.1, p.253-290, 1981.
51. KROUMOVA, E. et al. Bilbao srystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies. **Phase Transitions**, v.76, n.1-2, 2003/01/01, p.155-170, 2003.
52. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry**. 6 ed. New Jersey: Wiley, 2009. 424 p.
53. WARTEWIG, S. **IR and Raman spectroscopy: fundamental processing**. Disponível em: <<http://www.loc.gov/catdir/toc/wiley051/2004351372.html>>.
54. LOUDON, R. The Raman effect in crystals. **Advances in Physics**, v.13, n.52, 1964/10/01, p.423-482, 1964.
55. WEBER, W. H.; MERLIN, R. **Raman scattering in materials science**. Berlin ; New York: Springer, 2000, 492 p. (Springer series in materials science).
56. NAGAEV, E. L. **Physics of magnetic semiconductors**. Moscow: Mir Publishers, 1983, 388 p.
57. HOHNKE, D. K.; HOLLOWAY, H.; HURLEY, M. D. Epitaxial lead chalcogenide films: orientation on substrates with the fluoride structure. **Thin Solid Films**, v.38, n.1, p.49-55, 1976.
58. VOGT, J.; HENNING, J.; WEISS, H. The structure of CaF_2 (1 1 1) and BaF_2 (1 1 1) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction study. **Surface Science**, v.578, n.1–3, p.57-70, 2005.
59. SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools. **Computational Materials Science**, v.49, n.2, p.299-312, 2010.

60. BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. **Physics of magnetism and magnetic materials**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003, 182 p.
61. KEPA, H. K. et al. Magnetic interactions in EuTe epitaxial layers and EuTe/PbTe superlattices. **Physical Review B**, v.68, n.2, p.024419-024416, 2003.
62. DÍAZ, B. et al. Magnetic resonant x-ray diffraction study of Europium telluride. **Physical Review B**, v.78, n.13, p.134423, 2008.
63. SCHOENES, J.; WACHTER, P. High field magneto-optical study of EuSe and EuTe. **Physica B+C**, v.89, n.0, p.155-158, 1977.
64. JAYA, S. M.; NOLTING, W. Quasiparticle bandstructure of antiferromagnetic EuTe. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.9, n.47, p.10439, 1997.
65. HEISS, W. et al. Magnetic polaron induced near-band-gap luminescence in epitaxial EuTe. **Physical Review B**, v.70, n.3, p.035209, 2004.
66. SHI, S. Q. et al. Electronic structure and magnetism of EuX (X = O, S, Se and Te): A first-principles investigation. **Epl**, v.83, n.6, 2008.
67. LARSON, P.; LAMBRECHT, W. R. L. Electronic structure and magnetism of europium chalcogenides in comparison with Gadolinium nitride. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.18, n.49, p.11333-11345, 2006.
68. GHOSH, D. B.; DE, M.; K. DE, S. Electronic structure and magneto-optical properties of magnetic semiconductors: Europium monochalcogenides. **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, v.70, n.11, p.115211-115217, 2004.
69. DIMMOCK, J. O. Multiplet structure in the reflectance spectra of Europium chalcogenides. **Journal of Applied Physics**, v.41, n.3, p.1088, 1970.
70. TAKAHASHI, M. Conduction electron band in antiferromagnetic semiconductors. **Physical Review B**, v.55, n.11, p.6950, 1997.
71. AKIMOTO, R.; KOBAYASHI, M.; SUZUKI, T. Electron-phonon Interaction at magnetic exciton state in Europium chalcogenides. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.63, n.12, p.4616-4628, 1994.
72. GÜNTHERODT, G.; ZEYHER, R. Spin-dependent Raman scattering in magnetic semiconductors. In: M. CARDONA; G. GÜNTHERODT (Ed.). **Light scattering in solids IV**: Springer Berlin/Heidelberg, v.54, 1984, p.203-242. (Topics in Applied Physics).
73. GÜNTHERODT, G.; MERLIN, R. Raman scattering in rare-earth chalcogenides. In: M. CARDONA; G. GÜNTHERODT (Ed.). **Light scattering in solids IV**. Springer Berlin/Heidelberg, v.54, 1984, p.243-287. (Topics in Applied Physics).
74. ZEYHER, R.; KRESS, W. Spin-disorder-induced Raman scattering from phonons in Europium chalcogenides. II. Theory. **Physical Review B**, v.20, n.7, p.2850-2863, 1979.

75. BRAUN, W. **Applied rheed: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth**. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 223 p.
76. WIKIPEDIA. **Bragg diffraction**. Disponível em:
<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Bragg_diffraction&oldid=335268379>. Acesso em: Jan 27 2010.
77. BIRKHOLZ, M.; FEWSTER, P. F.; GENZEL, C. **Thin film analysis by X-ray scattering**. Weinheim: Wiley, 2006. 356 p.
78. GILES, C. et al. High-resolution X-ray diffraction beamline at the LNLS for the study of charge, orbital and magnetic structures. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.10, n.6, p.430-434, 2003.
79. DÍAZ, B. **Multicamadas magnéticas de telureto de Európio e semicondutores IV-VI crescidas por epitaxia de feixe molecular**. (Ph.D. thesis). Laboratório Associado de Sensores (LAS), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, 2008.
80. ABTIN, L.; SPRINGHOLZ, G.; HOLY, V. Surface exchange and shape transitions of PbSe quantum dots during overgrowth. **Physical Review Letters**, v.97, n.26, p.266103, 2006.
81. WIESAUER, K. **Institute of semiconductor and solid state physics, IV-VI, semiconductor group, picture gallery**. Disponível em:
<<http://www.hlphys.jku.at/groupsites/iv-vi/>>. Acesso em: 10/09/2012 2012.
82. MALACHIAS, A. et al. Direct observation of the coexistence of coherent and incoherent InAs self-assembled dots by x-ray scattering. **Applied Physics Letters**, v.79, n.26, p.4342, 2001.
83. RENAUD, G.; BARBIER, A.; ROBACH, O. Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface: epitaxial site and interfacial distance. **Physical Review B**, v.60, n.8, p.5872, 1999.
84. SCHROTH, P. et al. Investigation of buried quantum dots using grazing incidence x-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: B**, v.177, n.10, p.721-724, 2012.
85. MAGALHÃES-PANIAGO, R. et al. Direct evaluation of composition profile, strain relaxation, and elastic energy of Ge:Si(001) self-assembled islands by anomalous x-ray scattering. **Physical Review B**, v.66, n.24, 2002.
86. BRAUN, O. M.; KIVSHAR, Y. S. **The Frenkel-Kontorova model: concepts, methods, and applications**: Springer, 2004.
87. FRANK, F. C.; VAN DER MERWE, J. H. One-dimensional dislocations I. Static theory. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v.198, n.1053, August 15, 1949, p.205-216, 1949.

88. JESSER, W. A.; VAN DER MERWE, J. H. The size dependence of equilibrium elastic strain in finite epitaxial islands. **Surface Science**, v.31, n.0, p.229-240, 1972.
89. MILCHEV, A.; MARKOV, I. The effect of realistic forces in finite epitaxial islands: Equilibrium structure, stability limits and substrate-induced dissociation of migrating clusters. **Surface Science**, v.156, Part 1, n.0, p.392-403, 1985.
90. FRANK, N.; SPRINGHOLZ, G.; BAUER, G. Imaging of misfit dislocation formation in strained layer heteroepitaxy by ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v.73, n.16, p.2236-2239, 1994.
91. SATAPATHY, D. K. et al. Periodic array of misfit dislocations at the MnAs/GaAs interface studied by synchrotron x-ray diffraction. **Physical Review B**, v.72, n.15, p.155303, 2005.
92. JALKANEN, J. et al. Stress release mechanisms for Cu on Pd(111) in the submonolayer and monolayer regimes. **Physical Review B**, v.81, n.4, p.041412, 2010.
93. TSANG, J. C. et al. Inelastic light scattering in the Europium chalcogenides. **Physical Review B**, v.9, n.3, p.984-996, 1974.
94. SCHMUTZ, L. E.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman scattering in magnetic Europium telluride. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.11, n.1-3, p.412-415, 1979.
95. HUNT, A.; THOMAS, D. **The pragmatic programmer: from journeyman to master**. Pearson Education, 1999. 352 p.
96. FOWLER, M. **Uml distilled: a brief guide to the standard object modeling language**. Addison-Wesley, 2004. 208 p.
97. SHALLOWAY, A.; TROTT, J. R. **Design patterns explained: a new perspective on object-oriented design**. 2 ed. Pearson Education, 2004.

ANEXO A - PROGRAMAS DE MEDIDAS E CONTROLE DE EXPERIMENTOS

Este anexo descreve sucintamente os novos programas de controle, de medidas e de automação de experimentos, que foram desenvolvidos durante o trabalho para algumas das montagens experimentais do GPO-IFGW-UNICAMP e LAS-INPE. Também são comentados os paradigmas recentes e as melhores práticas de programação, nas quais foi baseada a arquitetura dos programas.

O objetivo deste Anexo é fornecer uma visão de alto nível da suíte de programas, e mostrar algumas informações básicas sobre os programas que a constituem. Estas informações são indispensáveis para quem for continuar modificando e incrementando a suíte de programas. Informações de mais baixo nível, que poderiam ser consultadas para simplesmente operar os programas (uma espécie de *Manual de usuário*) estão contidas no material multimídia de suporte que acompanha os programas e que ficou disponível no GPO-UNICAMP e LAS-INPE.

A.1 Experimentos e sistemas de medidas

A física experimental consiste, essencialmente, na observação de fenômenos naturais sob condições controladas. Na óptica, por exemplo, os parâmetros do ambiente a serem controlados podem ser a temperatura da amostra, o campo magnético aplicado, a polarização da luz do feixe incidente ou detectado, etc.; enquanto os parâmetros observados do sistema podem ser a PL, a luz transmitida, ou a luz Raman espalhada, entre outros.

De forma geral, os sistemas de medidas e controle são constituídos por equipamentos que modificam valores de magnitudes físicas (atuadores), outros que medem magnitudes físicas (sensores) e por um centro de controle (ou cérebro) que executa a sequência de operações que definem o experimento, controla o ambiente do “objeto em estudo” e armazena os dados adquiridos durante o experimento (Figura A.1).

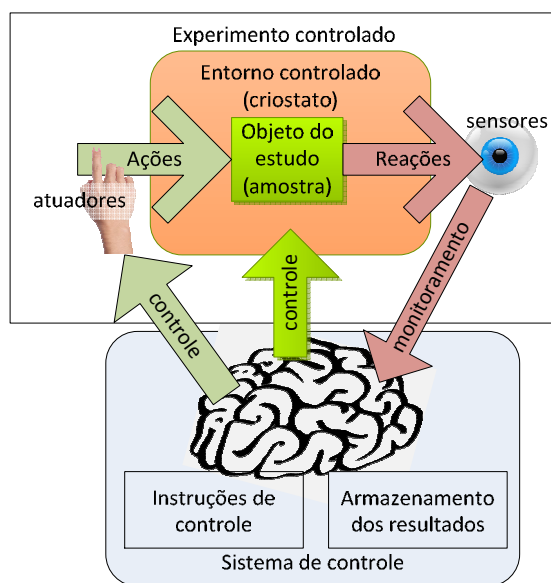


Figura A.1 - Representação esquemática de um experimento físico, como os de medidas de PL ou espalhamento Raman, por exemplo.

A.2 Montagens clássicas de controle e medidas

A ampla difusão dos computadores pessoais (PCs), que começou na década dos 80, revolucionou muitas áreas do dia a dia nas universidades e nas nossas vidas, entre elas a física experimental. Quase todos os equipamentos fabricados a partir desta época têm interfaces que permitem a sua conexão a computadores, entretanto os mais antigos, geralmente, foram adaptados para também serem controlados por meio de PCs. Desde então, os sistemas de medidas e controle utilizados na física experimental, e na óptica, em particular, têm a configuração geral mostrada na Figura A.2. Essencialmente, todos os equipamentos que constituem a montagem e que precisam ser controlados (ou monitorados) são conectados a um único computador que executa um programa de controle e armazenamento de dados. Montagens experimentais deste tipo serão chamadas daqui em diante de montagens clássicas.

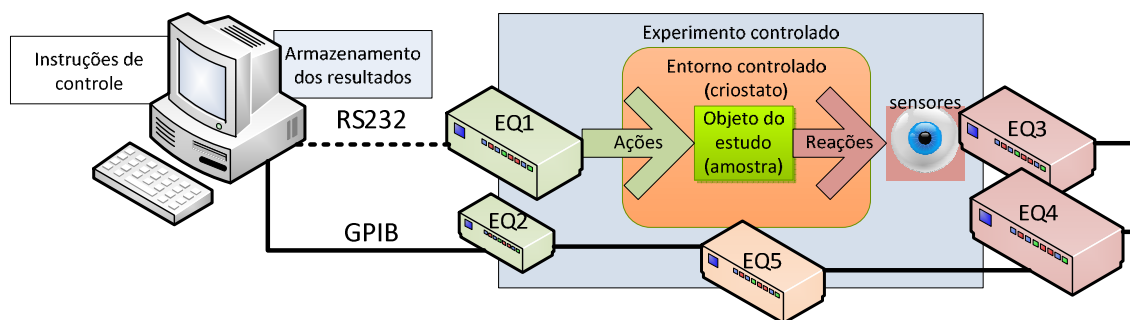


Figura A.2 - Diagrama de uma montagem clássica de medidas e controle. Todos os equipamentos (EQ) são conectados a um único computador.

A ampla utilização de PCs e o surgimento das montagens clássicas foram um passo de avanço na física e deram um grande impulso à área experimental. Entre outras vantagens, com a automação de medidas, é possível coletar e processar uma grande quantidade de dados, que de forma manual seria impossível. Entretanto, as limitações da abordagem clássica na automação de experimentos são evidentes já há algum tempo e outras formas mais poderosas de organizar e controlar instalações experimentais podem ser implementadas, seguindo os paradigmas e melhores práticas de desenvolvimento de sistemas que têm sido criados pelas engenharias de sistema e software nas últimas décadas.

Algumas das limitações das montagens clássicas de controle de equipamentos são:

- a) O número de equipamentos que podem ser conectados diretamente a um único computador é limitado. Por exemplo, habitualmente, só há espaço para uma conexão de porta paralela (LPT) e duas seriais (RS232) por computador, mas existem as placas extras como GPIB colocadas para controle de mais equipamentos.
- b) A distância máxima entre equipamentos é limitada pela necessidade de conectar todos ao mesmo computador. A interfase GPIB, por exemplo, permite distâncias relativamente grandes, mas torna se difícil manobrar o cabo utilizado, podendo perder o contato nas conexões se não for tratado com cuidado.
- c) A capacidade de processamento necessária para controlar um sistema complexo pode ser maior do que a capacidade de um único computador,

principalmente quando equipamentos antigos são utilizados, onde os sinais de temporização precisam ser gerados pelo processador central do PC (espectrômetros antigos conectados na porta paralela, por exemplo).

- d) Como regra geral, os programas de controle utilizados nas instalações clássicas não são facilmente adaptados ou reutilizados, pois foram feitos seguindo paradigmas de programação simples e antigos, como a programação procedural.

Em resumo, uma atualização dos sistemas de controle de experimentos, que incremente o número de equipamentos que podem ser utilizados numa montagem, que facilite a integração deles e que promova a reutilização de código é mais do que conveniente: é indispensável para continuar aumentando a eficiência e a capacidades das instalações experimentais utilizadas em nossas pesquisas. Como já acontece em outras áreas, na física experimental, ter o software adequado é tão importante quanto dispor dos componentes de *hardware* necessários.

A.3 Sistemas modulares e distribuídos de controle e medidas

Esta seção descreve as ideias básicas por trás do novo sistema de controle, medidas e automação desenvolvido durante o trabalho de doutorado, nas instalações do GPO-IFGW-UNICAMP e TECMAT-LAS-INPE.

A.3.1 Modularidade e ortogonalidade

Dois conceitos básicos em programação e engenharia de software são a *modularidade* e a *ortogonalidade*, os quais serão comentados a seguir.

A forma mais eficiente e recomendável de estruturar um programa na maioria das situações, é basear eles em módulos “ortogonais” (independentes) entre si, cada um com funções e interfaces bem definidas (ou seja, utilizar uma arquitetura modular). Os módulos de software, em igualdade com os módulos físicos, devem ser unidades com funções bem definidas e que “encapsulem” a complexidade real da função que eles cumprem, expondo unicamente uma interface pela qual enviam e recebem as informações necessárias para desempenhar tal função. Um módulo de software, por exemplo, pode se encarregar de controlar o campo magnético (B) de uma bobina. Esse

módulo, cuja função é colocar e devolver o valor de B, precisa receber somente o *set point* de campo e devolver o valor real atingido quando chegar nele (na sua interface de software, ele é capaz de receber um único tipo de comando e enviar a resposta). Para os outros módulos que interagem com o de campo, isso é tudo o que interessa. Os detalhes de controle do magneto ficam dessa forma encapsulados dentro do módulo correspondente, que pode ser utilizado por módulos de mais alto nível como aqueles que executam funções mais complexas, por exemplo, controlar uma varredura de campo durante um experimento.

Por outro lado, a ortogonalidade entre módulos significa que cada um deve somente conhecer os detalhes indispensáveis da operação dos outros módulos. Por exemplo, um módulo de controle de temperatura não precisa saber os detalhes do controle da fonte de campo magnético, a qual é controlada diretamente por outro módulo. Desta forma eles são independentes (ortogonais) e cada um pode ser modificado sem que os módulos restantes precisem ser atualizados (em geral).

Quando se tem diversos módulos, cada um com uma função bem definida e interfaces mínimas, torna-se fácil integrá-los para conseguir executar funções de nível superior, sem que o sistema fique complexo ou emaranhado de mais, pois a complexidade real do sistema fica na maior parte oculta no interior dos módulos. Isso é desejável, pois o verdadeiro problema com o qual os programadores devem se preocupar é a complexidade crescente dos programas (e a consequente perda da visão de alto nível do sistema). A Figura A.3 mostra um sistema com dois módulos de igual nível, cada um controlando um instrumento, enquanto um terceiro módulo de nível superior interage com eles para executar funções de nível superior (por exemplo, varrer a magnitude controlada por EQ1 enquanto é registrada a magnitude medida por EQ2).

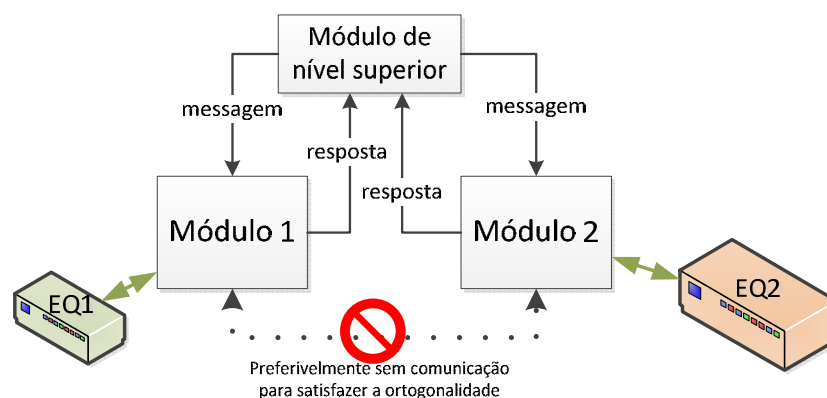


Figura A.3 - Esquema hierárquico de módulos de software. São mostrados dois módulos de igual nível e um módulo de nível superior que interage com os dois. Cada módulo se comunica e controla um (EQ).

Outra vantagem da arquitetura modular é que módulos com interfaces iguais podem ser trocados entre si sem alterar o resto do sistema. Por exemplo, se os módulos de controle de diferentes espectrômetros recebem os mesmos comandos e enviam as mesmas respostas, eles podem ser indistintamente utilizados em sistemas de aquisição de espectros, sem que as outras partes do sistema tenham que ser modificadas ou sequer notificadas da mudança, como será mostrado adiante.

Mais informações sobre os conceitos gerais comentados aqui e outros, que são úteis a toda pessoa que programe, podem ser encontrados em [95].

A.3.2 Sistemas distribuídos

Por diversos motivos, pode ser conveniente ter mais do que um cérebro (computador) formando parte de uma malha de controle (no nosso caso, de controle de uma instalação de medidas). Tais sistemas se chamam de distribuídos, pois o controle fica distribuído entre vários centros de controle local e às vezes, um principal. Adicionalmente, os equipamentos que formam uma montagem poderão também estar distribuídos espacialmente numa área relativamente grande. Algumas vantagens de utilizar sistemas distribuídos são: diminuição da carga de processamento nos computadores individuais; eliminação da limitação do número de equipamentos que podem formar parte de uma montagem de medidas; facilidade em separar os conceitos e criar módulos com funções bem definidas e finalmente, possibilidade de controlar instalações que ocupam áreas grandes demais para se conectar todos os equipamentos num mesmo computador. Um

típico sistema distribuído de medidas, como os utilizados neste trabalho, tem a forma mostrada na Figura A.4.

O sistema possui diversos computadores com funções diferente, conectados através de uma rede local. Na figura, por exemplo, o computador 1 controla uma magnitude física utilizando o equipamento 1(λ - *comprimento da onda*), o 2 mede uma magnitude física usando outro equipamento (I - *Intensidade*) e se comunica com o 1 para varrer λ e adquirir um espectro de I vs λ (espectro de PL). O computador 3, por sua vez, controla um parâmetro do sistema estudado (B-*Campo magnético*) e o computador 4 é o centro de controle de nível superior, que neste caso controla uma sequência de medidas de PL, cada uma adquirida para um campo magnético diferente. Para isso, ele se comunica alternadamente com o computador 3 para solicitar que o campo seja mudado e com o 2 para solicitar que um espectro seja capturado. Finalmente, o computador 5, conectado na mesma rede, pode ser utilizado para monitorar e controlar, remotamente, qualquer um dos restantes. Este tipo de controle remoto básico, onde simplesmente a tela do computador remoto é mostrada no computador local e as entradas do usuário são transmitidas de volta, pode ser feito através de protocolos de acesso remoto amplamente estabelecidos e utilizados, como o RDP (Windows) ou o VNC (Windows e Linux). Mais informações podem ser encontradas na internet ou na documentação dos sistemas operacionais correspondentes.

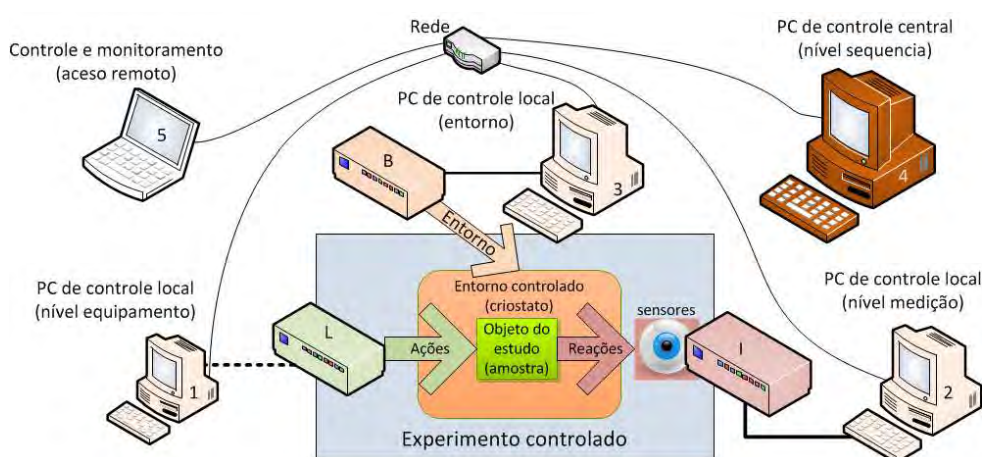


Figura A.4 – Esquema de um sistema distribuído de medidas e controle de uma instalação experimental, semelhante ao utilizado neste trabalho.

Voltando a pensar em termos de módulos. As fronteiras de módulos de hardware e software não precisam ser necessariamente as mesmas. No caso da Figura A.4, por exemplo, o (computador 1 + instrumento L) funcionam como um módulo de controle de λ com o qual é possível se comunicar fisicamente pela rede e, logicamente, através da troca de mensagens simples indicando a posição desejada em λ . O módulo responde, quando chega na posição final, com o valor da nova posição de λ . O conjunto (computador 2 + instrumento I + o módulo anterior), pela sua vez, funciona, sob o ponto de vista do centro de controle superior (computador 4), como um módulo de aquisição de espectros, que só precisa de um comando de “adquirir” para executar a sua função. Os computadores e equipamentos podem estar distantes uns dos outros sem, no entanto, tornar a operação do sistema mais complexa. Num sistema distribuído desse tipo, em resumo, os sinais ópticos podem ser simplesmente transmitidos por fibras ópticas e os sinais de controle através da rede.

O exemplo acima permite apreciar as vantagens de utilizar sistemas distribuídos de controle e de aplicar na prática os conceitos de modularidade e ortogonalidade, por exemplo, em instalações de medidas como as utilizadas neste trabalho (Anexo B).

A.4 Novo sistema de controle, medidas e automação no

GPO-IFGW-UNICAMP

Na seção anterior foram mostrados os principais conceitos por trás dos novos programas desenvolvidos para este trabalho, e alguns exemplos gerais. Nesta próxima seção serão mostradas as principais características dos novos programas de controle desenvolvidos.

A.4.1 Decisões básicas sobre a nova arquitetura

Para decidir a arquitetura e as ferramentas a serem utilizadas no novo sistema de controle, medidas e automação nas instalações do GPO-UNICAMP, as seguintes características do panorama atual nos típicos laboratórios de física foram levadas em consideração:

- a) As montagens experimentais utilizadas modernamente são formadas por equipamentos novos e antigos misturados, de diversos fabricantes e com

diferentes tipos de conexões de hardware (RS232, USB, GPIB, etc.). Os equipamentos que constituem uma montagem estão às vezes espalhados por vários laboratórios contíguos e os sinais ópticos, por exemplo, são levados de um para o outro utilizando fibras ópticas.

- b) Praticamente em todos os laboratórios de pesquisa existem computadores antigos, ainda funcionando, que não são mais usados regularmente, podendo ser utilizados nas instalações de medidas quando necessário e com mais do que um computador por instalação.
- c) Todos os computadores têm placas de rede Ethernet (utiliza cabos), ou Wi-fi (sem fio). Criar uma rede local torna-se barato e eficiente para conectar estes diversos computadores, estejam eles próximos ou espalhados numa área relativamente grande (em vários cômodos adjacentes, por exemplo).
- d) *National Instruments LabView* (www.ni.com/labview) é considerado como padrão de automação e controle nos laboratórios de física e os fabricantes de instrumentos normalmente fornecem drivers para LabView.

Levando em conta as informações acima, foi decidido:

- a) Programar o novo sistema de automação utilizando LabView. O grupo possui licença para a versão 7.1.
- b) Utilizar em cada montagem tantos computadores quanto necessário e conecta-los através de uma rede local.
- c) A arquitetura do software, de acordo com a discussão apresentada em A.3.1, é modular. Entre a modularidade e a possibilidade de comunicação entre computadores utilizando a rede local, os novos sistemas de medidas podem ser, quando necessário, sistemas distribuídos.

O conjunto (suíte) de programas criados, utilizado no controle das instalações durante este trabalho ficou disponível para presentes e futuros usuários.

A.4.2 Módulos de baixo nível e medidas ópticas simples

Alguns dos módulos de software (vi de LabView), de nível mais baixo, que se comunicam diretamente com equipamentos e que podem ser utilizados por módulos de mais alto nível são:

a) Módulos que controlam parâmetros:

1. Controle de campo magnético
2. Controle de monocromadores. Podem comandar o monocromador a ir para um comprimento de onda (λ) específico e também mudar a configuração deles (trocar de grade de difração, por exemplo). Há diversos módulos semelhantes, cada um para um monocromador diferente, mas que têm a mesma interface de software e podem ser utilizados por módulos de mais alto nível sem que o módulo de alto nível tenha que se preocupar qual deles em particular está sendo utilizado.

b) Módulo de leitura de intensidade. Este módulo utiliza um dentre diversos equipamentos, como eletrômetros, multímetros ou amplificadores LockIN, para medir a intensidade de sinais de voltagem ou corrente que vêm dos detectores de radiação (fotomultiplicadoras ou detectores de estado sólido). Quando necessário podem ser adquiridas duas intensidades, por exemplo, para normalizar os espectros dividindo a adquirida pela intensidade do sinal de excitação.

Os módulos de software que se encarregam do controle dos monocromadores, na verdade possuem dois tipos de interfaces de comunicação entre módulos. A interface mais completa utiliza um dos mecanismos de comunicação entre processos de LabView (notificações), e a mais simples utiliza o protocolo de rede TCP/IP. Cada interface tem as suas vantagens e desvantagens. A interface dos módulos de controle dos monocromadores implementada usando notificações de LabView é capaz de executar os seguintes comandos e enviar as seguintes respostas.

- *Ir ao inicio da varredura.* Efeito: leva o monocromador a posição mínima ou máxima de λ , dependendo do sentido da varredura. Quando o monocromador chega à nova posição responde com *valor atingido* e o novo valor. Esse novo valor de λ , que é a posição atual, é utilizado como o valor X do próximo ponto nas medidas.
- *Ir a próximo valor.* Efeito: vai ao próximo valor de λ na varredura, definido pelo valor atual mais o passo. A resposta é a mesma do que no caso

anterior. Adicionalmente quando a varredura chega ao fim (quando o novo valor é igual ou maior do que o limite definido para a varredura) o módulo responde com *Fim de varredura atingido*. Dessa forma o modulo de controle da medida sabe que a medida chegou ao fim.

O modulo de medida da intensidade, pela sua vez, recebe o comando “*Medir intensidade*” e responde com o valor medido da intensidade. Esse valor é o Y do próximo ponto no espectro.

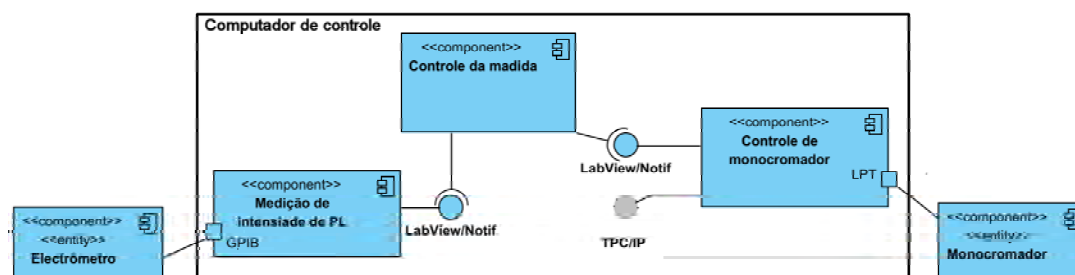


Figura A.5 -Diagrama UML de componentes, mostrando os módulos que participam de uma medida de PL. As interfaces e portas de hardware dos módulos são mostradas. Observe-se que o módulo de controle de lambda tem duas interfaces e todos eles estão rodando no mesmo computador.

Um módulo de mais alto nível (módulo de medida) pode utilizar os módulos básicos para realizar umas medidas. Por exemplo, para medir PL em uma das instalações mostrada na Figura B., o modulo (programa) de medidas pode utilizar como sub módulos o de controle de lambda e o de leitura de intensidade.

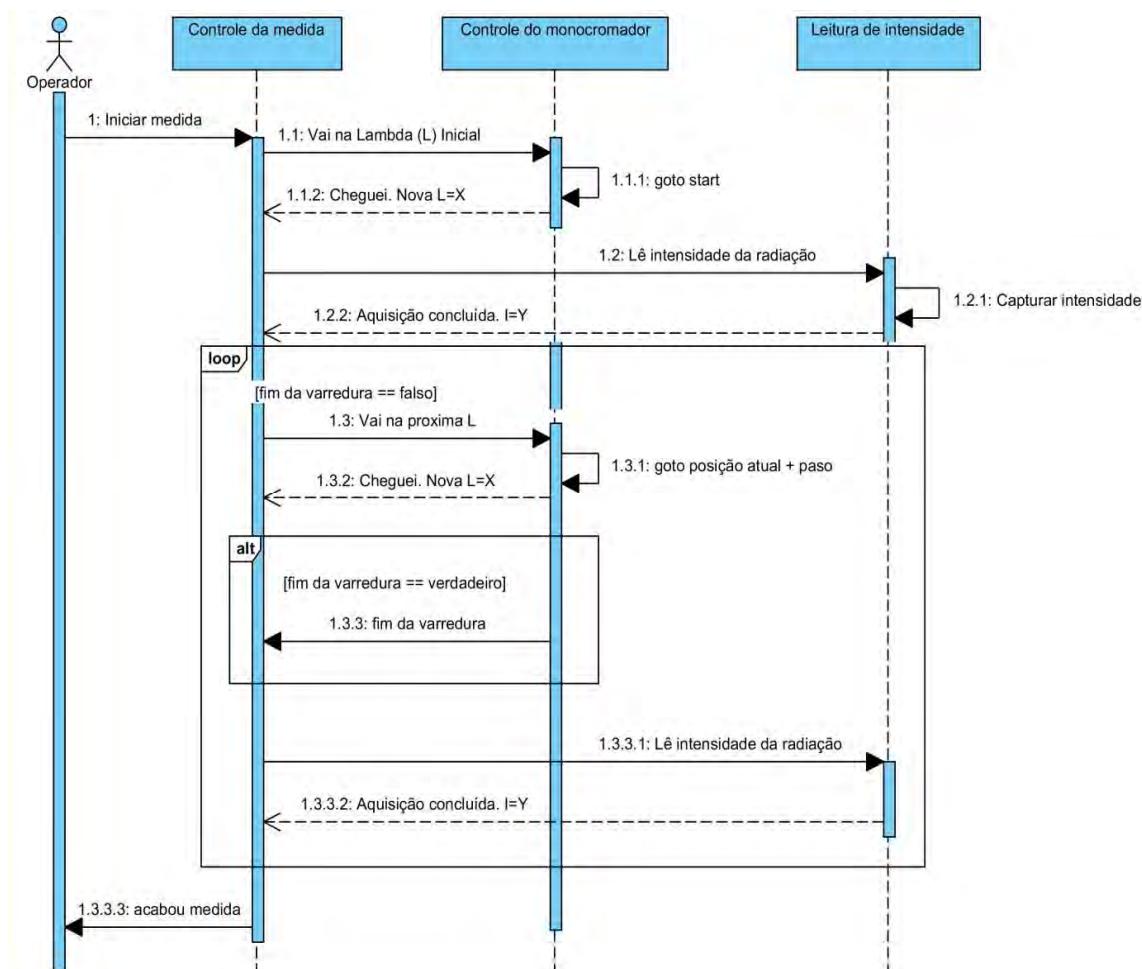


Figura A.6 - Diagrama UML de sequência, que detalha a interação entre e os diversos módulos que constituem o programa de medidas de PL.

A Figura A.5 mostra um diagrama UML (*linguagem unificada de modelagem*) de componentes que detalha a arquitetura modular do programa de medidas de PL. São mostradas as interfaces de comunicação dos módulos e as suas conexões de hardware com equipamentos físicos. A Figura A.6 mostra o diagrama UML de sequência, que detalha a troca de mensagens entre tais módulos durante uma medida. O usuário do sistema é mostrado também como um ator na figura. Mais informações sobre a *linguagem unificada de modelagem UML*, podem ser encontrados em [96].

Na Figura A.7, por sua vez, pode ser visto o painel frontal do programa real feito em *LabView*. Os painéis dos sub módulos são integrados na interface do programa principal onde aparece: o de controle de lambda à esquerda e o de medidas da intensidade de PL, à direita. A interação entre o módulo principal de controle e os sub módulos é feita

nessa configuração através dos recursos de troca de mensagens entre processos internos do *LabView* (notificações). Entretanto, os sub módulos de controle dos espectrômetros também podem ser acessados através de mensagens TCP/IP (protocolo de comunicação em rede). O programa completo de captura de espectros também pode ser “fechado numa caixa preta” e considerado como um módulo de captura de espectros de PL, que pode ser comandado através de mensagens TCP/IP. O painel de configuração do acesso remoto do programa pode ser visto na Figura A.7 abaixo à esquerda. O programa, na versão atual, suporta 7 tipos diferentes de monocromadores e 6 tipos de instrumentos de medidas de intensidade.

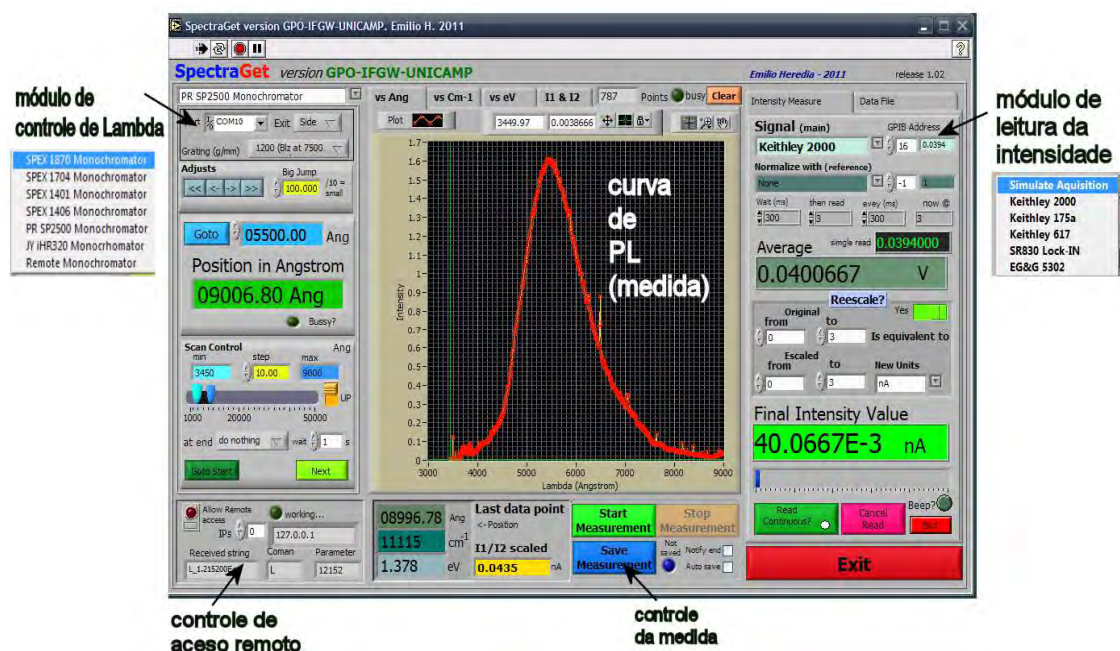


Figura A.7 - Programa para medir PL nas instalações do GPO-UNICAMP. O programa utiliza dois sub módulos cujos painéis aparecem à esquerda (de controle de lambda) e a direita (a de medidas da intensidade). O programa também pode ser utilizado como módulo de captura de espectros, por um módulo de ordem superior (através do aceso remoto).

Uma das vantagens de utilizar o protocolo TCP/IP é que ele permite comunicar com módulos rodando no mesmo computador, mesmo quando não existe rede real, pois o subsistema de rede sempre está ativo no Windows, e o computador local sempre têm associado o endereço IP 127.0.0.1 e o nome de estação de trabalho *localhost*.

A.4.3 Operação distribuída dos novos programas

Agora vamos ver como utilizar a interface TPC/IP dos módulos de controle dos monocromadores para executá-los num computador diferente do que aquele que roda o programa principal de aquisição de espectros de PL. Desta forma obtém-se um sistema distribuído de medidas e controle, no qual o sistema “*computador secundário + monocromador*” vira um novo instrumento com interface de rede.

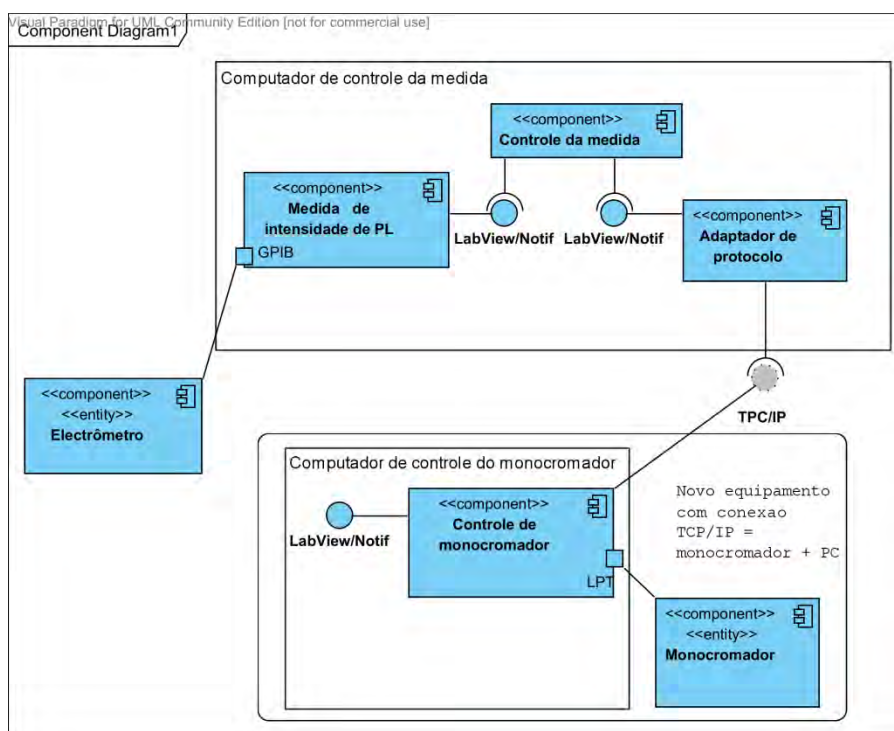


Figura A.8 - Diagrama UML de componentes, mostrando os módulos na configuração distribuída. O módulo de controle do monocromador neste caso está rodando num segundo computador e é comandado através da rede. A conexão com ele é feita pelo adaptador de protocolo.

A interface TCP/IP dos módulos de controle dos monocromadores aceita um único comando “*ir a nova posição = posição*” e responde com “*nova posição = posição atingida*”. Entretanto, a interface que o programa de controle das medidas de PL espera encontrar num módulo de controle de monocromador é mais complexa e utiliza outro protocolo (*LabView/Signals*, ver seção A.4.2). A solução é criar um **adaptador de protocolo** que, por um lado se comunica com o módulo de controle de medida da forma que ele espera e, por outro lado, controla o módulo remoto através da rede (TCP/IP),

utilizando unicamente comandos de “*ir a nova posição*”. Obviamente, o adaptador precisa de uma lógica de controle relativamente complexa, mas ela é bem semelhante a aquela utilizada nas conexões locais com os monocromadores e é facilmente adaptada para operar através da rede. O diagrama UML de componentes do sistema distribuído, quando é utilizado um adaptador de protocolo desse tipo, pode ser visto na Figura A.8.

Na hora de operar o programa, a mudança é praticamente impercebível, é necessário apenas selecionar na lista dos monocromadores, que o programa de medidas de PL fornece a opção “monocromador remoto” (Figura A.7) e colocar o endereço IP do computador, onde o módulo de controle local do monocromador a utilizar está sendo executado com o controle de acesso remoto ativado. O diagrama mostrado na Figura A.4 utiliza um esquema de controle distribuído como o descrito aqui. O computador de controle local nessa figura (monocromador remoto) é o de número 1, enquanto o de controle da medida é o de número 2.

A.4.4 Automação de sequências complexa de medição

Durante as caracterizações ópticas das amostras é comum investigar a dependência de uma medida (PL, por exemplo) com um parâmetro do entorno do sistema (campo magnético aplicado, por exemplo). Nesses casos, o parâmetro de interesse é modificado ponto a ponto no intervalo adequado e em cada valor diferente do parâmetro é feita uma medida completa do espectro. No exemplo acima, será obtida uma sequência de espectros de PL capturados para valores diferentes do campo magnético aplicado. Utilizando os programas de controle e aquisição mostrados nas seções anteriores, é possível implementar de forma simples e eficiente um sistema que permita a automação de tais sequências de medidas.

O módulo de controle de sequências (de nível superior ao de controle de medida), simplesmente, precisa ter uma lista de valores do parâmetro externo a ser mudado e, alternadamente, utilizar o módulo de controle do parâmetro externo para colocar o valor desejado e depois utilizar um módulo (programa) de medidas para realizar a medida correspondente. A Figura A.9 mostra o esquema de um sistema que realiza tais sequências de medidas.

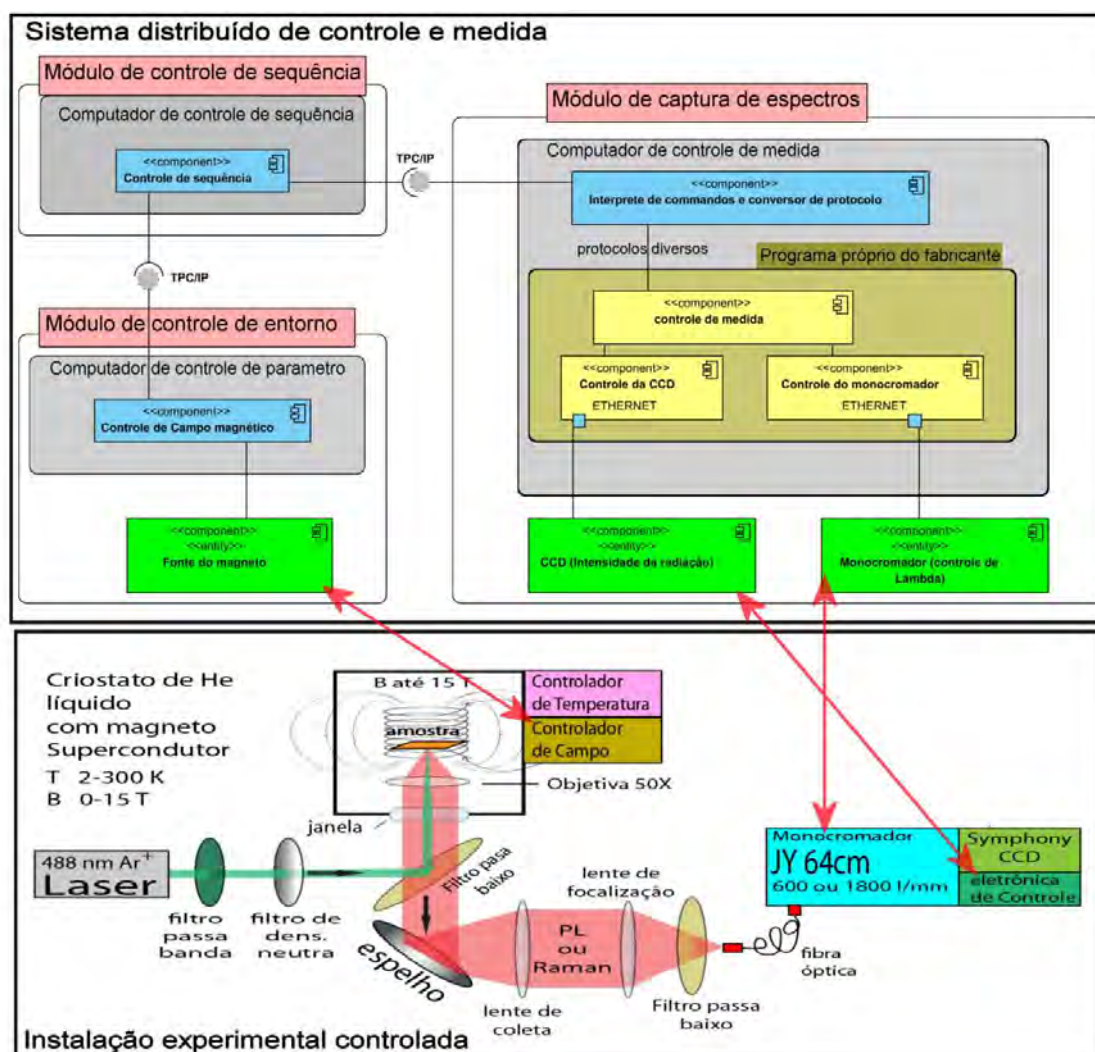


Figura A.9 - Representação esquemática de um sistema de controle de seqüências de medidas. Na parte superior está mostrado a arquitetura de software do sistema de controle e, abaixo, a arquitetura física da instalação experimental controlada. As setas mostram os instrumentos nas suas representações equivalentes. O sistema de controle utiliza 3 computadores. A arquitetura física mostrada abaixo pertence a uma instalação detalhada no Anexo B.

O sistema mostrado na figura é distribuído e utiliza o protocolo TCP/IP para comunicar os diferentes módulos. Os módulos podem rodar no mesmo computador ou não. No sistema da figura são utilizados três computadores. No esquema também é mostrado o sistema físico sendo controlado, que corresponde a uma das instalações de medida detalhadas no Anexo B. As setas indicam os componentes equivalentes nas duas representações. O esquema da instalação experimental mais a rede de computadores de

controle são semelhantes ao da Figura 5.4, sendo que neste caso se utiliza um computador a mais para o controle de medida.

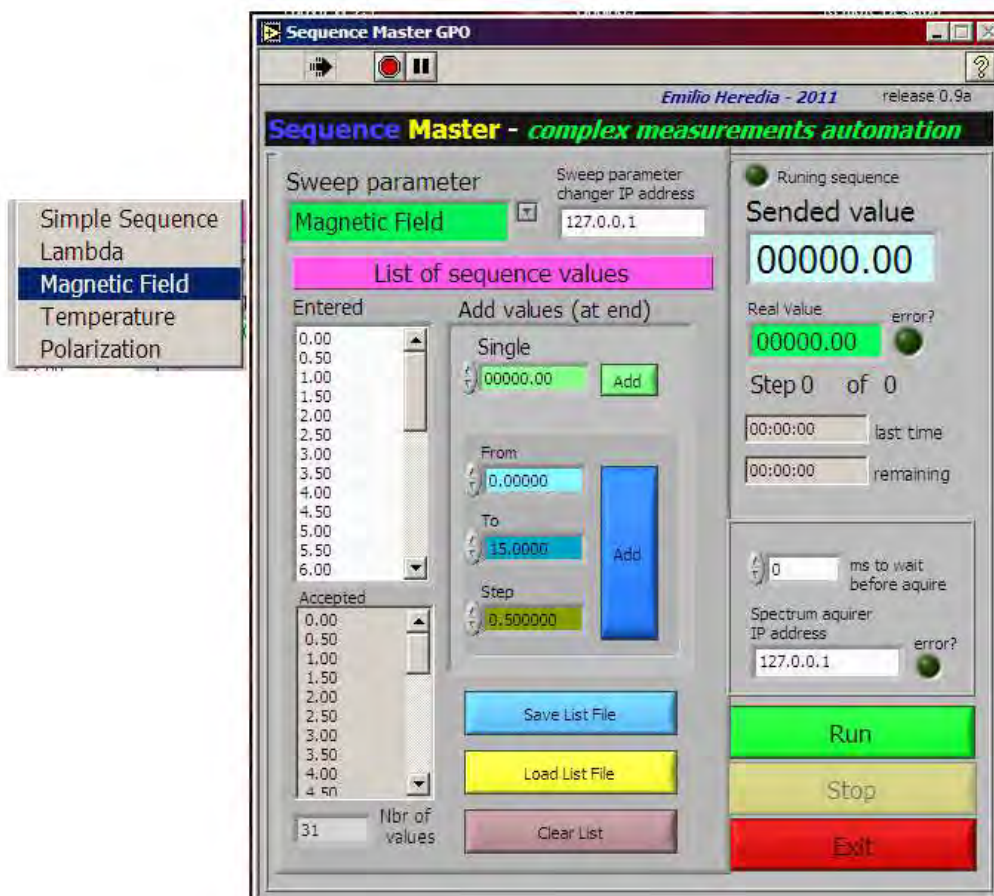


Figura A.10 – Interface de usuário do programa de controle de sequências de medidas. Como discutido na seção A.3.1, os módulos devem ser tão independentes quanto possível e ter funções bem definidas. O módulo de controle de sequência, por exemplo, só precisa saber o endereço IP do computador que vai realizar uma medida, sem conhecer mais nenhum detalhe sobre a medida em questão. Adicionalmente, o módulo de controle de sequência precisa saber o endereço IP do computador onde está o módulo de controle do parâmetro externo, ou seja qual o parâmetro que vai ser mudado durante a sequência e os valores que vão ser utilizados. A Figura A.10 mostra a interface de usuário do programa (módulo) de controle de sequências.

Pode ser visto na Figura 5.10 que o parâmetro a ser controlado no caso mostrado é o campo magnético. É visível também uma parte da lista de valores que vão ser utilizados

na sequência de medidas (valores em tesla de 0 a 10, espaçados de 0.5). O parâmetro a ser utilizado na sequência (a lista a esquerda na figura mostra algumas das possibilidades) define o comando a ser enviado pelo módulo de controle aos dos sub módulos (de controle de parâmetro, externo e de medida). No caso do campo magnético, o comando é do tipo “B_0.5000”. Quando o módulo de controle de campo recebe o comando, leva o campo ao valor solicitado e retorna-o ao controle. A seguir, o módulo de sequência envia o mesmo comando ao programa de medidas. O programa de medidas, que deve ser previamente configurado, realiza uma medida quando recebe o comando e salva o resultado colocando a informação relevante (como o valor de campo magnético) no arquivo da medida. Nomes dos arquivos de uma sequência típica de medidas são mostrados abaixo:

Spl-9010_Lsr-488_Pwr-8.2 mW_Tem-5.0 K_**B-0.00 T**_Ran...+ detalhes da medida.PL

Spl-9010_Lsr-488_Pwr-8.2 mW_Tem-5.0 K_**B-0.10 T**_Ran...

Spl-9010_Lsr-488_Pwr-8.2 mW_Tem-5.0 K_**B-0.20 T**_Ran...

Spl-9010_Lsr-488_Pwr-8.2 mW_Tem-5.0 K_**B-0.30 T**_Ran...

Spl-9010_Lsr-488_Pwr-8.2 mW_Tem-5.0 K_**B-0.40 T**_Ran...

Neste caso, uma sequência de arquivos de PL em função do campo magnético externo aplicado.

O módulo de controle de campo magnético em particular, é um programa de LabView fornecido pelo fabricante do equipamento e que nós adaptamos para receber comandos TCP/IP de controle. Outros módulos que podem ser utilizados como módulos de controle são os dos monocromadores ou, em geral qualquer módulo de controle de parâmetro. O módulo de medida, por sua vez, pode ser um dos programas de medida desenvolvidos em LabView para este trabalho (como o mostrado na Figura A.7) ou qualquer outro programa, mesmo que não seja diretamente controlável pelo LabView. Nesse caso, basta utilizar um “programa interprete de comandos e conversor de protocolo” (uma espécie de adaptador geral de software), como é mostrado na Figura A.9. Detalhes sobre tais “adaptadores de protocolo” vão ser mostrados na seção A.5.5. Eles são baseados no padrão de desenho de software chamado de adaptador,

encapsulador ou tradutor [97]. A seção a seguir lista os programas mais importantes dentre os desenvolvidos para este trabalho.

A.5 Listagem de alguns dos programas

Esta seção enumera alguns dos programas desenvolvidos durante a execução deste projeto de doutorado para o controle de instalações de medida no GPO-IFGW-UNICAMP e no LAS-INPE (e indica algumas informações importantes sobre eles). Os programas foram feitos em *National Instrument LabView* versão 7.1. Em alguns contextos, os programas (vi de *LabView*) vão ser chamados alternativamente de módulos, pois eles são módulos de software, se vistos desde o ponto de vista funcional.

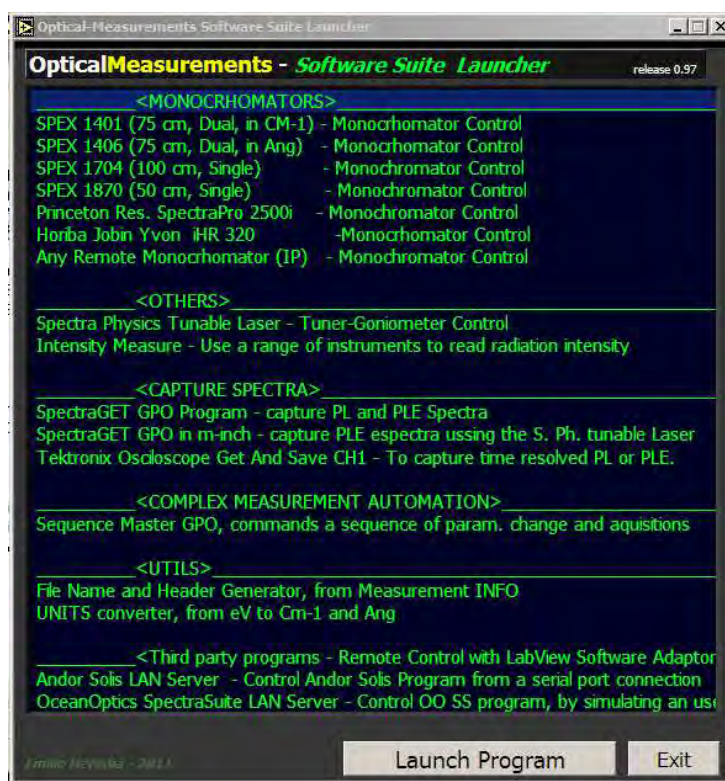


Figura A.11 - Programa principal da suíte de programa criados para este trabalho. O programa lista e permite carregar aos outros programas de forma fácil.

A Figura A.11 mostra o programa principal da suíte de programas. O programa principal lista e permite carregar com facilidade os mais importantes dentre os programas de medidas e controle, e alguns utilitários. O conjunto de programas inclui outros módulos e programas que não foram colocados no carregador da suíte (como os

de controle de campo magnético), mas que podem ser carregados individualmente quando necessários. A lista completa é mostrada no material multimídia de suporte.

A seguir são comentadas as funções dos programas listados na figura Figura A.11.

A.5.1 Módulos de mais baixo nível

No topo da lista aparecem os módulos de controle dos monocromadores. Eles são utilizados pelos programas de medidas, por exemplo, de PL (ver Figura A.7), ou podem ser acessados utilizando o protocolo TCP/IP como módulos individuais de controle de parâmetros (por exemplo, da lambda de excitação numa medida de *PL de excitação PLE*).

A seguir aparece o módulo de controle de um Laser sintonizável (da *Spectra Physics*) e o módulo de medir intensidades da radiação que é utilizado pelos programas de medidas (ver Figura A.7).

A.5.2 Programas de medidas

Na seção *Capture Spectra* são listados inicialmente dos programas semelhantes feitos em *LabView*, o da Figura A.7, e outro que mede PLE utilizando o Laser sintonizável da *Spectra Physics*. O terceiro programa nesta seção permite adquirir sinais temporais utilizando um osciloscópio da *Tektronix*. Os sinais podem ser, por exemplo, de PL-RT.*

A.5.3 Controle de sequências de medição

O programa de controle de sequências foi discutido na seção A.4.4, e a sua interface mostrada na Figura A.10. O tipo de sequências que o programa é capaz de comandar pode ser incrementado no futuro, e se necessário, ele pode também ser ampliado para comandar sequências duplas, nas quais são varridos espaços de dois parâmetros (B e T, por exemplo, ou X e Y num posicionador) em lugar de um único parâmetro.

*Os programas de PLE que utiliza o laser sintonizável e o de PL-RT que utiliza o osciloscópio finalmente não foram utilizados neste trabalho, mas funcionam e ficaram disponíveis no GPO-UNICAMP.

A.5.4 Utilitários

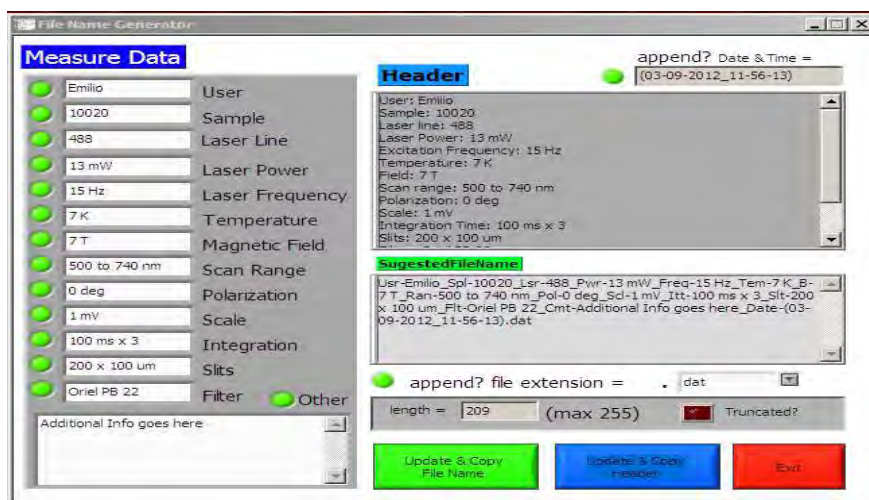


Figura A.12 - Programa para gerar nomes de arquivos a partir da informação das condições da medida.

É uma prática aconselhável criar programas que facilitem as operações que são realizadas com frequência, como converter unidades ou gerar nomes de arquivos com informações sobre as medidas. Os dois pequenos utilitários listados nessa seção fazem isso. O programa para gerar nomes de arquivos é especialmente útil quando se usam programas de medidas que não permitem incorporar os detalhes de uma medida (meta data) no arquivo com os dados (data). Ele é mostrado na Figura A.12. As informações da medida são utilizadas para gerar um nome de arquivo com elas, dessa forma data e meta data sempre estão juntas, mais uma prática recomendável.

A.5.5 Programas interpretes de comandos e conversores de protocolo

Finalmente são listados dois programas que servem de intermediários na comunicação entre o módulo de controle de sequências de medição feito em *LabView* e programas fechados fornecidos por fabricantes de equipamentos (por exemplo, o *Solis* da *Andor*). A relação de um de tais “adaptadores” com outros módulos pode ser visto no diagrama de componentes na Figura A.9.

Como comentado na seção A.4.4, o módulo de controle de sequências de medidas (Figura A.10) envia para o programa de captura de espectros (programa de medidas) um comando simples do tipo “B_0.500”. O programa de medidas deve ao receber este

comando realizar uma nova medida e guarda-a em disco, associando-a de alguma forma com o valor do parâmetro externo que foi passado no comando (no exemplo acima, um campo magnético de 0.5 T). A forma habitual de fazer isso é colocar o parâmetro, junto com outros, no nome do arquivo da medida (ex. *Spl-9010_Lsr-488_Pw-8.2mW_Tem-5.0K_B-0.500 T.PL*). Tudo isso (capturar após receber o comando remoto e salvar um arquivo com o nome adequado) é fácil de implementar nos programas de medidas feitos em *LabView* para este projeto (ex. o programa na Figura A.7). Esses programas possuem uma aba como a mostrada no programa da Figura A.12, eles precisam então simplesmente colocar a informação recebida no comando remoto no campo correspondente, medir, e finalmente guardar o arquivo da medida. Programas de terceiros, entretanto, não respondem aos comandos remotos enviados pelo módulo de controle de sequência. A solução, como comentado, é criar uma “ponte de software” ou “adaptador” (chamado aqui de “interprete de comandos e conversor de protocolo”) que faça ao sistema “adaptador + programa de terceiro” se comportar como os nossos programas. A saber:

- a) Que responda aos comandos remotos de “capturar” onde o valor do parâmetro externo da sequência é passado também.
- b) Que utilize o valor do parâmetro remoto, e os outros da medida, para gerar um nome de arquivo com as informações relevantes (ver exemplo de nome de arquivo acima).
- c) E finalmente que realizem as medidas (aquisição) do espectro (curva em geral) e a guardem com o nome de arquivo gerado com todos os parâmetros.

As duas primeiras funções podem ser implementadas num programa feito em *LabView* que tenha os mesmos subsistemas de comunicação TCP/IP e de geração de nomes de arquivos dos programas completos de medição, tudo o que resta a esse programa, então, é fazer o programa de terceiros realizar uma medida e salva-la com o nome de arquivo gerado. Dois de tais “adaptadores” são as duas últimas entradas na lista de programas que apresenta o programa principal da suíte (Figura A.11).

A.5.6 Programa interprete e “ponte” para o Solis da Andor

O primeiro desses dois programas (adaptadores, pontes, ou conversores de protocolo e interpretes de comando) é mostrado na Figura A.13. Ele recebe os comandos enviados pelo módulo de controle de sequência (pela interface TCP/IP), gera um nome de arquivo com o parâmetro recebido no comando e as outras informações mostradas na parte esquerda da tela, e finalmente pede ao programa *Solis* da *Andor* executar uma medida e salva-la com o nome de arquivo gerado. A comunicação entre o adaptador e o *Solis* é feita utilizando comunicação serial RS232 (pode ser utilizado um cabo real conectado entre duas portas RS232, ou pode ser utilizando um adaptador virtual de software como o *Virtual Serial Port* da *Eltima Software*).

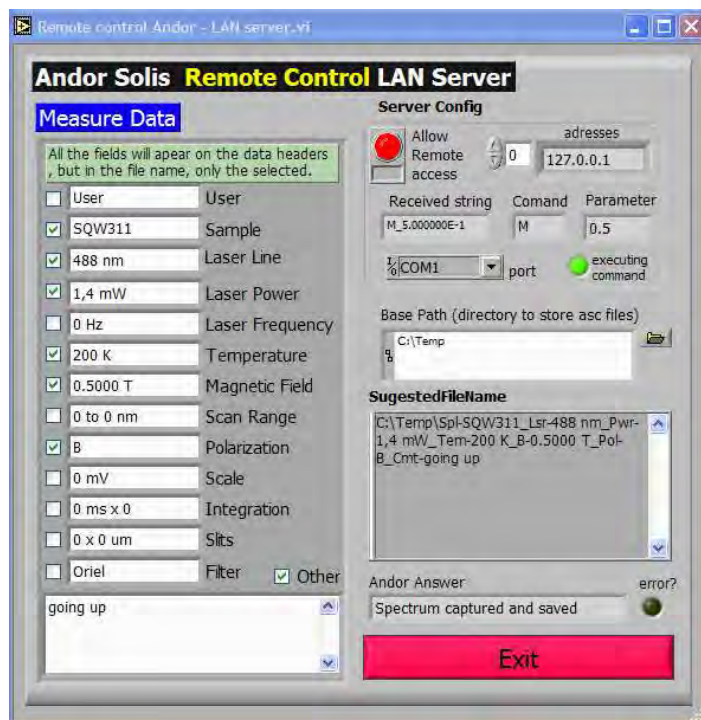


Figura A.13 - Programa adaptador de protocolo (ou “ponte”) que permite a comunicação entre o módulo de controle de sequências e (neste caso) o *Solis* da *Andor* que permite capturar espectros de PL ou Raman.

Para o *Andor* ficar aguardando o recebimento pela porta serial dos comandos enviados desde o adaptador e executar as ações necessárias, foi feito um pequeno programa na linguagem de automação própria do *Solis*. Esse programa de automação do *Solis* quando recebe pela interface serial o nome do arquivo a ser salvo, executa a medida, e salva o

resultado com o nome recebido. Depois responde “OK” para o adaptador, e o adaptador pela sua vez informa ao controle de sequência que a medida foi concluída. O controle de sequência então coloca um novo valor do parâmetro externo e envia um novo comando “medir” para o adaptador, e o processo se repete até concluir a sequência de medidas.

Pode se perceber que o sistema “adaptador + programa de terceiro” (*Solis*, neste caso) se comporta como um módulo de medida igual aos desenvolvidos em *LabView* para este trabalho. Desde o ponto de vista do controle central não interessa quem recebe os comandos para medir, em quanto o módulo tenha as interfaces corretas de software e hardware.

A.5.7 Automação de qualquer programa através da simulação de um usuário

Observe-se que a solução anterior para controlar o *Solis* depende da existência de uma linguagem de automação própria do programa de terceiros, que nem todos os programas possuem. Uma solução geral, que permite controlar qualquer programa foi a utilizada, por exemplo, para comandar os programas *LabSpec* da *Jobin Yvon* e *SpectraSuite* da *Ocean Optics*, que não possui linguagem própria de automação. A solução geral para controlar programas que não possuem linguagem própria de automação consiste, essencialmente, em reproduzir o comportamento de um usuário operando os programas, através da automação de operações de mouse e teclado. Para isso foi utilizado o programa livre *AutoIt* que fornece uma linguagem de script e automação para o *Microsoft Windows*.

Utilizando os recursos do *AutoIt* foram definidas macros de controle para os diferentes programas de terceiros. As macros recebem como parâmetros um nome de arquivo e um tempo a ser aguardado, e quando executadas, simplesmente fazem *clics* e digitam textos, reproduzindo o comportamento de um usuário real operando os programas. Por exemplo, a sequência completa de controle da medida no caso do *LabSpec* é:

- a) O módulo de controle de sequência envia um comando capturar para o adaptador.

- b) O adaptador extrai o parâmetro recebido no comando, e junto com as outras informações da medida monta o nome de arquivo a ser utilizado na próxima aquisição.
- c) O adaptador executa a macro de *AutoIt* que controla o programa de terceiros sendo utilizado, passando para ela o nome de arquivo gerado no passo anterior e o valor do tempo a ser aguardado para deixar a medida concluir.
- d) A macro de *AutoIt* ao ser executada:
 - 1. Faz *clic* acima do botão capturar no *LabSpec*. Resultado: a medida começa.
 - 2. Aguarda o tempo que recebeu com parâmetro, o qual deve ser suficiente para a medida ter concluído.
 - 3. Clica no botão salvar medida. Resultado: se abre um quadro de dialogo perguntando o nome do arquivo a salvar.
 - 4. Faz *clic* no campo “Nome de arquivo” do dialogo anterior.
 - 5. Digita o nome de arquivo que recebeu como parâmetro.
 - 6. Faz click no botão “Guardar”. Resultado: o arquivo com a nova medida é salvo como o nome de arquivo recebido do adaptador.
- e) Ao terminar a execução da macro de *AutoIt* o adaptador comunica o final da medida ao modulo de controle de sequência, dando inicio a um novo ciclo “fixar parâmetro externo, e medir”.

Com o tipo de “simulação de usuário” que o *AutoIt* fornece é possível, como demonstrado, automatizar a operação de qualquer programa de medição ou programa em geral, e desta forma encaixa-os em malhas de controle mais abrangentes como a de controle de sequências de medição utilizadas neste trabalho.

A.6 Comentários finais do anexo

Os novos programas de controle, medidas e automação descritos neste capítulo foram utilizados total ou parcialmente durante o projeto de doutorado para controlar quase todas as instalações de caracterização óptica utilizadas. Os programas estão disponíveis para serem utilizados nas instalações do GPO-IFGW-UNICAMP e LAS-INPE. No futuro, eles podem ser modificados e/ou adaptados para desempenharem novas funções

quando necessário. Desta forma, esperamos que constituam a base de uma suíte de automação, controle e medidas que evolua com as necessidades dos laboratórios e se mantenha útil e relevante. Explicações detalhadas sobre a operação e funções dos programas podem ser encontradas no material multimídia de suporte que acompanha aos programas e que ficou disponível no GPO-UNICAMP e LAS-INPE.

ANEXO B - Montagens ópticas utilizadas nas medidas de PL, PL-RT e T

Este anexo detalha as instalações experimentais utilizadas neste trabalho para medir a fotoluminescência (PL), fotoluminescência resolvida no tempo (PL-RT), transmitância (T), e espectro Raman.

Em todas as montagens as amostras são colocadas em criostatos de Hélio líquido com janelas de quartzo. Os criostatos simples, onde não é possível aplicar campos magnéticos são da *Janis Research*, e quando são aplicados campos magnéticos, o sistema é um *SpectraMag* da *Oxford Instruments* que aplica campo máximo de até 18 T.

B.1 Medidas de fotoluminescência

Três instalações de PL foram utilizadas, duas simples onde é possível controlar a temperatura da amostra, mas não aplicar campos magnéticos (PL1 e PL2) e uma onde além de controlar a temperatura é possível aplicar campos magnéticos (PL3).

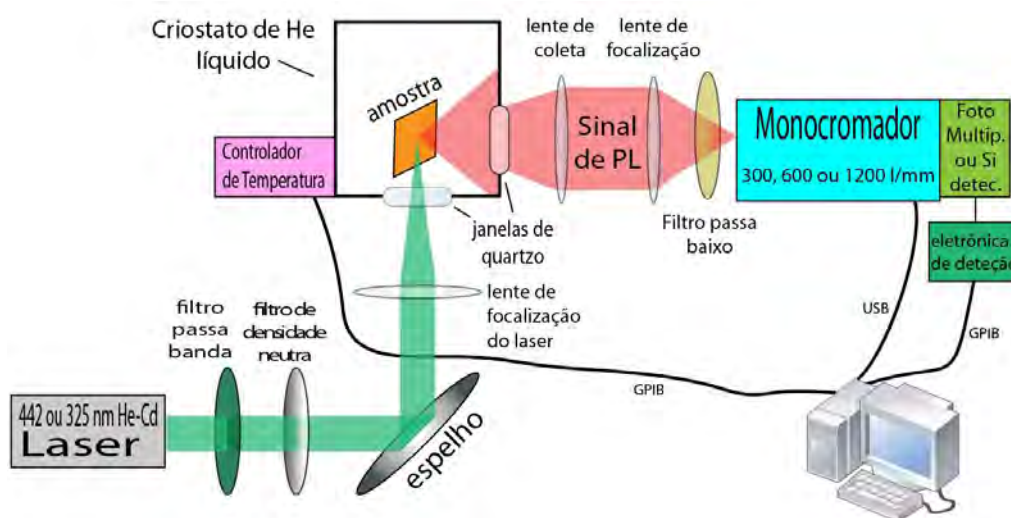


Figura B.1 – Esquema das instalações de PL 1 e PL2. Nestas instalações é possível controlar a temperatura da amostra.

Alguns elementos comuns a todas as instalações são: filtro passa-banda para eliminar linhas de fluorescência do tubo do laser, filtro de densidade óptica neutra para controlar a potência incidente, espelhos para direcionar o laser, filtro passa baixo (da *NewPort*) na frente do monocromador para eliminar a linha do laser e segundas ordens, e computadores com programas de controle.

A Figura B. mostra o esquema geral das instalações de PL 1 e PL2 nas quais é possível controlar a temperatura da amostra de ~ 2 K até 300 K. As duas instalações utilizam um laser de He-Cd como fonte de excitação (325 e 442 nm), e focam o laser num spot de aproximadamente 200 μm , utilizando lentes de quartzo. As instalações se diferenciam, entretanto, no monocromador e sistema de detecção utilizada:

- A PL1 utiliza um Monocromador *SP-2500i* da *Acton Research* com grades de 300, 600 e 1200 l/mm; uma fotomultiplicadora de GaAs; e um eletrômetro *Keithley 617*.
- A PL2 utiliza um Monocromador *iHR320* *Jobin-Yvon*, com grades de 300, 600 e 1200 l/mm; um detector de Si; e um Amplificador *LockIN 5302* da EG&G. A montagem também pode utilizar um monocromador *TRIAX* *Jobin-Yvon* com grades de 150, 300 e 600 l/mm e detectores de InGaAs, InSb e MCT com amplificador *LockIN 5302* da EG&G.

A Figura B.2 mostra a montagem óptica no sistema *SpectraMag* da *Oxford Instruments*. A mesma montagem é utilizada para realizar medidas de micro PL, e Raman (trocando o filtro passa baixo antes da fibra e a grade do monocromador).

Em ambos os casos é utilizada a linha 488 nm de um Laser de Ar^+ . Também é utilizada uma objetiva de microscópio com 50X de aumento para focar o laser e coletar o sinal de PL ou Raman proveniente da amostra. O spot obtido sobre a amostra tem ~ 2 μm de diâmetro. Para poder utilizar uma única lente (objetiva de microscópio neste caso) para focar e coletar o sinal, foi utilizado um filtro de corte que reflete o laser (funciona como espelho no comprimento de onda do laser), mas que deixa passar o sinal com comprimentos de ondas maiores que vem da amostra (e transparente para os sinais PL e Raman).

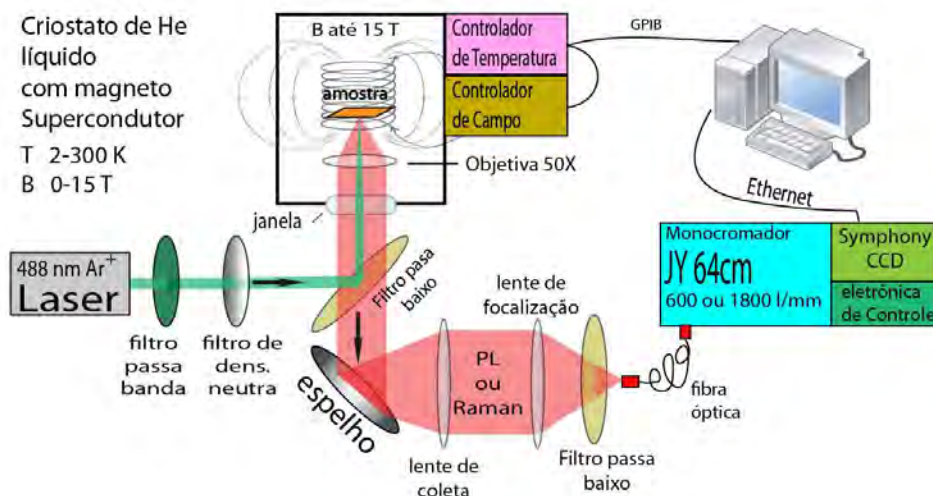


Figura B.2 – Esquema da montagem óptica no sistema *SpectraMag* da *Oxford Instrument*.

A mesma montagem, unicamente trocando o filtro passa baixo e a grade do monocromador, é utilizada para medir micro PL e Raman.

Nas medidas de micro PL, o filtro passa baixo colocado na frente da fibra óptica tem frequência de corte em 500 nm, e a grade no monocromador é de 600 l/mm.

B.2 Medidas de espectroscopia Raman

As medidas de Raman foram realizadas na instalação descrita acima, mas utilizando um filtro passa baixo “*Iridium razor cut*” com frequência de corte bem próxima da linha do laser, e empregando no monocromador uma grade de 1800 l/mm.

B.3 Medidas de Transmitância

Para medir a transmitância (T) das amostras foi utilizada uma lâmpada comum de halogênio com filamento de tungstênio, e um espectrômetro *USB4000* da *Ocean Optics*, que utiliza fibras ópticas para coletar o sinal, e uma CCD de Si para capturar os espectros.

Foram utilizadas duas montagens para medir T. Na montagem T1 (Figura B.3) onde é possível controlar a temperatura das amostras, mas não aplicar campos magnéticos, foi utilizado o mesmo criostato da instalação PL1, e a luz branca da lâmpada foi focada com uma lente diretamente sobre a amostra. A montagem T2 (Figura B.4) é semelhante com a montagem de micro PL e Raman, mas neste caso foi utilizada um porta amostras com fibra óptica para levar a luz branca até a amostra, e a luz transmitida foi coletada

através da janela do criostato e focada na fibra óptica do espectrômetro *USB4000* da *Ocean Optics*.

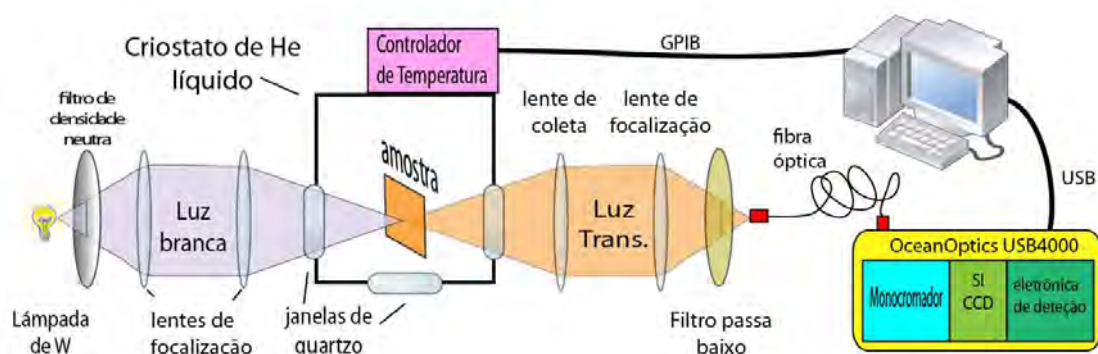


Figura B.3 – Esquema da montagem T1 para medir transmitância sem campo magnético.

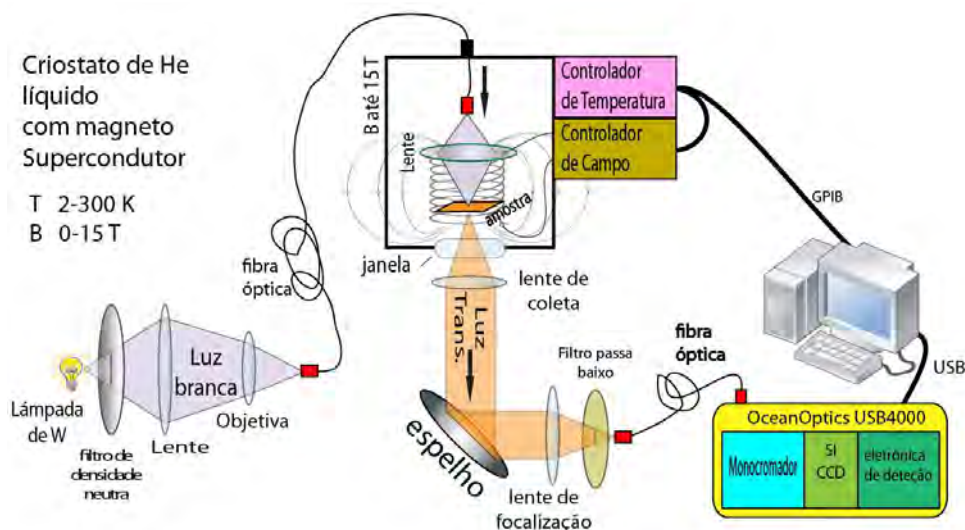


Figura B.4 - Esquema da montagem T2 para medir transmitância com campo magnético.

B.4 PL resolvida no tempo (PL-RT)

Os espectros de PL-RT foram capturados numa montagem que utiliza um laser pulsado de Ti Saphire (duração do pulso de ~12 ps). Um cristal dobrador de frequência transformou o comprimento de onda do laser de 840 nm para 420 nm. A luz fotoemitida da amostra foi analisada por um monocrômador com grades de 100, 300 e 1200 l/mm, e a evolução temporal do espectro de PL assim obtido foi adquirida por uma *streak* câmera da *Hamamatsu* sincronizada com o Laser. O pulso de disparo da câmera

foi gerado por um auto correlacionador. O pulso pode ser retardado antes de entrar no sistema de disparo da *streak* câmera para deslocar a janela de aquisição e leva-la ate ao intervalo temporal desejado (Figura B.5).

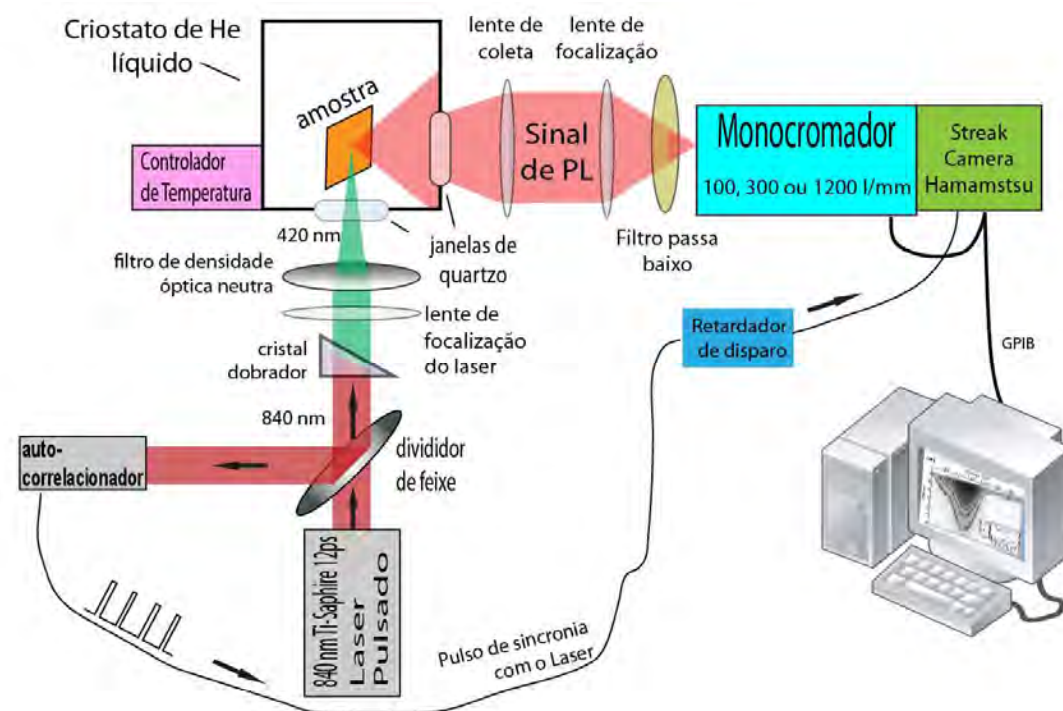


Figura B.5 - Esquema da montagem utilizada para medir a PL resolvida no tempo.

ANEXO C - Trabalhos em revistas e congressos gerados por este projeto

Título: *High energy sideband on the magnetic polaron related luminescence in EuTe*

Autores: Heredia, E., Motisuke, P., Rappl, P. H. de Oliveira, Brasil, M. J. S. P. and Iikawa, F.

Tipo: Journal Article (publicado)

Journal: Applied Physics Letters

Ano: 2012

Volume: 101

Issue: 9

Pages: 092108-4

URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4748981>

Título: *MBE-Growth and characterization of EuTe thin films and quantum dots*

Autores: E. Heredia; P.H.O. Rappl; P. Motisuke; F. Iikawa; M.J.S.P. Brasil; de Koning, M.; B. Diaz; A. Malachias.

Tipo: Poster em evento

Evento: 15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics (BWSP-15)

Data: April 10th – 15th, 2011

Lugar: Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil

Título: *High energy optical emission side band in EuTe epitaxial layer*

Autores: E. Heredia, P. Motisuke, P. H. de Oliveira Rappl, M. J. S. P. Brasil and F. Iikawa

Tipo: Poster em evento

Evento: 31st International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS)

Data: July 29th - August 3rd 2012

Lugar: Zurich, Switzerland