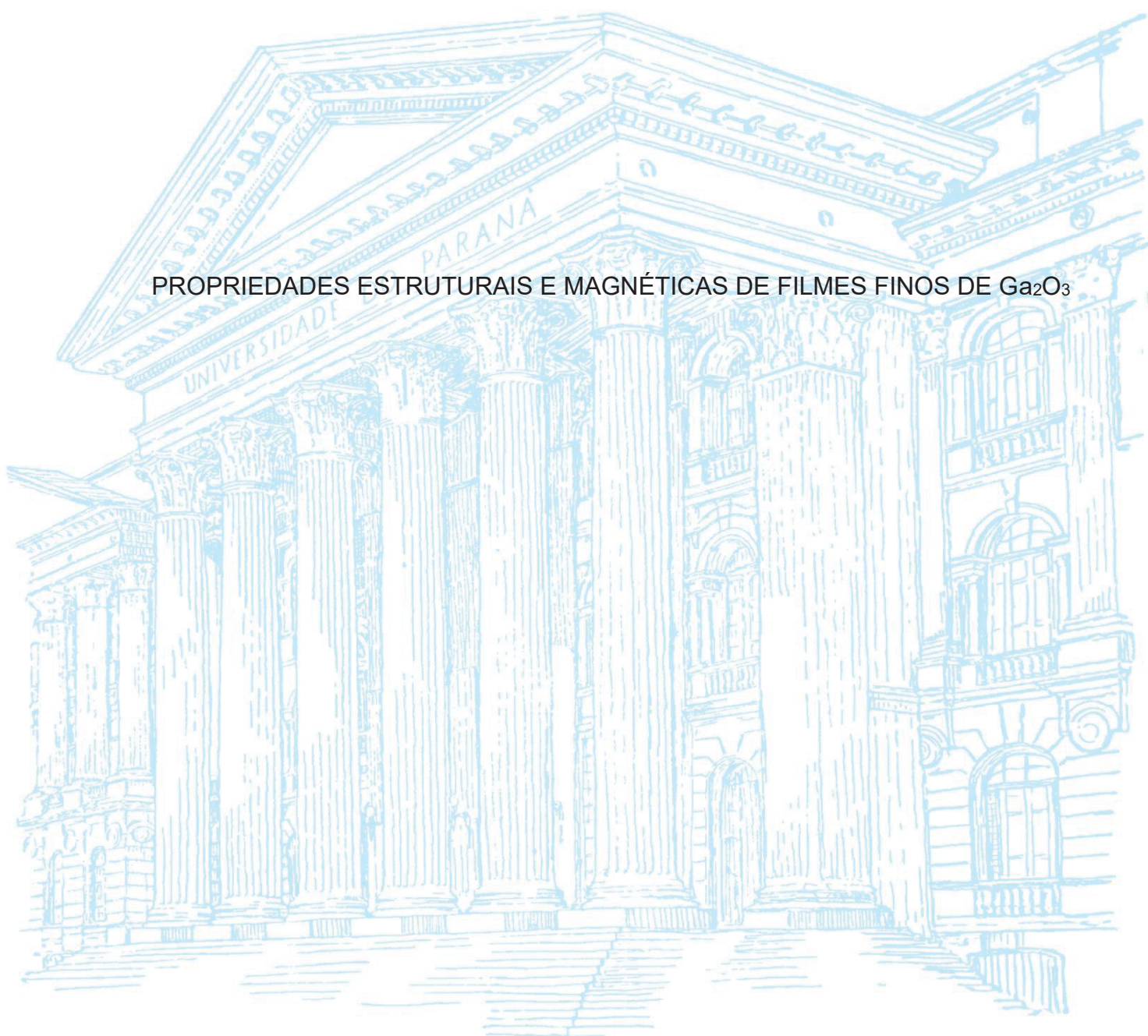


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉIA PICHORIM

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE Ga_2O_3



CURITIBA

2023

ANDRÉIA PICHORIM

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE Ga₂O₃

Tese apresentado ao curso de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Pichorim, Andréia

Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de Ga_2O_3 . /
Andréia Pichorim . – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais (PIPE).

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.

1. Ferromagnetismo. 2. Filmes finos. 3. Oxido de gálio. I. Mosca
Júnior, Dante Homero. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANDRÉIA PICHORIM** intitulada: **PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS DE GA203**, sob orientação do Prof. Dr. DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 13 de Março de 2023.

Assinatura Eletrônica

15/03/2023 07:51:55.0

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

14/03/2023 08:38:45.0

ALEXANDRE JOSE GUALDI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

14/03/2023 14:48:14.0

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/03/2023 10:54:27.0

EVALDO RIBEIRO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

15/03/2023 15:49:03.0

DANIEL FARINHA VALEZI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

“A todos que seguraram minha mão e me conduziram pelo caminho.”

AGRADECIMENTOS

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

Agradeço ao Prof. Dr. Itamar Tomio Neckel, pelo acesso e apoio no projeto intitulado Crescimento de Filmes Finos de Óxidos Metálicos Não-Estequiométricos (Proposta LMF – 25049), desenvolvido no LNLS, e ao CNPEM (situado em Campinas – SP) pelo alojamento, alimentação e condições fornecidas para seu desenvolvimento.

À colaboração do Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira, pelas medidas de magnetometria, realizadas na UFSCAR, FAPESP 09/54082-2 e 13/07296-2, situada em São Carlos – SP.

Não posso deixar de agradecer ao Prof. Dr. José Varalda pela colaboração com os cálculos de DFT.

Ao meu orientador Dante Homero Mosca, pela paciência e coragem em orientar uma aluna autista e de outra área, e a todos os membros das bancas.

“Deus vai cuidar da gente.”

Natãmy Nakano

RESUMO

Este trabalho foi motivado pelo intuito de desenvolver filmes finos de óxido de gálio em fase gama ($\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$), que foram crescidos em substratos comerciais de safira monocristalinos orientados cortados e polidos ao longo de planos cristalográficos específicos. Os filmes de gálio foram depositados à temperatura ambiente usando a técnica de evaporação por feixe de elétrons em uma câmara de vácuo e posteriormente tratados termicamente a 600 °C sob diferentes pressões parciais de oxigênio. De acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, os filmes crescidos sobre os substratos de safira apresentaram recobrimentos uniformes com a morfologia de superfície granular. Análises de difração de raios X revelaram a formação de filmes cristalinos de óxido de gálio em substratos de safira após tratamentos térmicos a 600 °C durante 30 minutos sob pressões parciais de oxigênio entre 1 MPa e 8 MPa. Estas análises revelam a formação de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_{3-x}$ ($0,4 < x < 0,6$) com planos cristalinos (001) inclinados (menos de $\pm 0,2$ graus) em relação à direção [001] de corte dos substratos de safira. Análises de espectroscopia Raman indicam que os filmes crescidos sobre substratos de safira são quimicamente desordenados e não possuem evidência da coexistência com outros polítipos cristalinos de Ga_2O_3 . O método de preparação e as condições de tratamento térmico permitem o controle da estequiometria do oxigênio nos filmes que passam a apresentar um comportamento semelhante ao ferromagnético à temperatura ambiente. Apesar dos valores medidos de magnetização de saturação não apresentarem uma correlação direta com a estequiometria de oxigênio dos filmes, a presença de vacâncias de oxigênio e defeitos é provavelmente a origem do comportamento magnético não convencional. Irreversibilidades magnéticas observadas em medidas de magnetização realizadas usando protocolos de resfriamento com e sem campo magnético aplicado, indicam a presença de arranjos de momentos magnéticos cuja ordenação magnética provavelmente não é colinear. Os resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura corroboram com a interpretação de que as vacâncias de oxigênio e defeitos são a principal causa do ferromagnetismo à temperatura ambiente. Todos os filmes apresentam comportamento magnético com baixa remanência e pequena coercividade à temperatura ambiente, exibindo remanências entre 7% e 20% da magnetização de saturação, enquanto os momentos magnéticos saturados são estimados em 0,43 e 1,24 Bohr-magnéton por vacância de oxigênio.

Palavras-chave: Óxido de gálio. Estrutura cúbico-espinélio. Filme fino de óxido de gálio. Vacâncias de oxigênio. Ferromagnetismo à temperatura ambiente.

ABSTRACT

Gamma-phase gallium oxide (γ -Ga₂O₃) thin films were grown by electron evaporation on commercial monocrystalline substrates of sapphire and silicon which are cut and polished along the specific crystallographic planes. The gallium films were deposited at room temperature using the electron-beam evaporation technique in a vacuum chamber which are subsequently thermal treated at 600 °C under different oxygen partial pressures. According to the analysis of scanning electron microscopy and atomic force microscopy, all films grown on the sapphire substrates exhibit uniform coverage with granular surface morphology. X-ray diffraction analysis reveals formation of crystalline gallium oxide films on sapphire substrates after thermal treatments at 600 °C during 30 minutes under partial pressures of oxygen between 1 mPa and 8 mPa. The analysis reveals the formation of γ -Ga₂O_{3-x} (0.4 < x < 0.6) with crystalline planes (001) slightly tilted (less than ± 0.2 degrees) in relation to the [001] crystallographic direction of the c-cut sapphire substrates. Raman spectroscopy analyzes reveal that the films grown on sapphire substrates are chemically disordered, but without evidence of coexistence with other Ga₂O₃ polytypes. The preparation method and the heat treatment conditions allow a control of the oxygen stoichiometry in the films that start to exhibit a behavior similar to the ferromagnetic at room temperature. Although the measured values of saturation magnetization do not show a direct correlation with the oxygen stoichiometry of the films, the presence of oxygen vacancies and defects is presumably the origin of the unconventional ferromagnetic behavior. Magnetic irreversibilities observed in magnetization measurements performed using field-cooling and zero-field cooling magnetization protocols, indicate the presence of arrays of magnetic moments whose magnetic ordering is probably not collinear. The theoretical and experimental results available in the literature corroborate the assumptions that oxygen vacancies and defects are the main cause of the unexpected room temperature ferromagnetism. All films exhibit magnetic behavior with low remanence and small coercivity at room temperature. Whereas remanences are between 7% and 20% of the saturation magnetization, saturated magnetic moments are estimated at 0.43 and 1.24 Bohr-magneton per oxygen vacancy.

Keywords: Gallium oxide. Cubic-spinel structure. Thin film of gallium oxide. Oxygen vacancies. Room temperature ferromagnetism.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos Limites teóricos de resistência em função de tensão de ruptura para β -Ga ₂ O ₃ e outros semicondutores	16
Figura 2 - Diagrama de fase calculado do Ga-O	26
Figura 3 - Diagrama de fase do Ga ₂ O ₃ perto do ponto de fusão	26
Figura 4 - Diagrama de fase do Ga ₂ O ₃	27
Figura 5 - (a) Estrutura cristalina romboédrica de α -Ga ₂ O ₃ : semelhante a corindo, com apenas Oh (azul) coordenado com Ga. (b) Estrutura cristalina monoclínica β -Ga ₂ O ₃ : cátions Ga localizados em Td (Ga1, verde) e coordenado com Oh (Ga2, azul). Os ânions de Oxigênio são compactados em uma estrutura cúbica distorcida com dois tipos coordenados triplos (O1 e O2) e um tipo coordenado quádruplo (O3). (c) Estrutura de rede espinélio defeituosa cúbica da fase γ -Ga ₂ O ₃ : consiste em Td (Ga1, verde) e Oh (Ga2, azul), sendo Ga coordenado com uma proporção de 1:2. (d) Estrutura Ortorrômbica de ϵ -Ga ₂ O ₃	28
Figura 6 - Relação de conversão entre os cinco polimorfos do Ga ₂ O ₃	28
Figura 7 - Foto e esquema do EB-PVD	39
Figura 8 - Sensor para balança de quartzo	40
Figura 9 - Ilustração do processo de difração de raios X num arranjo de átomos.....	43
Figura 10 - (a) Embalagem identificada do substrato de Safira, (b) Embalagem individual do substrato e (c) substrato de safira	46
Figura 11 - (a) Substratos de safira fixados no porta amostras e (b) porta amostra acoplado ao EB-PVD	50
Figura 12 - Fluxograma do Processo de Crescimento do Filme.....	51
Figura 13 - (a) Microscópio eletrônico de varredura disponível no CME-UFPR e (b) Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.....	52
Figura 14 - (a) Microscópio eletrônico de varredura disponível no CME-UFPR; (b) Detector para análise microquímica que é acoplada ao MEV; (c) Espectro gerado após a análise química.....	53
Figura 15 - Microscópio de força atômica instalado no LNNano-CNPEM	53
Figura 16 - (a) Difratorômetro Brucker D8 Advance, disponível no LORXI-UFPR. (b) Detector.....	54

Figura 17 - (a) Difratômetro Brucker D8 Discover, disponível no LORXI-UFPR. (b) Detector.....	55
Figura 18 - Diagrama esquemático usado nas medidas de difração de raios X e a convenção dos ângulos nos alinhamentos das amostras	56
Figura 19 - Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, instalado no CME-UFP	57
Figura 20 - Imagem do Equipamento SQUID-VSM, instalado na UFSCar.....	58
Figura 21 - Fluxograma do Processo	59
Figura 22 - Micrografias SEM para as amostras GA1 (a, b), GA2 (c, d), GA3 (e, f) e GA4 (g, h). O relevo e as cores são artificiais, com o auxílio do <i>software</i> ImageJ, representando as emissões dos elétrons secundários devido às variações da composição e topografia da superfície das amostras	61
Figura 23 - Imagens de superfície AFM com representação em formato 2D e 3D das amostras (a1, a2) GA1 com rugosidade RMS 14,5 nm, (b1, b2) GA2 com rugosidade RMS 15,6 nm, (c1,c2) GA3 com rugosidade RMS 26,3 nm e (d1,d2) GA4 com rugosidade RMS 16,3 nm.....	63
Figura 24 - Representações esquemáticas de interfaces idealmente planas (direita) e experimental (esquerda) entre safira e γ -Ga ₂ O ₃ com células unitárias espinélio cúbico que exibem sítios coordenados octaédricos (Oct) e tetraédricos (Tet)	66
Figura 25 - Padrões de difração de raios X obtidos para o substrato de safira e para os filmes finos de Ga ₂ O ₃ sobre o substrato de safira. As intensidades das reflexões de Bragg (006) e (0012) da safira foram otimizadas em torno da direção normal da superfície para todas as amostras. Uma escala de intensidade logarítmica é usada para destacar pequenas contribuições do filme, mas apenas os componentes A e B são visualizados	68
Figura 26 - Padrões de DRX obtidos para a amostra GA4 após alinhamento da amostra para otimizar as intensidades provenientes do (0012) pico de difração de Bragg do substrato de safira e do filme de Ga ₂ O ₃ (setas). O ângulo relativo desalinhado entre esses picos (0012) é $\Delta\Psi = 0,15$ graus	69
Figura 27 - Padrões de DRX da série de amostras crescidas sobre substratos de safira após otimização do filme ao longo da direção normal por inclinações em torno do eixo Ψ e rotações em torno do eixo φ . Apenas as regiões com picos de difração adicionais atribuídos às amostras são mostradas	70

Figura 28 - Espectros de micro-Raman para o substrato de safira e para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e potência de 2 mW	74
Figura 29 - Espectros de micro-Raman para os polimorfos γ -Ga ₂ O ₃ , β -Ga ₂ O ₃ e α -Ga ₂ O ₃	75
Figura 30 - Espectros típicos de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e 632 nm, potência de 1 mW.....	76
Figura 31 - Espectros de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e 632 nm, potência de 2 mW.....	77
Figura 32 - Espectros de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm, 632 nm e 785 nm, potência de 5 mW	78
Figura 33 - Ciclos de histerese magnética medidos em cinco temperaturas diferentes para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4. As inserções mostram a parte interna dos ciclos de histerese	81
Figura 34 - Medidas das magnetizações utilizando os protocolos ZFC (quadrados pretos) e FC (pontos vermelhos) utilizando valores de campo de resfriamento (HFC) de 1 kOe e 5 kOe das amostras GA1, GA2, GA3 e GA4. As contribuições diamagnéticas foram extraídas das curvas de magnetização	84
Figura 35 - Dependência da magnetização de saturação com a temperatura para as amostras de filmes finos GA1, GA2, GA3 e GA4 para um campo magnético de saturação de 50 kOe	86
Figura 36 - γ -Ga ₂₄ O ₃₂	105
Figura 37 - Pares de Vacâncias de Oxigênio (VO).....	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Polimorfos de Ga_2O_3 relatados na literatura.....	31
Quadro 2 - Materiais usados como dopantes no $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reflexões de γ -Ga ₂ O ₃	27
Tabela 2 - Condições de crescimento das amostras sobre substrato de safira	48
Tabela 3 - Identificação e condições de preparação das amostras sobre substrato de safira.....	50
Tabela 4 - Análise composicional das amostras obtidas por EDS, das amostras de filmes finos de Ga ₂ O ₃ depositadas sob substrato de safira	65
Tabela 5 - Modos de simetria e frequências para Ga ₂ O ₃	79
Tabela 6 - Identificação da amostra (ID) com a estequiometria medida e seu momento magnético de saturação (μ_{sat}) em unidades de magnéton de Bohr (μ_B) por vacância de oxigênio (VO), razão de magnetização remanente relativa à magnetização de saturação (M_R/M_S) e os valores de campo coercitivo (H_c) medidos respectivamente em 5 K/300 K	84
Tabela 7 - Momento magnético intersticial na estrutura eletrônica induzidos pela distribuição de cargas eletrônicas ao redor dos sítios vacantes de oxigênio, momento magnético atômico localizado sobre sítios de atômicos e momento magnético total por célula unitária. Os valores são expressos em unidades de magneton de Bohr (μ_B)	104

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	APRESENTAÇÃO	16
1.2	PRINCIPAIS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E FUNCIONALIDADES CONHECIDAS.....	18
1.3	JUSTIFICATIVA.....	22
1.4	OBJETIVOS	23
1.4.1	Objetivo Geral.....	23
1.4.2	Objetivos Específicos	23
1.5	ESTRUTURA ORGANIZACIONAL DA TESE	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	DIAGRAMA DE FASES DO MATERIAL (BULK).....	25
2.2	POLIFORMISMOS E ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE GÁLIO ..	28
2.3	VACÂNCIAS E DOPANTES NO ÓXIDO DE GÁLIO	33
2.4	INDUÇÃO DE MAGNETISMO EM Γ - Ga_2O_3	37
2.5	TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E ANÁLISES UTILIZADAS.....	38
2.5.1	Evaporador por Feixe de Elétrons (EB-PVD)	38
2.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
2.5.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	41
2.5.4	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	41
2.5.5	Difração de Raios X (DRX).....	42
2.5.6	Espectroscopia Raman.....	43
2.5.7	Magnetometria de Amostra Vibrante	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	SUBSTRATO DE SAFIRA.....	46
3.2	PREPARAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS	47
3.2.1	Evaporador por Feixe de Elétrons (EB-PVD)	49
3.3	ANÁLISE DOS FILMES FINOS.....	51
3.3.1	Microscopia Eletrônica De Varredura (Mev)	51
3.3.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	52
3.3.3	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	53
3.3.4	Difração de Raios X (DRX).....	54

3.3.4.1	Rocking Curve	55
3.3.5	Espectroscopia Raman.....	56
3.3.6	Magnetometria de Amostra Vibrante	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE Ga_2O_3 SOBRE SUBSTRATO DE SAFIRA.....	60
4.2	MORFOLOGIA SUPERFICIAL	60
4.3	ANÁLISE COMPOSICIONAL	64
4.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	65
4.5	ANÁLISES MAGNÉTICAS	79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
5.1	CONCLUSÕES.....	91
5.2	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
5.3	ARTIGOS PUBLICADOS	93
5.4	RESUMOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	93
	REFERÊNCIAS.....	94
	APÊNDICE 2 – CÁLCULOS COMPUTACIONAIS DE MOMENTO MAGNÉTICO (TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE)	104

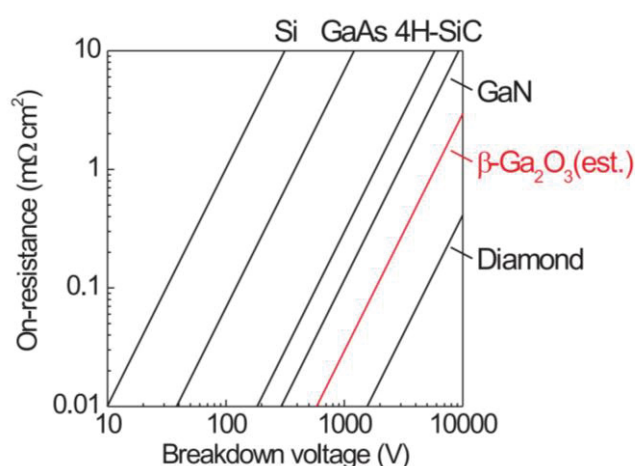
1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Com o rápido desenvolvimento de novas aplicações da energia elétrica, da indústria de controle, da eletrônica automotiva e de eletroeletrônicos de grande consumo popular, há uma grande demanda por dispositivos semicondutores de potência de alto desempenho. Materiais semicondutores de *bandgap* larga e ultra-larga podem satisfazer essa necessidade, como é caso do óxido de gálio.

O óxido de gálio como material semicondutor tem a vantagem de *bandgaps* largos, alta ruptura de campo elétrico e grande figura de mérito de Baliga (Baliga Figure of Merit - BFOM), por isso é um candidato promissor para a próxima geração de dispositivos de alta potência, incluindo diodos de barreira Schottky. (XUE et al., 2018). BFOM equivale à $\epsilon\mu E_b^3$; onde ϵ é a constante dielétrica relativa e μ é a mobilidade do elétron. BFOM é um critério importante para avaliar a adequação de um material para aplicação em dispositivos de energia, conforme mostrado na Figura 1 (HIGASHIWAKI et al., 2012).

Figura 1 - Representação dos Limites teóricos de resistência em função de tensão de ruptura para β -Ga₂O₃ e outros semicondutores



Fonte: Extraída da Ref. Higashiwaki et al. (2012).

Dispositivos fabricados em filmes finos de Ga₂O₃ sob a mesma tensão suportável que outros semicondutores, têm menor resistência elétrica, menor consumo de energia, maior resistência à temperatura e podem reduzir a perda de

energia durante a operação. Portanto, o Ga_2O_3 oferece uma escolha mais eficiente em comparação ao silício.

Os desafios científicos básicos associados são o controle de dopagem e interfaces em Ga_2O_3 , Reese et al. (2019). Para tanto se apresenta uma grande demanda mundial de pesquisas neste tema e uma corrida ao entendimento das propriedades que esse elemento pode oferecer e de que forma podemos aplicá-lo, obtendo resultados significativos.

A estrutura cristalina do $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ainda não é completamente elucidada, visto que, ao depender da rota escolhida, ela se altera em inúmeras possibilidades. Dessa forma, de maneira inovadora, este trabalho usou um processo há muito conhecido, a técnica de deposição de vapor físico por feixe de elétrons (EB-PVD acrônimo inglês para *Electron-Beam Physical Vapor Deposition*), em um material inédito e analisou as propriedades estruturais e magnéticas dos filmes obtidos. Além disso, relatou-se a caracterização magnética de filmes não dopados de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, cujo ferromagnetismo acima da temperatura ambiente (RT) nunca havia sido relatado na literatura.

A escolha das condições específicas de crescimento usadas neste estudo foi feita após análises criteriosas de trabalhos anteriores que relatam preparações de filmes finos consistindo em estequiometria e não estequiometria.

Nas variedades γ metaestáveis de óxido de gálio com estrutura do tipo espinela defeituosa os íons Ga^{3+} ocupam os sítios catiônicos disponíveis por célula unitária, mas uma pequena fração desses sites permanece vago. A fração exata de sítios e se esses sítios vagos estão no tetraédrico ou no octaédrico subredes depende dos métodos e condições de preparação da amostra (CHEN et al. 2008).

O $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ estequiométrico é um material diamagnético, mas a dopagem por diferentes metais tem sido usada para estender suas funcionalidades para diversas aplicações. Particularmente, cálculos teóricos e dados experimentais de Huang et al. (2020), revelam que ferromagnético forte acoplamento entre íons Fe por sobreposição orbital p-d da ligação Fe-O e defeitos, demonstrando o alto desempenho de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ como um semicondutor magnético diluído com uma temperatura Curie maior que a temperatura ambiente (RT).

A presença de vacâncias de oxigênio e suas interações estão diretamente correlacionadas com a formação do momento magnético e da ordem magnética de longo alcance, mas esses pontos ainda não estão completamente claros (PICHORIM et al. 2022).

Os defeitos pontuais são inevitáveis e podem ser introduzidos no material durante a fabricação ou pós-preparação de várias maneiras, incluindo dopagem e danos por radiação. Geralmente, as vacâncias de oxigênio são de interesse considerável porque podem ser intimamente correlacionadas com propriedades eletrônicas e magnéticas em várias nanoestruturas de óxido de banda larga, Sundaresan et al. (2006) e filmes, Hong et al. (2006), mas como a polarização de spin causada pela presença de vacâncias de oxigênio fornece o aumento da ordenação magnética de longo alcance, continua sendo um tópico de pesquisa controverso (FERNANDES et al., 2009).

1.2 PRINCIPAIS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E FUNCIONALIDADES CONHECIDAS

Os avanços nas abordagens de síntese de nanoestruturas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ têm se concentrado no controle sobre o tamanho e a forma que podem permitir a adaptação nas interfaces de áreas aplicadas relacionadas à medicina, energia e meio ambiente.

Na luminescência: Paleari et al. (2017), modificaram nanofases de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crescidas em vidro, por dopagem de Ni^{2+} e Ti^{4+} de modo a controlar a concentração de vacâncias de oxigênio e gálio responsáveis pela emissão de luz. A absorção óptica e luminescência mostraram que esses dopantes integram a nanofase. A calorimetria de varredura diferencial e a difração de raios X indicam que eles também funcionaram como modificadores do crescimento. Como resultado, a dopagem influencia o tamanho e a concentração dos nanocristais, que por sua vez determinam o número de doadores e aceitadores. Finalmente, a cadeia de efeitos acaba por controlar tanto a intensidade quanto a distribuição espectral da emissão de luz. Espectros de fotoluminescência mostram a evidência de confinamento quântico e um deslocamento para o azul quando os tamanhos dos cristais diminuem (CHEN; TANG, 2007)

Outra aplicação estudada, por García-Carrión et al. (2020), foram camadas híbridas feitas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocristalino ou $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dentro de poliestireno visando a sua incorporação em células solares híbridas. Ao lado de bandas largas de luminescência em 2,7-2,9 eV para as duas fases, uma banda em 4,7 eV é obtida apenas para a fase $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Os tempos de vida dos portadores minoritários são maiores quando as nanopartículas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ são usadas para o sistema híbrido.

Os resultados do trabalho de Fernandes et al. (2017), demonstraram a formação dependente do tamanho e a interação de defeitos nativos em dimensões reduzidas. Foi estabelecido que o limite da separação mais próxima de defeitos em Ga_2O_3 pela síntese coloidal de nanocristais podem ser usados como uma ferramenta eficaz para manipular as propriedades da emissão de fotoluminescência dominante para aplicações fotônicas.

As propriedades de fotoluminescência de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ calcinados e tratados com H_2 foram exploradas na literatura, para entender a formação de vacâncias de oxigênio e sua influência na hidrogenação catalítica de propileno. Foram utilizadas nanopartículas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de três diferentes tamanhos (2,5, 4,8 e 5,7 nm) sob H_2 a 500 °C. Observou-se nestes estudos que os tratamentos com o hidrogênio não levaram a nenhuma mudança na estrutura cristalina, mas mudaram significativamente as propriedades de fotoluminescência. Isto foi correlacionado à hidrogenação de propileno no $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Além disso, os estudos de polarização demonstraram uma forte influência da temperatura de reação e o tamanho das nanopartículas, na adição de hidrogênio par a par, sugerindo vias de reação dependentes do tamanho (CASTRO-FERNÁNDEZ et al. 2019).

Zong et al. (2014) alcançaram a sintonia da fluorescência em pontos quânticos de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em um regime amplo de comprimento de onda, ou seja, a cor de emissão variou de luz azul, verde e branca, simplesmente variando o comprimento de onda de excitação. Os autores sugerem que os níveis de doadores criados por vacância de oxigênio e níveis de aceitadores múltiplos induzidos por vacância de gálio ou de óxido de gálio são responsáveis pela observação de múltiplas bandas de emissão.

Teng et al. (2014), relatam a síntese $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ metaestáveis com a geometria de nanoflores com nanopétas hexagonais, pela oxidação do Ga metálico em solução solvotérmica. A formação da fase $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foi considerada fortemente dependentes do pH da solução, de modo que suas morfologias fossem facilmente reguladas alterando as condições experimentais, como solventes e a proporção de ureia para ácido clorídrico. A fotoluminescência visível foi distinta, isso se deve a variação da microestrutura. Nanoflores de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ mostraram uma excelente detecção para células solares, com alto desempenho, apresentando um curto tempo de resposta e uma grande curva de luz.

Temos também pesquisas que utilizam o óxido de gálio como detector ultravioleta. Dentre elas, Kan et al. (2020), propuseram o uso de nanopontos

processáveis por solução de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ como camada sensível ao detector ultravioleta profundo, para construir um detector do tipo p-i-n com propriedades fotovoltaicas (p-grafeno/ $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ //n-SiC). O dispositivo exibe uma alta fotorresponsividade (5,8 mA/W) e detectividade ($7,6 \times 10^{10}$ joules) com uma fonte de iluminação de 250 nm. Além disso, a razão de injeção DUV/UV (R250/R360) chega a 103. Esses resultados demonstraram uma nova maneira de fabricar detectores de baixo custo e alto desempenho com base em $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

As nanopartículas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ por causa de sua maior área de superfície específica, possuem maior taxa de degradação fotocatalítica de etileno e maior eficiência de conversão de CO_2 . Este é o candidato mais adequado entre os polimorfos Ga_2O_3 preparados para degradação fotocatalítica de etileno, que pode ser aplicado no armazenamento pós-colheita de frutas e vegetais (LIU et al., 2018).

Outra pesquisa relacionada as aplicações do Ga_2O_3 é sua utilização nos sensores a gás. Ogita et al. (2001), propuseram que filmes amorfos de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não estequiométricos com certo grau de vacância de oxigênio são adequados para sensores de gás. A condutividade elétrica, a sensibilidade ao gás e a resposta ao tempo de aumento dos filmes foram investigadas e constatou-se que eles eram altamente dependentes da pressão de pulverização catódica. Essa dependência foi ainda encontrada em relação ao tamanho de grão dos filmes depositados.

E também pode ser usado como solvente orgânico, através da fabricação de nanopartículas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de alta qualidade com o método hidrotérmico pode-se efetivamente evitar a formação de GaO(OH) , sem o uso de modelos surfactantes ou outros solventes orgânicos. Além disso, a morfologia, o tamanho e a característica da superfície das nanoesferas podem ser facilmente ajustados regulando a razão molar de Ga_3^+ para ligantes (RUAN et al., 2017).

A atividade fotocatalítica com o $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, é intensa, mas ainda não é bem compreendida, como exposto a seguir.

A reação fotocatalítica obtida em fotocatalisadores com composições de fase pura e mista de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ cúbica e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ monoclinica. Todos os fotocatalisadores Ga_2O_3 podem dividir a água estequiometricamente em H_2 e O_2 ; no entanto, a fase mista $\gamma/\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com uma pequena quantidade de fase β mostra a atividade mais baixa. A caracterização espectroscópica e os cálculos teóricos indicam que a estrutura desordenada serve como centros de recombinação de defeitos e carga, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica (JIN et al., 2015).

Chen et al. (2008), estudaram a desidrogenação catalítica de propano na presença ou ausência de CO₂ sobre uma série de óxidos mistos de gálio. Comparando a atividade de desidrogenação do propano temos que a acidez superficial fraca (especificamente, a densidade do sítio de ácido de Lewis fraco da superfície), e não a acidez superficial média-forte, é importante para alcançar alta atividade e estabilidade.

O Ga₂O₃/Al₂O₃ foi estudado como catalizador para a redução seletiva de NO por CH₄ em excesso de oxigênio. O óxido de gálio altamente disperso em Al₂O₃ é considerado responsável pela alta atividade e seletividade além de demonstrar boa tolerância a água. Acima de 723 K alcançando redução quase completa de NO para N₂ (SHIMIZU; SATSUMA; HATTORI, 1998).

Akatsuka et al. (2020), prepararam amostras de γ -Ga₂O₃ por calcinação de pó de Ga(NO₃)₃ · 8H₂O em várias temperaturas de 673 K a 1173 K. As análises estruturais por Difração de Raios X (DRX) e medições Espectroscopia de Medição de Raios X (EXAFS) revelaram a transição de fase de Ga₂O₃ com o aumento da temperatura de calcinação, isto é, ϵ -Ga₂O₃ → γ -Ga₂O₃ → β -Ga₂O₃. A redução fotocatalítica de CO₂ com água foi realizada em todas as amostras preparadas de Ga₂O₃ para produzir CO, H₂ e O₂. A amostra consistindo em fases mistas de γ -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃ mostrou alta atividade específica para produção de CO melhorando a adsorção de CO₂.

α -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃ e γ -Ga₂O₃ bem como os catalisadores suportados em sílica γ -Ga₂O₃/SiO₂, β -Ga₂O₃/SiO₂, e Ga(NO₃)₃ derivados de Ga/SiO₂ foram preparados, caracterizados e avaliados para desidrogenação de propano a 550 °C. Os dados espectroscópicos sugerem que os sítios de Ga de superfície ácida de Lewis em γ -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃ são semelhantes, exceto que β -Ga₂O₃ contém uma fração relativa maior de sítios de ácidos de Lewis Ga₃⁺ fracos. Em contraste, α -Ga₂O₃ apresenta principalmente sítios de ácido de Lewis fortes. O catalisador γ -Ga₂O₃/SiO₂ foi ligeiramente mais ativo do que β -Ga₂O₃/SiO₂ com taxas iniciais de formação de propeno de 11 e 9 mol C₃H₆ mol·Ga⁻¹·h⁻¹, respectivamente (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2021).

Em outro estudo de Seshadri et al. (2013), investigações de DRX e MET confirmaram que o tamanho das partículas estava na faixa de 3~5 nm para γ -Ga₂O₃ e 40~50 nm para β -Ga₂O₃. A área superficial específica de γ -Ga₂O₃ foi de 91 m²·g⁻¹ e a de β -Ga₂O₃ foi de 24,3 m²·g⁻¹. Os polimorfos do óxido de gálio foram usados como fotocatalisadores para decomposição de 1.000 mg/L 1,4-dioxano. Mais de 90% do 1,4-

dioxano foi degradado em menos de 180 minutos pelo uso de 10 mg/L de fotocatalisador + 0,5 ml de H₂O₂. A eficiência da degradação fotocatalítica do 1,4-dioxano pelos fotocatalisadores sintetizados foi comparada com a do P-25 TiO₂ e seguiu a ordem $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3 \geq \beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \text{P-25 TiO}_2$.

No trabalho de Hou et al. (2007), três polimorfos de Ga₂O₃ (α -, β - e γ -Ga₂O₃) foram preparados e suas atividades fotocatalíticas foram avaliadas, pela decomposição de compostos aromáticos voláteis (por exemplo, benzeno, tolueno e etilbenzeno) em fluxo de ar seco sob iluminação de luz UV à temperatura ambiente. Verificou-se que os catalisadores Ga₂O₃ exibiram atividade fotocatalítica muito maior do que o TiO₂ comercial. As atividades fotocatalíticas dos polimorfos Ga₂O₃ foram fortemente influenciadas por sua estrutura cristalina, e suas atividades específicas diminuíram na seguinte ordem: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

A aplicação mais atual é na internet das coisas, segundo Braniste et al. (2020), relatam a fabricação de um novo material, o chamado Aero-Ga₂O₃ ou Aerogalox, que representa uma arquitetura tridimensional ultraporosa e ultraleve feita de microtubos interconectados de óxido de gálio com paredes finas nanométricas. O Aerogalox exibe refletividade extremamente baixa e alta transmissividade em um espectro eletromagnético que varia de 8 ~ 12 GHz, a vários terahertz, o que abre possibilidades para novas aplicações de óxido de gálio no campo da Internet das coisas.

1.3 JUSTIFICATIVA

O estudo desenvolvido nesta tese teve por motivação o interesse atual e a relevância científico-tecnológica da compreensão das propriedades estruturais e magnéticas de nanomateriais de óxidos de gálio, bem como a alta potencialidade de estender suas funcionalidades ao campo da spintrônica e nanomagnetismo. Neste último caso, destaca-se a indução da manifestação de ferromagnetismo à temperatura ambiente através da presença de defeitos pontuais sem dopantes.

Além do interesse dos fundamentos físicos envolvidos é importante salientar a importância dos materiais ferromagnéticos alternativos aos baseados em terras raras. Na última década, o Grupo de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas da UFPR vem investigando com sucesso as ligas ferromagnéticas a base de Ni-Mn-Ga e óxidos ferromagnéticos, como o CeO₂. Os óxidos de Ga, em particular o $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, apresentam um alto potencial para igualmente conduzirem a trabalhos científicos

bem-sucedidos no sentido de gerarem publicações em periódicos internacionais de muito bom impacto e com viés tecnológico.

Destaca-se aqui a exploração de um método de preparação de nanoestruturas de óxidos de gálio baseado na oxidação/redução de nanoestruturas metálicas de gálio usando procedimentos experimentais simples e viáveis com a infraestrutura de pesquisa disponível. Além da originalidade desse procedimento, destaca-se a colaboração com recebida por outros setores da UFPR, pelo LNLS e pela UFSCAR que possibilitou a concretização do objeto deste estudo.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Produção, caracterização e estabilização de novos filmes ultrafinos de óxidos de gálio (Ga_2O_3) na fase $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ orientada sobre safira, com a presença de defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, capazes de induzir o ferromagnetismo.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Obtenção de filmes finos contínuos e ultrafinos descontínuos de gálio metálico sem dopagens em ambiente de ultra-alto-vácuo para subseqüentes tratamentos térmicos em processos de oxidação e de redução (exposição ao ar, atmosfera controlada com O_2 e ambiente de alto-vácuo numa pré-câmara dedicada) para estabilização de fases de Ga_2O_3 e de Ga_2O .

- Caracterização das amostras usando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Magnetometria e Susceptometria.

- Compreensão da formação dos filmes óxidos e nanoestruturas óxidas sobre substratos de Al_2O_3 e determinação da composição de fases, estrutura cristalina, estrutura eletrônica e comportamento magnético.

- Determinação da dependência das propriedades físicas, incluindo comportamento magnético, dos nano-óxidos de gálio com a concentração de defeitos tipo vacâncias de gálio e de oxigênio.

1.5 ESTRUTURA ORGANIZACIONAL DA TESE

Esta tese de doutorado está organizada em cinco capítulos. No capítulo 1 foram apresentados os resultados mais recentes da síntese e uso de Ga_2O_3 em diversas áreas. O capítulo 2 traz o diagrama de fases Ga-O, os polimorfos do Gálio e suas estruturas cristalinas, as vacâncias e dopantes e a magnetização relacionada. No capítulo 3 são apresentados os substratos trabalhados, a preparação das amostras, o crescimento e recozimento dos filmes e as técnicas de caracterização. No Capítulo 4 são mostrados e discutidos os resultados experimentais obtidos. No Capítulo 5 são reveladas as principais conclusões obtidas a partir do estudo dos filmes finos de Ga_2O_3 , as recomendações para trabalhos futuros, os artigos publicados e os resumos apresentados em congressos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados o diagrama de fases Ga-O, os polimorfos do Ga_2O_3 e sua estrutura cristalina. É feita uma revisão teórica sobre as vacâncias, dopantes e indução magnética sobre $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

2.1 DIAGRAMA DE FASES DO MATERIAL (BULK)

Em 1875 De Boisbaudran descobriu um novo elemento químico, o gálio, após analisar suas propriedades espectrais (padrão característico formado por duas linhas violetas), em uma blenda de zinco, procedente dos Pirineus (DE BOISBAUDRAN, 1875).

Após confirmar sua suspeita em 29 de agosto, batizou-o de Gálio, que era o nome da sua cidade natal (Gália em latim). Mesmo antes da sua descoberta, já havia sido previsto e descrito por Menleyev em 1870, que o chamou de Eka-alumínio, com base na posição que estes elementos ocupariam na tabela periódica. Essa descoberta baseou-se em suas pesquisas anteriores que indicavam uma lacuna das linhas espectrais entre o alumínio e o índio. Ele interpretou este fato como sendo um elemento ainda não identificado e iniciou seus estudos que comprovaram sua teoria após 20 anos de trabalho (WAGNER; GITZEN; LOUIS, 1952).

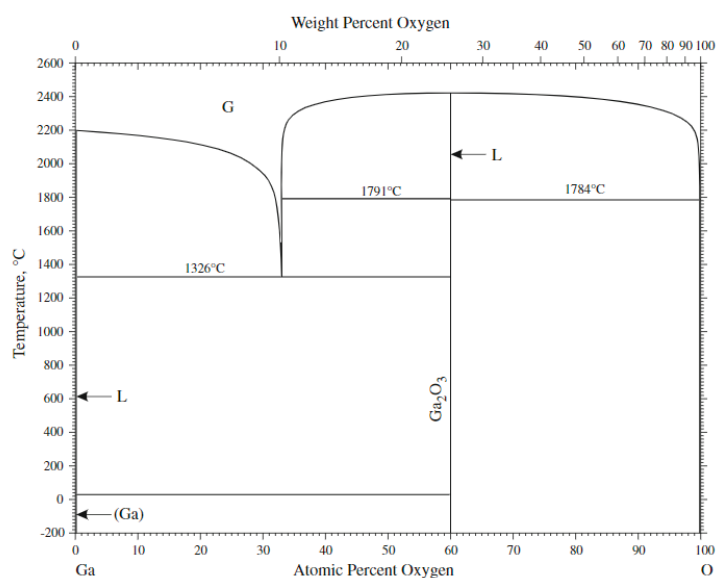
O gálio é extraído principalmente do resíduo obtido durante o processamento do alumínio e, em segundo lugar, via zinco-eletrolítico, segundo Moskalyk (2003). Ele é um mineral presente na bauxita, que geralmente passa por um processo chamado Bayer para extração do alumínio e ele está entre outros componentes que podem ser aproveitados.

O diagrama de fase Ga-O permaneceu desconhecido na literatura por um longo período, Massalski T.B. (1986). Zinkevich; Aldinger (2004) calcularam o diagrama de fase, mostrado na Figura 2, baseando-se em dados termodinâmicos.

Zinkevich; Aldinger (2004) nos traz uma descrição termodinâmica autoconsistente do sistema Ga-O para estabelecer um diagrama de fases do respectivo sistema, onde se utiliza as propriedades termodinâmicas experimentais do material e a energia livre de Gibbs expandida em séries de potência em termos da temperatura absoluta do sistema. Ajustando os dados experimentais do método foi possível determinar com boa acurácia as expressões fenomenológicas que regem a

termodinâmica do sistema de Ga-O. Também foi determinada a entropia de cada fase de GaO e Ga_2O_3 , constante de equilíbrio, entalpia de algumas reações para as fases α , β e γ .

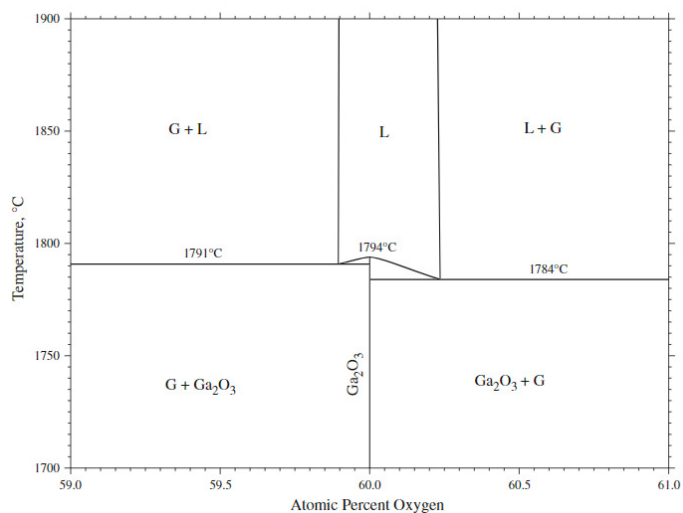
Figura 2 - Diagrama de fase calculado do Ga-O



Fonte: Extraída da Ref. Zinkevich; Aldinger (2004).

A Figura 3 mostra o diagrama de fase próximo ao ponto de fusão do Ga_2O_3 , Okamoto (2008).

Figura 3 - Diagrama de fase do Ga_2O_3 perto do ponto de fusão



Fonte: Extraída da Ref. Okamoto (2008).

A fase γ -Ga₂O₃ foi identificada por POHL (1968) em 1968, ele relatou conforme Tabela 1, os picos desta fase.

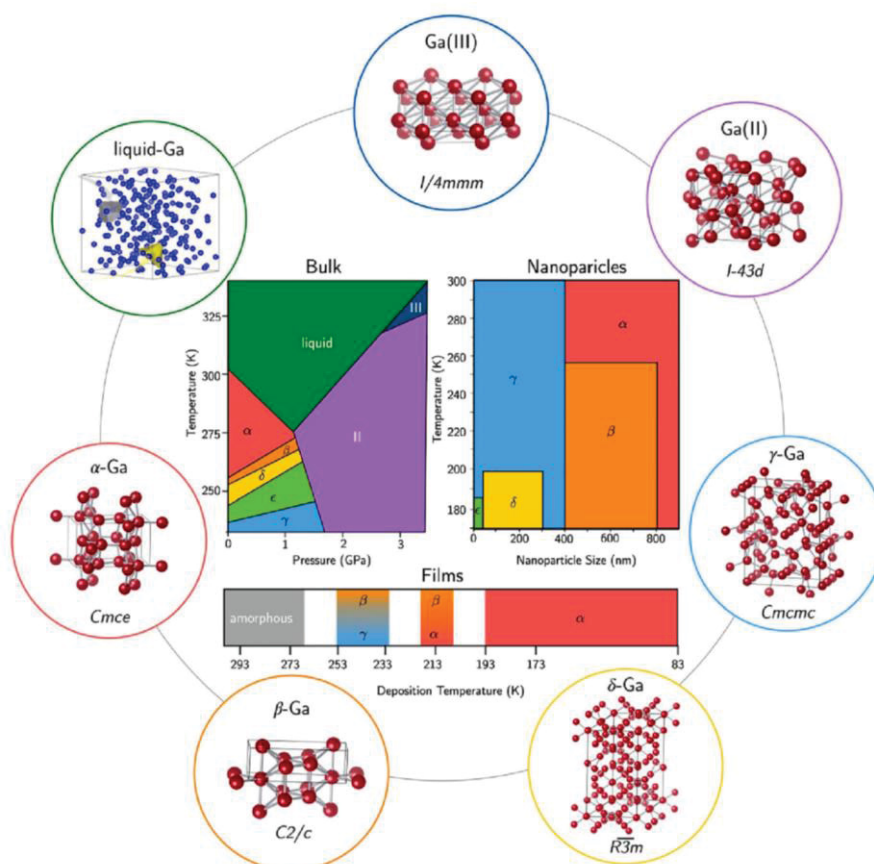
Tabela 1 - Principais reflexões de γ -Ga₂O₃

d (observado)	I/I ₀	d (calculado)	(hkl)
2,90	0,2	2,904	220
2,478	1,0	2,477	113
2,05	0,2	2,053	004
1,68	0,2	1,678	224
1,58	0,25	1,581	333/115
1,452	0,7	1,452	440
1,25	0,13	1,253	335
1,07	0,16	1,069	553

Fonte: Extraída da Ref. POHL (1968).

E em Gutiérrez et al. (2020) temos um diagrama de fases dos polimorfos do Ga₂O₃, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de fase do Ga₂O₃

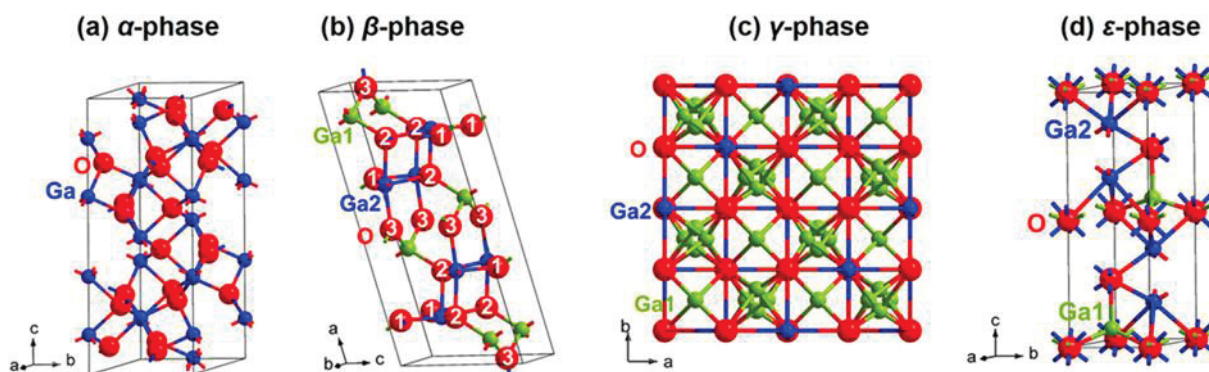


Fonte: Extraída e adaptada da Ref. Gutiérrez et al. (2020).

2.2 POLIFORMISMOS E ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE GÁLIO

O óxido de gálio possui vários polimorfos, que foram estudados inicialmente por Roy et al. (1952). Este relata cinco polimorfos, sendo eles β , γ , α , δ e ϵ , conforme Figura 5, extraída da ref. Zhang et al. (2020).

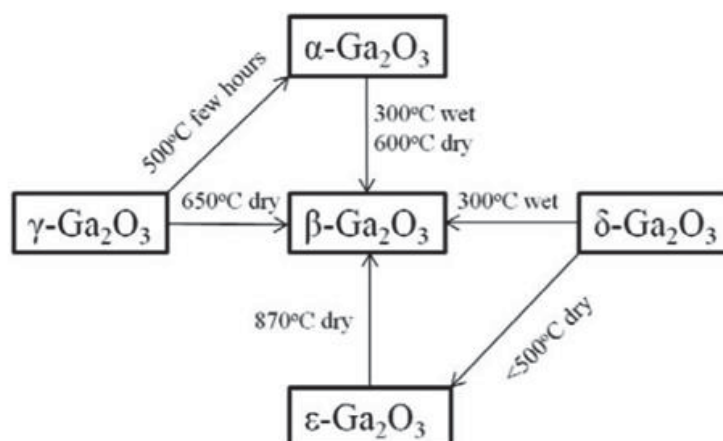
Figura 5 - (a) Estrutura cristalina romboédrica de α - Ga_2O_3 : semelhante a corindo, com apenas Oh (azul) coordenado com Ga. (b) Estrutura cristalina monoclínica β - Ga_2O_3 : cátions Ga localizados em Td (Ga1, verde) e coordenado com Oh (Ga2, azul). Os ânions de Oxigênio são compactados em uma estrutura cúbica distorcida com dois tipos coordenados triplos (O1 e O2) e um tipo coordenado quádruplo (O3). (c) Estrutura de rede espinélio defeituosa cúbica da fase γ - Ga_2O_3 : consiste em Td (Ga1, verde) e Oh (Ga2, azul), sendo Ga coordenado com uma proporção de 1:2. (d) Estrutura Ortorrômbica de ϵ - Ga_2O_3



Fonte: Extraída da Ref.Zhang et al. (2020).

Yoshioka et al. (2007) investigaram as estruturas energéticas de cinco polimorfos do Ga_2O_3 utilizando cálculos de primeiros princípios. A energia de formação segue a seguinte ordem $\beta < \epsilon < \alpha < \delta < \gamma$, conforme a Figura 6.

Figura 6 - Relação de conversão entre os cinco polimorfos do Ga_2O_3



Fonte: Extraída da Ref Yoshioka et al. (2007).

O γ -Ga₂O₃ com alta área superficial de 116 m²·g⁻¹ pode ser obtido pelo método de calcinação a 500 °C. Perto de 700 °C, a fase γ se transforma na fase β estável (LI; WEI; BEHRENS, 2012).

O tamanho do cristalito do espinélio de γ -Ga₂O₃ que foi formado hidrotermicamente a 180~240 °C por 5 h estava na faixa de dimensão de 5 a 9 nm. O *gap* óptico do γ -Ga₂O₃ conforme preparado era de 4,88 eV. Os nanocristais de γ -Ga₂O₃ sintetizados a 180 °C mostraram uma emissão de luz violeta-azul visível de banda larga com um pico de comprimento de onda em 410 nm, centrado em cerca de 425 nm sob excitação em 325 nm. A intensidade de emissão do γ -Ga₂O₃ sintetizado a 210 e 240 °C foi menor do que 180 °C. A estrutura do tipo espinélio de γ -Ga₂O₃ foi mantida até 600 °C, após o aquecimento a 800 °C foi totalmente transformada em β -Ga₂O₃ (HIRANO; SAKODA; HIROSE, 2016).

Os filmes de Ga₂O₃ depositados a temperaturas \geq 500 °C são nanocristalinos de fase β . As correspondentes características mecânicas, nomeadamente a resistência e o módulo de elasticidade, apresentam uma forte correlação com as características estruturais. A resistência e o módulo de elasticidade aumentam de 17 para 27 GPa e 250 para 290 GPa, respectivamente, com o aumento da temperatura de 25 para 700 °C (BATTU; RAMANA, 2018).

Os resultados de Kishimura; Matsumoto (2018), combinados com os resultados da simulação numérica indicam que a transição de fase induzida pelo choque de β para α -Ga₂O₃ foi iniciada em várias centenas de nanossegundos. A análise das amostras em choque sugere que a pressão inicial para a transição da fase β para α -Ga₂O₃ está entre 11 e 16 GPa.

Já os estudos estruturais dos nanocristais de γ -Ga₂O₃ (2,5 nm de diâmetro) feitos por Castro-Fernández et al. (2020), obtidos por via de síntese coloidal e sua evolução com tratamento térmico, mostrou uma transformação gradual dos nanocristais γ -Ga₂O₃ em direção aos β -Ga₂O₃ ocorre em diferentes domínios estruturais em diferentes temperaturas. Em ca. 300 °C, as mudanças na estrutura local mostraram uma distorção aumentada das unidades poliédricas e revelaram o aparecimento de pequenos domínios β -Ga₂O₃ (ca. 1 nm), enquanto a transformação da fase principal ocorreu entre 550 e 750 °C e foi associado a um aumento no comprimento de coerência da fase β -Ga₂O₃.

Para o sistema Ga₂O₃-Al₂O₃ nas estruturas corindo e monoclinica em relação à entalpia e energia livre de Gibbs temos: na estrutura monoclinica, a entalpia de

mistura foi baixa para a concentração molar de Al menor que 84%, com possibilidade de superação suficiente de ligas ordenadas pela contribuição da entropia. A energia livre de Gibbs em ambas as estruturas foi negativa a 500 °C, que é uma temperatura de crescimento típica. Também identificaram a região de fase estável de $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ no diagrama de fase com metaestabilidade, que é mais ampla do que os sistemas de liga GaN-AlN (KIM et al., 2021).

Zhang et al. (2018), fabricaram nanofolhas (*nanosheets*) de γ - Ga_2O_3 e os converteram em *nanosheets* de β - Ga_2O_3 aquecendo-as por 3 horas a 750 °C. No entanto, β - Ga_2O_3 com uma maior cristalinidade mostra uma menor atividade fotocatalítica em comparação com γ - Ga_2O_3 . O rendimento quântico aparente médio é calculado como 0,29% para *nanosheets* de β - Ga_2O_3 e 1,82% para *nanosheets* de γ - Ga_2O_3 . Taxas de separação e transferência mais eficientes de portadores foto gerados e áreas específicas maiores foram encontradas em γ - Ga_2O_3 . Com base na análise das estruturas de γ - Ga_2O_3 e β - Ga_2O_3 , propõe-se que a estrutura desordenada ou defeituosa contribui para a melhora da atividade fotocatalítica.

Playford et al. (2013), identificaram um polimorfo transiente κ - Ga_2O_3 , apresentando a mesma estrutura ortorrômbica do κ - Al_2O_3 , mas os autores afirmam que não foi possível isolá-lo do politipo β . O κ - Ga_2O_3 ortorrômbico pode ser descrito como um subgrupo ordenado da fase ϵ - Ga_2O_3 hexagonal. Um possível esquema de ordenação do Ga no hexagonal ϵ - Ga_2O_3 (octaedro que compartilha a borda e o tetraedro que compartilha o canto formam fitas em zigue-zague) resulta κ - Ga_2O_3 (CORA et al., 2017).

A formação modulada de vacâncias de oxigênio em *nanosheets* γ - Ga_2O_3 e demonstram que a espessura não é o fator decisivo na reação fotocatalítica de hidrogênio. A caracterização estrutural indicou que *nanosheets* γ - Ga_2O_3 preparado a 160 °C com folhas ultrafinas possui maior concentração de vacâncias de oxigênio e desempenho fotocatalítico. As vacâncias de oxigênio aumentam a reatividade dos sites ativos, enquanto as *nanosheets* trazem mais sites ativos e promovem a separação e transferência dos portadores foto gerados (ZHANG et al., 2018).

Penner et al. (2016), realizaram medições de espectroscopia Raman, juntamente com testes de reatividade que indicam que δ - Ga_2O_3 exibe muitas propriedades de ϵ - Ga_2O_3 . E que de fato ϵ - Ga_2O_3 e β - Ga_2O_3 aparecem como uma mistura. Foram relatados até o momento oito polimorfos para o óxido de gálio conforme o Quadro 1.

Quadro 1 - Polimorfos de Ga₂O₃ relatados na literatura

Polimorfo	Sistema	Grupo espacial	Parâmetros de Rede (a)	Referência
α	Hexagonal	Rc3	a = 4,9825	Marezio; Remeika (1967)
			b = 13,433	
β	Monoclínico	C2/m	a = 12,214	ÄHMAN et al. (1996)
			b = 3,0371	
			c = 5,7981 β = 103,83	
γ	Cúbico	Fdm3	a = 8,22	POHL (1968)
κ	Ortorrômbico	Pna2 1	a = 5,0463	Cora et al. (2017)
			b = 8,7020	
			c = 9,2833	
δ	Cúbico	Ia3	a = 9,491	Yoshioka et al. (2007)
ε	Hexagonal	P6 3 mc	a = 2,9036	Playford et al. (2013)
			a = 9,2554	
		P1		Wang <i>et al.</i> (2020)
		Pmc21		

Fonte: A autora (2022).

Wang et al. (2020), descobriram dois novos polimorfos do Ga₂O₃. Eles pertencem aos grupos espaciais P1 e Pmc21 consistindo em átomos de Ga coordenados de quatro e cinco vezes. Eles têm energia de formação comparável com β e α-Ga₂O₃ com a diferença de energia de vários meV por átomo e exibem estabilidade de fônons. Da mesma forma, as novas fases mostram lacunas com pequenas massas eletrônicas efetivas, comparando-as com outras fases conhecidas.

Uma extensa investigação de γ-Ga₂O₃, fase metaestável, mostrou que ele tem uma estrutura espinélica de defeito cúbico (Fd3m) com distribuição desordenada de vacâncias de oxigênio. O acompanhamento do γ-Ga₂O₃ metaestável ao longo de dois meses mostra que as vacâncias apresentam mobilidade mesmo à temperatura ambiente, que tendem a se ordenar. As vacâncias de γ-Ga₂O₃ não estequiométrico tendem a se ordenar após um ano (CORA et al., 2020).

Apesar do grande interesse da comunidade científica no β-Ga₂O₃ um semiconductor estável térmica e quimicamente, de *bandgap* largo e baixo custo Playford *et al.* (2014), algumas limitações ainda se fazem presentes, como a melhoria da estrutura monoclínica e o controle da condutividade elétrica intrínseca do tipo n (DELGADO; AREÁN, 2005).

Juárez-Amador et al. (2019), estudaram a formação controlada de nano-cristalitos de γ -Ga₂O₃ a partir de filmes amorfos de Ga₂O₃ crescidos por RF-Sputtering em temperatura ambiente, conduzida por nanocamadas de metais do grupo IB (Cu, Ag ou Au), e recozidos em atmosfera seca de N₂ a 350 °C por 50, 100 e 150 min. À medida que o tempo de recozimento foi aumentado, a transição de Ga₂O₃ amorfo para a fase γ -Ga₂O₃ nanocristalina foi detectada por análise de difração de raios X. A formação de nanocristalitos são octaédricos, triangulares e esféricos com tamanhos de ~ 5 a 50 nm de acordo com a análise FE-SEM.

Usando a microscopia eletrônica de varredura de resolução atômica (STEM), um estudo verificou a presença do γ -Ga₂O₃ nos filmes de β -Ga₂O₃ cultivados por epitaxia de feixe molecular (MBE) e a classificou como um defeito onipresente. Nesses filmes não dopados a fase γ aparece como ilhas de nucleação em temperaturas de 400 °C. Nos filmes dopados a fase γ apresenta-se na forma de uma fina camada e em temperaturas próximas a 600 °C. Após o recozimento em até 400 °C a região da fase γ cresce acima da superfície inicial, acompanhando uma diminuição nos intersticiais de Ga na fase β , sugerindo que a difusão dos intersticiais de Ga em direção da superfície seja o mecanismo de crescimento da fase γ (CHANG et al., 2021).

Filmes de matriz de nanofios de Ga₂O₃ são cultivados nos substratos α -Al₂O₃ (0001) pela inserção de camadas intermediárias ultrafinas de Al₂O₃ através da técnica LMBE. A cristalinidade, a morfologia da superfície, o *bandgap* e a fotocondutividade dos filmes crescidos dependem da difusão térmica do íon e do relaxamento de estresse do Al₂O₃ inserido na camada. Esta técnica melhora a responsividade e os efeitos de dispersão de luz se tornam mais fortes (CUI et al., 2016).

Dentre todos os polimorfos do Ga₂O₃ o γ -Ga₂O₃ apresenta um *bandgap* direto e indireto estimados em 5,0 e 4,4 eV respectivamente (OSHIMA et al., 2012).

Se comparada à fase β , a fase γ é metaestável, mas possui propriedades físicas interessantes e aplicações promissoras. Ela apresenta uma estrutura do tipo espinélio defeituosa contendo vacâncias catiônicas em sítios tetraédricos e octaédricos, o que a torna candidata para semicondutores magnéticos diluídos da nova geração (ZHANG et al., 2018).

Desse modo, um novo material semicondutor ferromagnético sem dopagem por terras raras, crescido por uma técnica simples e de custo relativamente baixo, como o demonstrado neste estudo, é de grande relevância científica.

2.3 VACÂNCIAS E DOPANTES NO ÓXIDO DE GÁLIO

Chen et al. (2021) provaram através de experimentos e cálculos de primeiros princípios que a densidade de vacância de oxigênio e a desordem cristalina do Ga_2O_3 podem ser ajustadas pela modulação da razão O/Ga durante o processo de crescimento do filme. A introdução de vacâncias e o estreitamento do *bandgap* melhoram a condutividade elétrica do filme.

Para um filme de fase γ puro mantido à temperatura ambiente, o índice de refração na região da luz visível é 2,0 ~ 2,1 e os *bandgaps* diretos e indiretos são estimados em 5,0 e 4,4 eV, respectivamente (OSHIMA et al., 2012).

A estrutura espinélica ideal do tipo AB_2O_4 pode ser representada por uma matriz $2 \times 2 \times 2$ de uma subcélula de oxigênio empacotado em uma estrutura cúbica de face centrada. Cálculos de primeiros princípios indicam que as vacâncias de cátions estão localizadas principalmente no sítio octaédrico (GUO et al., 2019).

O politipo $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nanocristalino metaestável com dimensões de partículas em torno de 2 nm foi preparado pelo método de co-precipitação e sua estrutura foi estudada por difração de pó de raios X. As reflexões de Bragg nos difratogramas apresentam-se alargadas o que indica desordem estrutural. A estrutura obtida do $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tem vacâncias nas posições 8a e 16d do espinélio e átomos adicionais nas posições 8b, 16c e 48f (NIKULINA et al., 2016).

Yoshioka et al. (2007), também investigaram a estrutura do $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Estes autores utilizaram supercélulas de 40 átomos com diferentes arranjos, nas quais dois sítios de Ga entre os 18 disponíveis são escolhidos para ficarem vagos. Nenhuma preferência é identificada claramente para a ocupação destes locais. Foram encontradas 14 estruturas distintas, o que sugere a distribuição desordenada das vacâncias, assumindo essa estrutura como espinélio defeituoso.

Medidas de resposta temporal sob iluminação de raios X indicam que uma fotocorrente maior ocorre em filmes depositados com menor conteúdo de oxigênio. Um modelo estrutural combinado com cálculos teóricos é proposto para explicar o aumento da fotorresponsividade aos raios X. Nesse modelo, a desaceleração da taxa de aniquilação é causada pela neutralização de estados de vacância de oxigênio mais ionizados. Nenhuma degradação significativa do desempenho do dispositivo sob radiação UV e de raios X é observada após o teste de flexibilidade. Esta descoberta informa uma nova maneira de projetar os detectores de raios X flexíveis e outros

detectores de radiação ionizante baseados em materiais de óxido amorfo (LIANG et al., 2019)

A incorporação de íons dopantes em filmes finos pode fornecer funções ou propriedades interessantes, modificando a estrutura, o tamanho, a concentração e suas características (OSHIMA et al., 2012).

A seguir temos alguns dopantes para o γ -Ga₂O₃ que foram relatados na literatura até o presente momento, mostrados no Quadro 2.

Segundo Huang et al. (2007), o γ -Ga₂O₃ é um material spintrônico e suas camadas epitaxiais dopadas com Mn mostram inclusive ferromagnetismo à temperatura ambiente. Este ordenamento magnético é completamente inesperado pois o γ -Ga₂O₃ é um material diamagnético em volumes macroscópicos.

Filmes finos de γ -Ga₂O₃ dopados com Mn e com uma estrutura de espinélio defeituosa foram crescidos epitaxialmente em substratos de espinélio (100) usando a técnica de deposição de laser pulsado. A qualidade cristalina destes filmes depende fortemente das condições de preparação, particularmente, da temperatura do substrato e da densidade de energia do laser, bem como da concentração de Mn (HAYASHI et al., 2011a).

Com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica dos filmes β -Ga₂O₃, eles fizeram a dopagem com Sn usando o método de *co-sputtering*. O crescimento de β -Ga₂O₃ foi confirmado pelo padrão de DRX, mas após a dopagem, a fase β foi transformada para a fase γ pela dopagem com Sn. Para melhorar a qualidade cristalina, um recozimento adicional a 900 °C por 60 min foi realizado no filme dopado com Sn (KUDOU et al., 2012).

Portanto, a indução de ordenamento magnético do γ -Ga₂O₃ foi demonstrada somente com a dopagem por átomo de ferro.

Quadro 2 - Materiais usados como dopantes no γ -Ga₂O₃

γ -Ga ₂ O ₃			
Dopante	Técnica	Resultado	Referência
Au	Sol-gel alcoólico.	Para aplicações onde γ -Ga ₂ O ₃ em solução sólida com γ -Al ₂ O ₃ dopado com micropartículas de ouro permitiu seu uso como catalisador em reações químicas seletivas de álcoois.	Su et al. (2008)

B	Epitaxia em fase de vapor metalorgânico.	Favoreceu o crescimento da fase β -Ga ₂ O ₃	Gottschalch et al. (2019)
Cu	Recozimento a 700 °C em atmosfera de nitrogênio para dopagem de Cu.	Estabilização da fase metaestável do γ -Ga ₂ O ₃ e apresentação de uma forte fotoluminescência azul, devido a mais vacâncias de oxigênio.	Liu, Q. et al. (2018)
Tm	Método convencional de têmpera por fusão.	Dopagem de γ -Ga ₂ O ₃ com íons de terras raras európio (Eu ³⁺) ou túlio (Tm ³⁺) e cromo (Cr ³⁺) possibilitou que nano-cerâmicas vítreas emitissem luz de cores azul e vermelha com devida excitação dos níveis de energia dos orbitais 4f ⁿ e 5d ⁿ , possibilitando absorção e emissão de fótons após dopagem.	Chen et al. (2015)
Cr			
Eu			
Eu	Método convencional de têmpera por fusão.	Modificação das características fotoluminescentes do γ -Ga ₂ O ₃ com a incorporação de terras raras, como intensidade de emissão de fótons (- 30%), comprimento de onda de pico de emissão (em aprox. 3 nm) e largura de banda (de 68 para 58 nm).	Gao et al. (2018)
Fr			
Nd			
Yb			
Fe	Epitaxia de feixe molecular a laser.	Cálculos de primeiros princípios indicavam que γ -Ga ₂ O ₃ com deficiência de cátion apresentavam um momento magnético cerca de 1 μ B e após a dopagem apresentou 5,73 μ B.	Huang et al. (2020)
Li	Eletroquímico.	Com uso de EDA (etilenodiamina), íons Li ⁺ fixaram-se nas vacâncias de Ga-EDA-H ₂ O derivadas de γ -Ga ₂ O ₃ , possibilitando que uma nova estrutura nanoporosa no gálio oxinitrito possa ser obtida, possibilitando intercalação de íons Li ⁺ para possível utilização em baterias de íon-lítio e células de combustível.	Tang et al. (2010)

Mn	Epitaxia de feixe molecular a laser.	As propriedades optoeletrônicas dos fotodetectores tipo Schottky (PD), baseados em filmes finos γ -(Ga _{1-x} Mn _x) ₂ O ₃ são relatadas no sistema experimental, o γ -(Ga _{0,96} Mn _{0,04}) ₂ O ₃ PD e exibem a maior razão luz-escuridão (LDR) de $6,89 \times 10^3$, que é duas ordens de magnitude maior do que o β -Ga ₂ O ₃ PD puro preparado nas mesmas condições.	Huang et al. (2020)
Mg	Deposição e crescimento epitaxial com uso de laser pulsado.	Crescimento de filme de γ -Ga ₂ O ₃ sobre substrato de MgAl ₂ O ₄ com maior eficiência energética e homogeneidade na interface entre os cristais do que sem dopagem com Mn.	Hayashi et al. (2011b)
N	Submersão em atmosfera de NH ₃ por 5 a 10 horas.	Para tentar promover atividade fotocatalítica em óxidos de gálio para redução de CO ₂ em água sob irradiação de luz visível. A redução fotocatalítica do CO ₂ foi insignificante e são necessárias novas tentativas para supressão da auto-oxidação e evolução do nitrogênio nas amostras.	Kato et al. (2018)
Si	Laser pulsado.	As propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes de Si-dopado com γ -Ga ₂ O ₃ crescidos epitaxialmente sob substrato de MgAl ₂ O ₄ (100) por deposição de laser pulsado, exibiu condutividade do tipo n com uma concentração de portador de $1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e uma mobilidade Hall de $1,6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 300 K. A energia de ativação do doador foi estimada em menos de 7 meV de propriedades de transporte quase independentes da temperatura até 77 K. A dopagem de impurezas bem-sucedida indica que γ -Ga ₂ O ₃ pode ser usado como um semiconductor de intervalo de banda larga do tipo n.	Oshima et al. (2015)
Zn	Sol-gel.	Apresentou o <i>gap</i> óptico entre 4,13 e 3,97 eV, ampla banda de excitação de fotoluminescência de 330 a 475 nm com a excitação de luz ultravioleta próxima e luz azul.	Vasanthi et al. (2019)

Fonte: A autora (2022).

2.4 INDUÇÃO DE MAGNETISMO EM γ -GA₂O₃

Os avanços na obtenção de semicondutores ferromagnéticos à temperatura ambiente aumentam as possibilidades de criação e comercialização de dispositivos spintrônicos.

Durante os últimos 20 anos, a pesquisa intensiva em materiais semicondutores magnéticos levou à descoberta de dois fatos interessantes. O ferromagnetismo à temperatura ambiente é observado em óxidos semicondutores não dopados com orbitais d ou f vazios ou completamente preenchidos, e dopantes não magnéticos podem induzir ou aumentar o ferromagnetismo à temperatura ambiente em materiais semicondutores não magnéticos (YAKOUT, 2021).

Especificamente, defeitos pontuais em nanomateriais óxidos semicondutores ou isolantes que na forma estequiométrica e pura são intrinsecamente diamagnéticos, podem induzir o ferromagnetismo quando sítios de defeito se formam. Ao redor dos sítios de defeitos ocorre uma redistribuição de cargas eletrônicas e, eventualmente, a formação de momentos magnéticos locais efetivos que podem tornar-se magneticamente interagentes mediante a percolação dos sítios de defeitos através da estrutura de bandas eletrônicas (MAL et al., 2010). A estabilidade da estrutura de bandas eletrônicas, mesmo acima da temperatura ambiente, viabiliza a presença de ordenamentos magnéticos em temperaturas altas para aplicações tecnológicas.

A indução de ferromagnetismo por dopagem e controle de defeitos pontuais em nanomateriais óxidos (como Ga₂O₃ e GaO) que na forma estequiométrica e pura são intrinsecamente diamagnéticos, atrai grande atenção da comunidade de nanomagnetismo como uma nova classe de materiais ferromagnéticos de baixo custo sem a presença de terras raras e cobalto cujo custo comercial é alto. No entanto, a origem dos momentos magnéticos e os mecanismos físicos de interação entre centros magnéticos permanecem ainda controversos.

Dentre os polimorfos do Ga₂O₃ o γ -Ga₂O₃ não dopado, com indução de vacâncias de oxigênio, é indicado pelo seu custo e técnica simples de preparo. Ele cresce sob um substrato de safira e não utiliza dopagem com terras raras.

2.5 TÉCNICAS DE CRESCIMENTO E ANÁLISES UTILIZADAS

2.5.1 Evaporador por Feixe de Elétrons (EB-PVD)

A evaporação térmica ou deposição de vapor é uma técnica simples de deposição física de vapor metálico, utilizada para recobrimento de superfícies com um filme metálico constituído por materiais não refratários.

Esta técnica de evaporação consiste em aquecer através da incidência de um feixe eletrônico produzido por um canhão de elétrons sobre um alvo do material a ser depositado. Elevando a temperatura até temperatura de fusão obtém-se uma pressão de vapor suficientemente alta para que a fonte evapore/sublime o material do alvo em direção a região da câmara de alto-vácuo onde se encontra o porta-amostra com os substratos. O fluxo de material do alvo é direcionado aos substratos, levando em conta a pressão residual no interior da câmara de deposição que deve ser baixa o suficiente para que o caminho livre médio das partículas do material evaporante no sistema seja muito maior que a distância entre a fonte e o substrato. Para isto ocorrer, o sistema encontra-se sob uma pressão muito inferior à pressão atmosférica. O material que é conduzido através do ambiente de vácuo da câmara atinge o substrato, onde condensa e adere.

Para que um átomo ou molécula deixe a superfície do material, é preciso que a energia cinética corresponda ao componente perpendicular a superfície, seja maior que a necessária para manter as forças intermoleculares.

A energia cinética é aumentada com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre com a perda de energia do material, sendo suprida continuamente ao substrato através do feixe de elétrons pelo sistema de controle de deposição.

Ao encontrar a superfície do substrato, que se encontra a uma temperatura menor do que o material no alvo, as partículas condensarão e formarão o filme, desde que exista um coeficiente de adesão não nulo.

Para a obtenção de um bom filme é necessário um sistema de vácuo eficiente, garantindo assim a pureza do material depositado. As partículas liberadas da fonte devem viajar na câmara com suas respectivas velocidades ao longo de uma linha reta até colidir com outra partícula ou atingir o substrato.

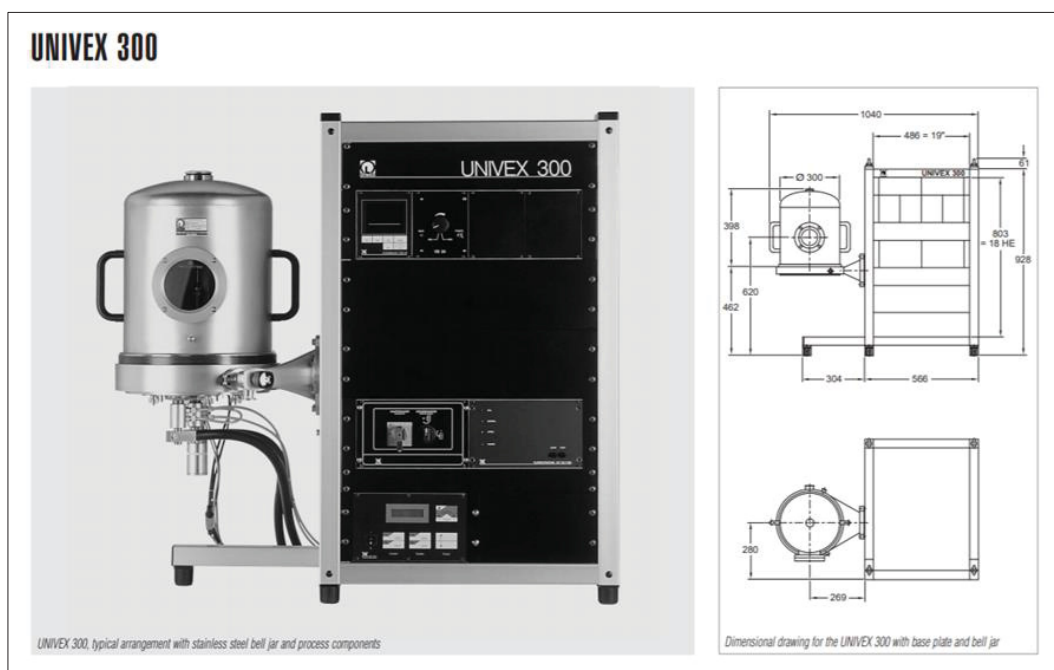
A pressão residual de base na câmara deve ser baixa, assegurando assim um menor número de colisões entre fonte e substrato, ou seja, a quantidade de partículas

espalhadas antes de atingir o substrato por colisões em função da quantidade de partículas do gás residual

As principais limitações desta técnica são os metais refratários que devido ao seu alto ponto de fusão se tornam inviáveis e a contaminação do filme pela evaporação de material do filamento durante o aquecimento, sendo a primeira não aplicável ao crescimento deste filme e a segunda pouco provável, devido a temperatura utilizada.

Abaixo na Figura 7 temos uma foto e um esquema de um evaporador por feixe molecular da marca Leybold modelo Univex 300.

Figura 7 - Foto e esquema do EB-PVD



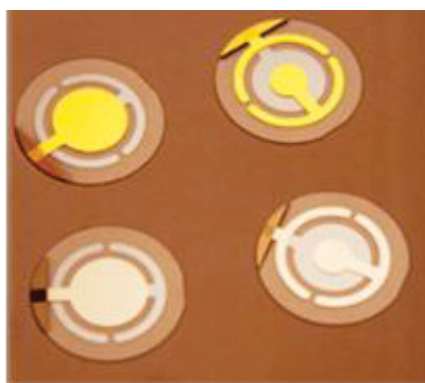
Fonte: http://www.chem.ucla.edu/~craigim/pdfmanuals/catalogs/c19e_univex.pdf, acesso em 12/07/2020.

No EB-PVD, um canhão de elétrons operado sob alta voltagem é usado para gerar um feixe de elétrons pelo processo de emissão de elétrons estimulada por campo. O feixe eletrônico é direcionado e focalizado ao material alvo no interior do cadinho através de um campo magnético. Assim, o material evapora ou sublima atingindo o substrato mantido sobre um porta-amostra, onde condensa e adere sob uma certa taxa de deposição, todo esse processo ocorre sob alto vácuo.

A medição de espessura do filme "*in-situ*" é registrada através do sensor tipo microbalança de quartzo, o qual se encontra dentro da câmara, conectado a um

monitor da LEYBOLD, modelo XTC-INFCON, previamente calibrada usando perfilômetro. O princípio físico da medição do sensor baseia-se na variação da frequência de oscilação do cristal de quartzo, que é inversamente proporcional a massa do material depositada sobre a superfície do cristal de quartzo oscilante. Através deste sensor, mostrado na Figura 8, é possível realizar a leitura da taxa de deposição ($\text{\AA}/\text{s}$) do material.

Figura 8 - Sensor para balança de quartzo



Fonte: Figura extraída da referência Dwyer; Hellinga (2004).

Os cadinhos contendo o material evaporante mais utilizados são os de tungstênio (W), tântalo (Ta) e molibdênio (Mo). Estes devem ter reatividade mínima com os compostos a serem depositados.

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, essas imagens criadas têm uma aparência tridimensional e permite avaliar os aspectos topográficos, verificar a composição microquímica (EDS) e outras características superficiais da amostra.

O funcionamento do MEV consiste na utilização de um filamento de tungstênio aquecido para produzir um feixe de elétrons que é acelerado e direcionado para a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. Ao interagir com a amostra este feixe produz elétrons e fótons que são coletados por um detector e convertidos em um sinal de vídeo. A imagem resulta da amplificação de um sinal obtido a partir da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. A resolução espacial

depende da energia com que estas partículas atingem o detector ou são capturadas por ele. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo possível detectar seletivamente os elétrons secundários e os retroespalhados que possuem maior energia que os anteriores (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

2.5.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

As análises de EDS são utilizadas para microanálise qualitativa e semiquantitativa de elementos químicos presentes na amostra. Através de uma sonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), é detectado a deflexão dos elétrons e cada componente químico tem seu espalhamento característico identificado e quantificado. Assim podemos obter um espectro da composição microquímica em pontos específicos e o mapeamento de áreas determinadas da amostra. Nas amostras de filme finos por terem uma espessura muito reduzida, acaba-se observando também os elétrons originados no substrato provenientes de uma região cuja geometria tem o formato de um “garrafão”. Portanto, não podemos usar estas medidas como diretamente qualitativas. Com o EDS pode-se observar as contribuições provenientes de todas as camadas do filme fino juntamente com o substrato.

2.5.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na Microscopia de Força Atômica (AFM), uma sonda com formato piramidal com ápice extremamente fino varre a superfície da amostra ao longo de grandes distâncias (vários micrômetros), enquanto é mantida afasta do relevo da superfície em alturas de poucos nanômetros. Esta sonda é montada sobre a extremidade de um cantiléver que se deflete conforme as forças de interação entre a sonda e a superfície da amostra. Esta deflexão é monitorada por um feixe de laser refletido por uma superfície metalizada na parte traseira do cantiléver. Este sinal é captado por um detector tipo CCD e é processado num computador, gerando um mapa da topografia da superfície da amostra. As forças de interação entre sonda – amostra pode ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda – amostra e o posicionamento da ponta em relação à superfície da amostra, seu posicionamento é realizado através de um sistema piezoelétrico de alta precisão.

Os modos de operação são:

- Não-contato, onde a interação sonda – amostra é atrativa;
- Contato, com interação repulsiva;
- Contato Intermitente, onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo;
- Contato intermitente de força máxima, onde a sonda entra em contato periodicamente com a amostra e a força de interação do nível pN é medida diretamente pela deflexão do cantilever. Um ciclo de realimentação mantém a força de pico abaixo de 10 pN em taxas de atuação de até 8 kHz ao ar.

2.5.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada entre outras coisas para identificar a estrutura cristalina de compostos, quando esses a possuem.

O feixe de raios X é gerado a partir de um alvo metálico, comumente de cobre, que é bombardeado por um feixe de elétrons emitido por um filamento, geralmente de tungstênio aquecido. Este feixe de elétrons excita os elétrons das camadas eletrônicas dos átomos da amostra que em meio aos diferentes processos de excitação eletrônica resultam na emissão de raios X.

Utilizando feixes de raios X para a obtenção dos difratogramas de raios X mediante a incidência do feixe sobre amostras na geometria de Bragg-Brentano com varredura θ – 2θ convencional, obtém-se os parâmetros de rede do material da amostra. Sendo ainda possível obter informações como fase formada do material, tensões residuais, ou ainda, a espessura da camada formada no caso mediante a refletividade de raios X em baixos ângulos.

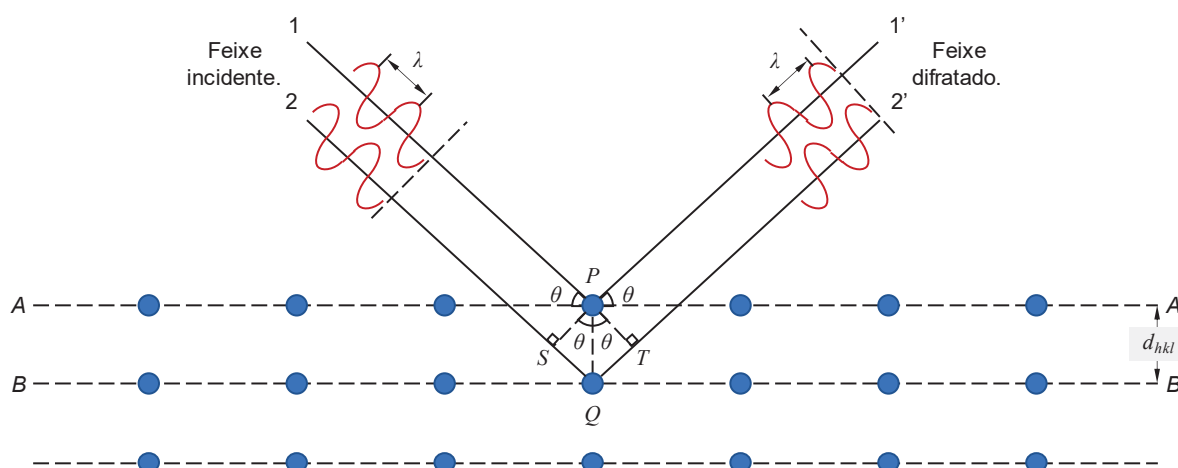
As condições para que ocorra a difração de raios X e reflexões de Bragg é dada pela condição expressa pela Lei de Bragg:

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro (ordem de difração), d à distância interplanar para o conjunto de planos atômicos da estrutura cristalina identificados pelos índices de Miller dados na forma de três números inteiros h , k e l , usando nomenclatura padrão de índices de Miller e θ ao ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos

cristalinos. Neste caso, uma reflexão de Bragg com uma dada intensidade difratada poderá ser observada posicionando um detector de raios X no ângulo 2θ da direção de incidência, conforme ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Ilustração do processo de difração de raios X num arranjo de átomos



Fonte: a autora (2022).

As intensidades relativas difratadas determinadas pelos fatores de estrutura e de espalhamento atômico e as distâncias interplanares são características únicas de cada material. Essas informações compõem a base de dados utilizada na caracterização das amostras submetidas a essa técnica, que podem ser encontradas no acervo de bases disponibilizado pela CAPES.

Um banco de dados contendo informações cristalográficas básicas, além de algumas propriedades físicas de compostos cristalinos é mantido e continuamente atualizado pelo *International Center For Diffraction Data* (ICDD), com sede nos Estados Unidos. Ademais, publicações científicas recentes em periódicos internacionais indexados tradicionais podem sempre ser usadas como fontes bibliográficas.

2.5.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia na incidência de um feixe de luz monocromático de frequência ν_0 sobre uma amostra, a qual deseja-se analisar as características moleculares sobre a incidência deste feixe de luz. A espectroscopia

Raman é uma técnica normalmente usada para determinar modos vibracionais característicos de materiais resultantes de ordenação química local. Ademais, fornece informações sobre estrutura química, fase e polimorfia, cristalinidade e interações moleculares.

A fração maior da luz dispersada apresenta a mesma frequência da luz incidente, mas uma fração menor apresenta mudanças na frequência devido à interação da luz com os níveis quantizados da matéria. Essa luz espalhada que mantém a frequência ν_0 é conhecida como espalhamento de Rayleigh. Esse espalhamento acontece se o objeto em questão é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, e não fornece nenhuma informação sobre a composição da amostra analisada. A luz espalhada que apresenta frequências distintas em relação à radiação incidente, é a que proporciona informações sobre a amostra. Esta luz é conhecida como espalhamento Raman. As novas frequências $+\nu_r$ e $-\nu_r$, são as frequências Raman, características da luz incidente com os níveis quantizados da amostra. As variações de frequência observadas no fenômeno de espalhamento Raman dependem da energia dos quanta de energia absorvidos ou emitidos na interação.

Algumas características dos materiais, tais como: propriedades químicas, dureza e simetria da rede cristalina, podem ser explicadas apenas pela estrutura atômica estática. No estado sólido, o movimento atômico não é aleatório, e sim determinado pelas forças que os átomos exercem uns sobre os outros através das ligações químicas presentes. Neste caso, os átomos da rede cristalina podem ser mais facilmente descritos em termos de vibrações coletivas de átomos. Em outras palavras, em termos de modos normais de vibração (MCCREERY; WINEFORDNER, 2000).

Estes modos normais de vibração do sistema podem ser descritos como uma onda elástica no sólido. A quantização da energia destes modos normais de vibração da rede cristalina conduz ao que se denomina fônons de rede, caracterizados por um quantum de energia.

2.5.7 Magnetometria de Amostra Vibrante

Em um sistema VSM, a amostra é colocada dentro de bobinas de detecção, e uma vibração periódica longitudinal a direção do campo magnético é aplicada. O resultado é a alteração de fluxo magnético o que induz uma tensão no arranjo de bobinas captadoras (gradiômetro), variação essa que é proporcional ao momento magnético da amostra, conforme a equação abaixo.

$$V_{bobina} = d\varphi/dt = d\varphi/dZ \cdot dZ/dt \quad (2)$$

Na equação (2), φ é o fluxo envolvido pelas bobinas de detecção, Z é a posição vertical da amostra em relação a bobina e t é o tempo. Logo, dZ/dt é a velocidade da amostra vibrando. Para um sinal senoidal imposto à amostra, a tensão induzida na bobina é dada pela equação:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3)$$

Na equação (3), C é a constante de acoplamento entre as bobinas, m é o momento magnético DC da amostra, A é a amplitude de vibração e f a frequência de vibração. O campo magnético pode ser gerado por um eletroímã ou uma bobina supercondutora que pode gerar altos campos magnéticos. O módulo de suporte das bobinas detetoras contém um gradiômetro de primeira ordem e um termômetro para o monitoramento da temperatura na amostra (FONER, 1959).

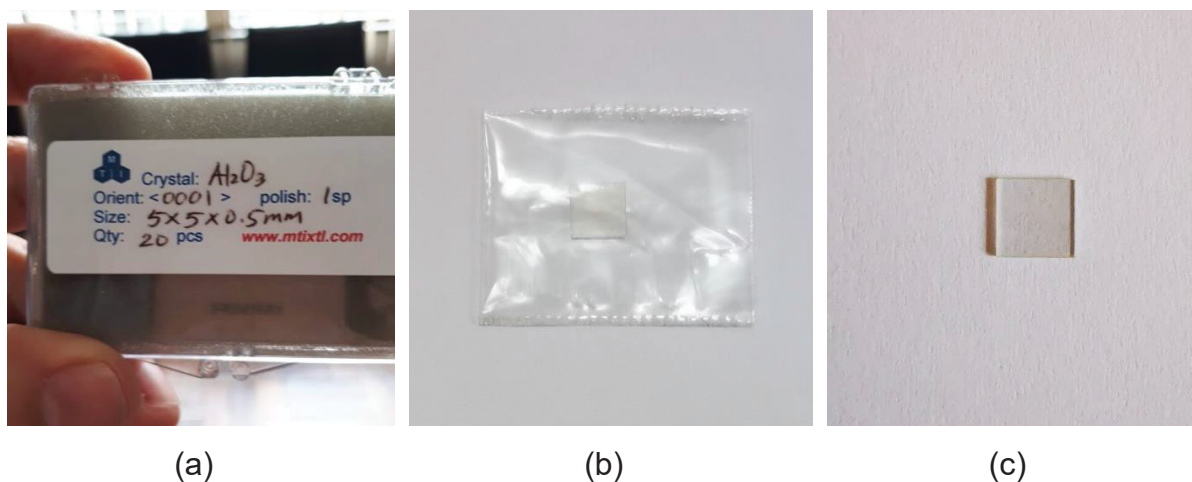
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos relativos ao crescimento de filmes finos pela técnica de deposição de vapor físico por feixe de elétrons (EB-PVD acrônimo inglês para *Electron-Beam Physical Vapor Deposition*), em presença de oxigênio gasoso, que é uma técnica simples de produção. Bem como uma breve abordagem das técnicas de caracterização e os materiais utilizados no trabalho.

3.1 SUBSTRATO DE SAFIRA

Os substratos comerciais são adquiridos envoltos em um envelope plástico selado individualmente, protegidos por espumas e acondicionadas em embalagem plástica externamente, conforme Figura 10.

Figura 10 - (a) Embalagem identificada do substrato de Safira, (b) Embalagem individual do substrato e (c) substrato de safira



Fonte: a autora (2019).

Conforme fabricante e fornecedor, as propriedades físicas do cristal Al₂O₃ são:

- Pureza do cristal: > 99,99%;
- Temperatura de fusão: 2040 °C;
- Densidade: 3,98 g/cm³;
- Dureza: 9 (mohs);
- Expansão térmica: 7,5 (x 10⁻⁶/°C);

- Calor específico: 0,10 (cal /°C);
- Condutividade térmica.: 46,06 @ 0 °C; 25,12 @ 100 °C; 12,56 @ 400 °C [W/(m.K)];
- Constante dielétrica: ~ 9.4 @ 300 K no eixo A, ~ 11,58 @ 300 K no eixo C;
- Perda tangencial em 10 GHz: <math> < 2 \times 10^{-5}</math> no eixo A, <math> < 5 \times 10^{-5}</math> no eixo C.

A tolerância de orientação do plano c é de cerca de $\pm 0,5^\circ$ e a superfície é polida químico-mecanicamente com procedimento que leva a uma rugosidade média $R_a < 0,50$ nm na safira polida de classe *epi-ready*, onde R_a indica média aritmética dos desvios de altura do perfil da linha média medida.

O envelope do substrato de safira foi aberto e utilizando-se de uma pinça, ele foi retirado.

Uma amostra deste substrato foi caracterizada pela técnica de difração de raios X.

Quatro amostras do substrato de safira foram fixadas com fita adesiva dupla face no porta-amostra, com a face polida voltada para receber a deposição dos filmes finos de Ga_2O_3 .

3.2 PREPARAÇÃO E CRESCIMENTO DOS FILMES FINOS

As amostras foram preparadas através do crescimento dos filmes utilizando as técnicas de EB-PVD, sobre substratos comerciais cristalinos de safira (Al_2O_3) e mantidos no interior de câmaras de ultra-alto-vácuo, sob diferentes condições de temperatura de preparação e recozimentos térmicos em presença de oxigênio em uma câmara de alto-vácuo. Estes sistemas de crescimento e tratamento térmico encontram-se instalados no LNLS, setor do CNPEM situado em Campinas – SP, dentro do projeto intitulado CRESCIMENTO DE FILMES FINOS DE ÓXIDOS METÁLICOS NÃO-ESTEQUIOMÉTRICOS (proposta LMF – 25049), sendo o acesso obtido por colaboração com o Prof. Dr. Itamar Tomio Neckel.

Cabe salientar, que o crescimento das camadas de óxido gálio envolveu deposição física de vapor por feixe de elétrons pela sublimação de gálio metálico de alta pureza (>99,9999%). Os filmes obtidos foram posteriormente oxidados subsequentemente por exposição ao oxigênio numa câmara de alto vácuo.

As condições de crescimento utilizadas nos experimentos foram escolhidas com base em trabalhos anteriores que relatam a formação de politipos de Ga_2O_3 (CHEN; TANG, 2007; DELGADO; AREÁN, 2005; MITOME et al., 2013; PLAYFORD et al., 2014; ROY et al., 1952; ZHANG et al., 2018), incluindo a fase gama de Ga_2O_3 (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2020; SHARMA et al., 2020; ZHANG et al., 2020). A escolha dessas condições específicas de crescimento foi selecionada após criteriosas análises desses trabalhos anteriores que relatam preparações de filmes finos estequiométricos e não estequiométricos. Particularmente, a fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ estável não emerge nos filmes finos estudados neste trabalho em contraste com sua descrição na literatura onde o crescimento se dá em temperaturas próximas a 550°C .

As séries de amostras exploram a variação das pressões parciais de oxigênio e temperaturas de crescimento e recozimentos para promover a formação de vacâncias de oxigênio, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de crescimento das amostras sobre substrato de safira

	GA1	GA2	GA3	GA4
Pressão inicial	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-6}$
Pressão de O_2	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-5}$
Pressão final	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-5}$
Corrente	10 mA	10 mA	10 mA	10 mA
Velocidade de deposição	1,4 ~ 1,8 Å/s	1,4 ~ 1,8 Å/s	1,2 ~ 2,0 Å/s	1,3 ~ 1,8 Å/s
Tempo de deposição	2 min. 15 seg.	2 min. 15 seg.	2 min. 20 seg.	2 min. 18 seg.
Espessura do filme	210 Å	210 Å	212 Å	212 Å
Recozimento por 30 min.	–	600 °C	600 °C	600 °C

Fonte: a autora (2019).

Descrição das condições de crescimento das amostras, conforme a Tabela 2.

I. Amostra GA1 (sobre safira). Preparadas sob pressão inicial de $2,4 \times 10^{-6}$ mbar, atmosfera de O_2 a $1,0 \times 10^{-5}$ mbar e pressão final de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar, com velocidade de deposição de 1,4 ~ 1,8 Å/s por 2 minutos e 15 segundos, chegando a um filme de 210 Å. Estas amostras não sofreram recozimento.

II. Amostra GA2 (sobre safira). Preparadas sob pressão inicial de $2,4 \times 10^{-6}$ mbar, atmosfera de O_2 a $1,0 \times 10^{-5}$ mbar e pressão final de $1,0 \times 10^{-5}$ mbar, com velocidade de deposição de 1,4 ~ 1,8 Å/s por 2 minutos e 15 segundos, chegando a um filme de 210 Å. Estas amostras seguiram para recozimento a 600°C

III. Amostra GA3 (sobre safira). Preparada sob pressão inicial de $6,0 \times 10^{-6}$ mbar, atmosfera de O_2 a $4,4 \times 10^{-5}$ mbar e pressão final de $4,0 \times 10^{-5}$ mbar, com velocidade de deposição de $1,2 \sim 2,0 \text{ \AA/s}$ por 2 minutos e 20 segundos, chegando a um filme de 212 \AA . Estas amostras seguiram para recozimento a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV. Amostra GA4 (sobre safira). Preparada sob pressão inicial de $2,4 \times 10^{-6}$ mbar, atmosfera de O_2 a $8,3 \times 10^{-5}$ mbar e pressão final de $8,2 \times 10^{-5}$ mbar, com velocidade de deposição de $1,3 \sim 1,8 \text{ \AA/s}$ por 2 minutos e 15 segundos, chegando a um filme de 212 \AA . Estas amostras seguiram para recozimento a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

As caracterizações morfológicas, químicas, vibracionais, estruturais e magnéticas das amostras usando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia Raman, difração de raios X e magnetometria, com medidas de ciclo de histerese magnética e curvas de magnetização em função da temperatura.

3.2.1 Evaporador por Feixe de Elétrons (EB-PVD)

O equipamento utilizado neste trabalho foi um evaporador térmico marca Leybold modelo Univex 300, que conta com uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombas de vácuo, um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura "*in-situ*", que é utilizado para avaliar o processo de deposição. Este evaporador conta com dois tipos de bombas de vácuo em seu sistema. Uma bomba mecânica (rotativo a palheta) de vácuo primário permite a realização de um pré-vácuo da ordem de 1 Pa na câmara de deposição, e uma segunda bomba turbo molecular (LEYBOLD) que entra em funcionamento após o pré-vácuo, atingindo a uma pressão de base da ordem de 10^{-4} Pa. No interior da câmara de deposição existem dois sensores de vácuo, um do tipo Pirani (vácuo até 1 Pa) e o outro tipo Penning (alto vácuo), que permitem o monitoramento e o controle das condições de vácuo durante as deposições de filmes finos.

Neste trabalho uma série de quatro amostras foi crescida sobre substrato cristalinos de safira (Figura 11-a), visando otimizar a estequiometria do óxido de gálio Ga_2O_3 , bem como estabilizar a sua estrutura cristalina na fase γ .

Todas as amostras foram produzidas a partir da deposição de filmes de gálio, na câmara de evaporação com fonte de gálio de alta pureza ($> 99,99\%$).

Após os carregamentos do substrato, a câmara de evaporação foi levada a pressão de base cerca de 0,13 MPa.

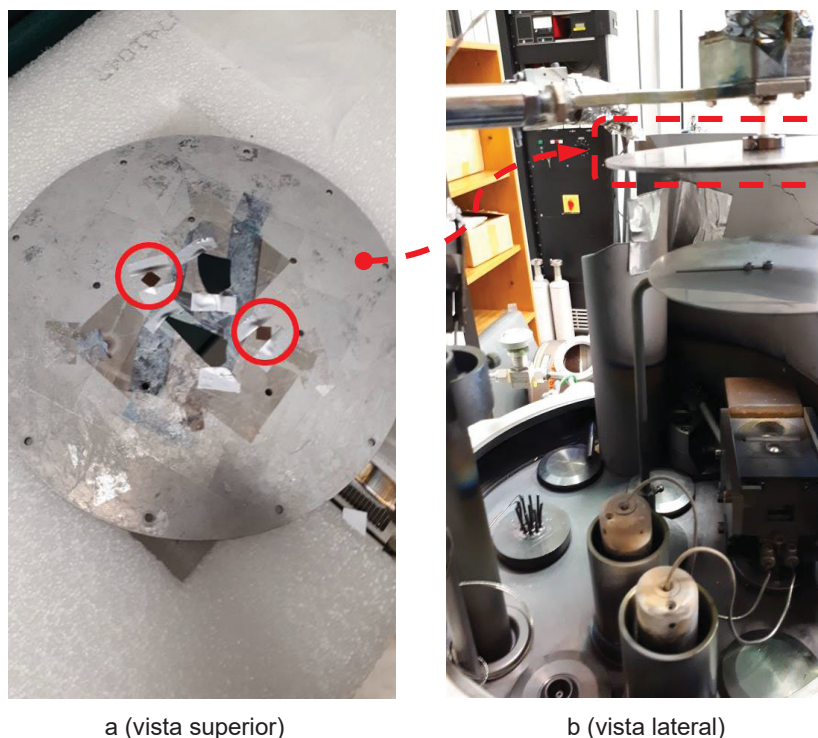
Tabela 3 - Identificação e condições de preparação das amostras sobre substrato de safira

Amostras	Pressão Parcial de Oxigênio (MPa)	Temperatura do Tratamento Térmico por 30 min.
GA1	1,0	-
GA2	1,0	600 °C
GA3	4,4	600 °C
GA4	8,3	600 °C

Fonte: a autora (2019).

As condições de preparação de cada uma das quatro amostras mediante recozimento em câmara de vácuo mantida a diferentes pressões parciais de oxigênio sobre os substratos de safira são apresentadas na Tabela 3.

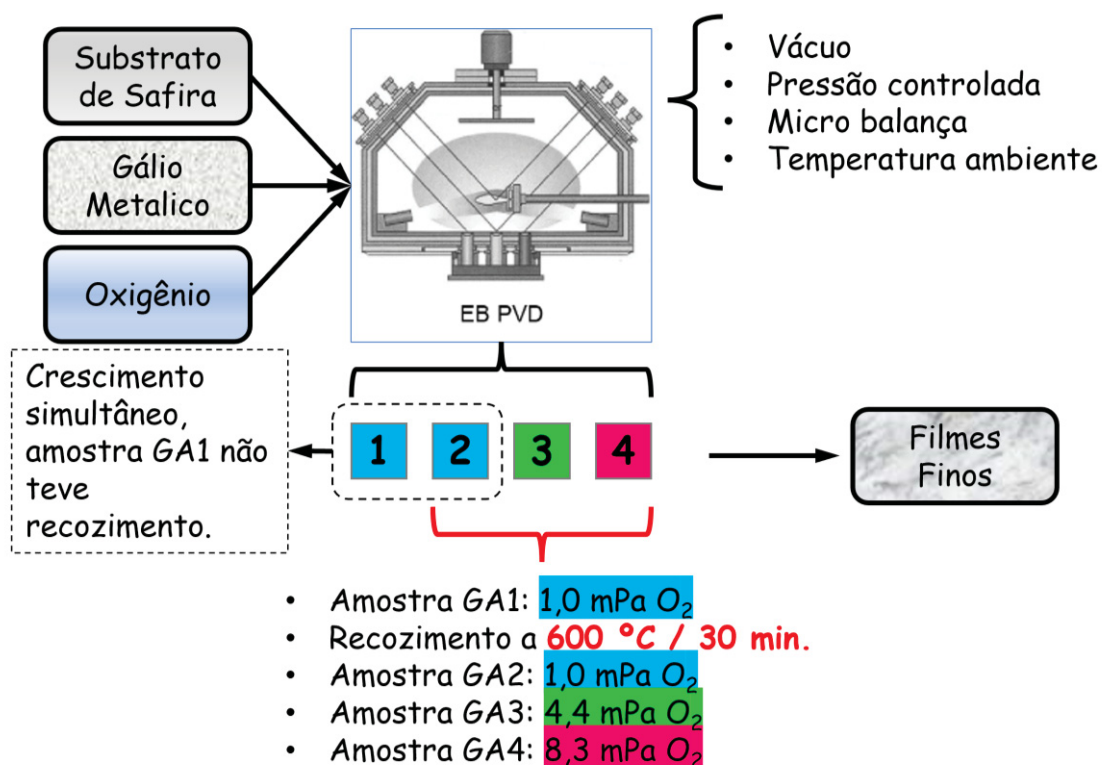
Figura 11 - (a) Substratos de safira fixados no porta amostras e (b) porta amostra acoplado ao EB-PVD



Fonte: a autora (2019).

O processo como um todo é esquematizado no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 - Fluxograma do Processo de Crescimento do Filme



Fonte: a autora (2022).

3.3 ANÁLISE DOS FILMES FINOS

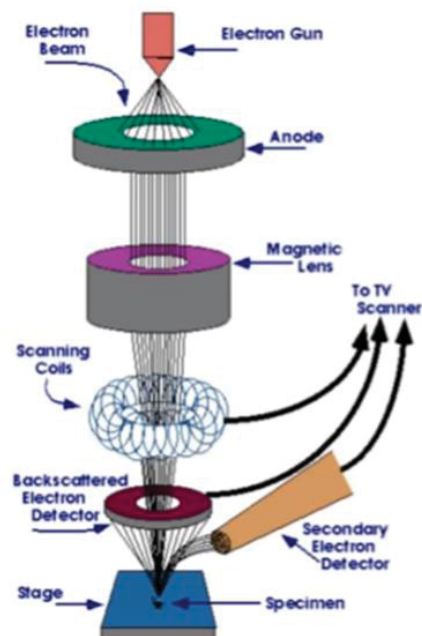
3.3.1 Microscopia Eletrônica De Varredura (Mev)

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 13-a) TESCAN VEGA3 LMU, com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é um sistema de análise química, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR). Este equipamento foi utilizado para a imagem e avaliação da qualidade e composição elementar das amostras utilizadas neste estudo. As análises foram realizadas em alto vácuo (HV), utilizando tanto elétrons secundários como retroespalhados.

Figura 13 - (a) Microscópio eletrônico de varredura disponível no CME-UFPR e (b) Esquema de um microscópio eletrônico de varredura



(a)



(b)

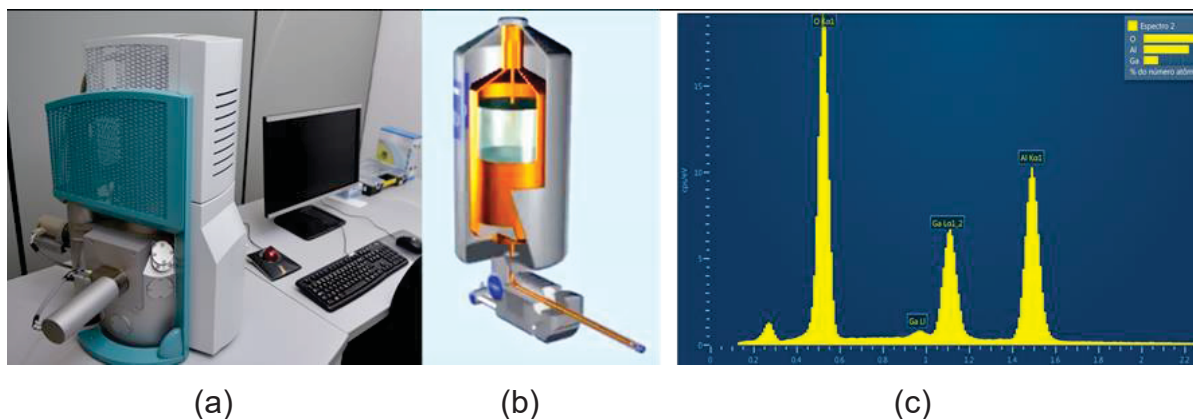
Fonte: a autora (2019).

3.3.2 Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 LMU (Figura 14-a) com recurso análises EDS (Figura 14-b) para análises químicas (Figura 14-c) instalado no CME-UFPR foi utilizado para determinar a composição das amostras de filme fino tomando-se o cuidado de efetuar medidas em diferentes áreas de amostra. Os valores médios usados possuem desvio padrão relativo extraídos de análises EDS realizado em várias regiões da amostra que é estimado no intervalo estatístico entre 3% e 5%.

Um total de no mínimo quatro e no máximo oito medidas foram realizadas em cada amostra.

Figura 14 - (a) Microscópio eletrônico de varredura disponível no CME-UFPR; (b) Detector para análise microquímica que é acoplada ao MEV; (c) Espectro gerado após a análise química

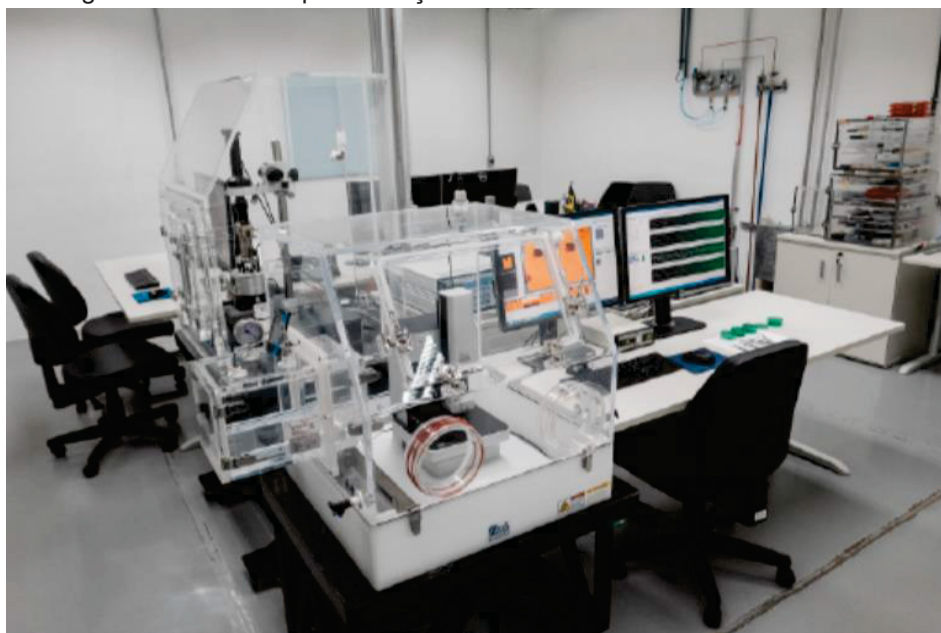


Fonte: a autora (2019).

3.3.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a realização da análise morfológica foi utilizado o microscópio de força atômica (AFM) da marca Bruker MultiMode VIII, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) que faz parte do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), mostrado na Figura 15. As imagens foram geradas usando o modo *Peak Force Tapping*, com uma frequência de ressonância nominal de 150 KHz, uma constante de força nominal de 0,7 Nm e processadas utilizando o *Software Gwyddion* versão 2.58.

Figura 15 - Microscópio de força atômica instalado no LNNano-CNPEM



Fonte: a autora (2021).

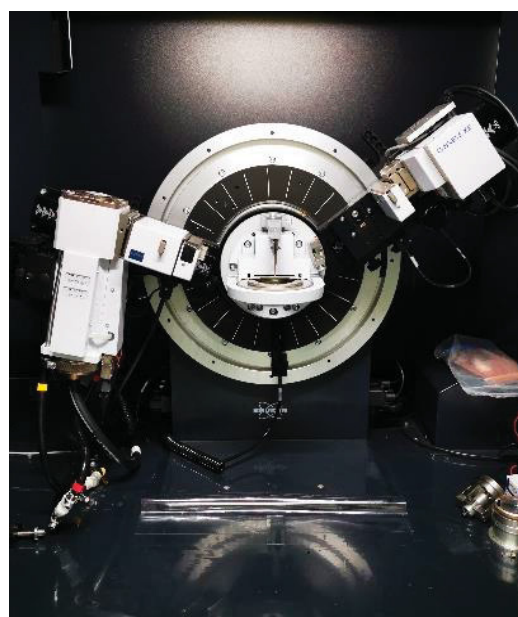
3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos filmes finos foi investigada usando dois difratômetros de raios X, o BRUCKER D8 DISCOVER e o BRUCKER D8 ADVANCE, localizados no Laboratório de Óptica e Instrumentação da UFPR, conforme mostrados nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 - (a) Difratômetro Brucker D8 Advance, disponível no LORXI-UFPR. (b) Detector



(a)



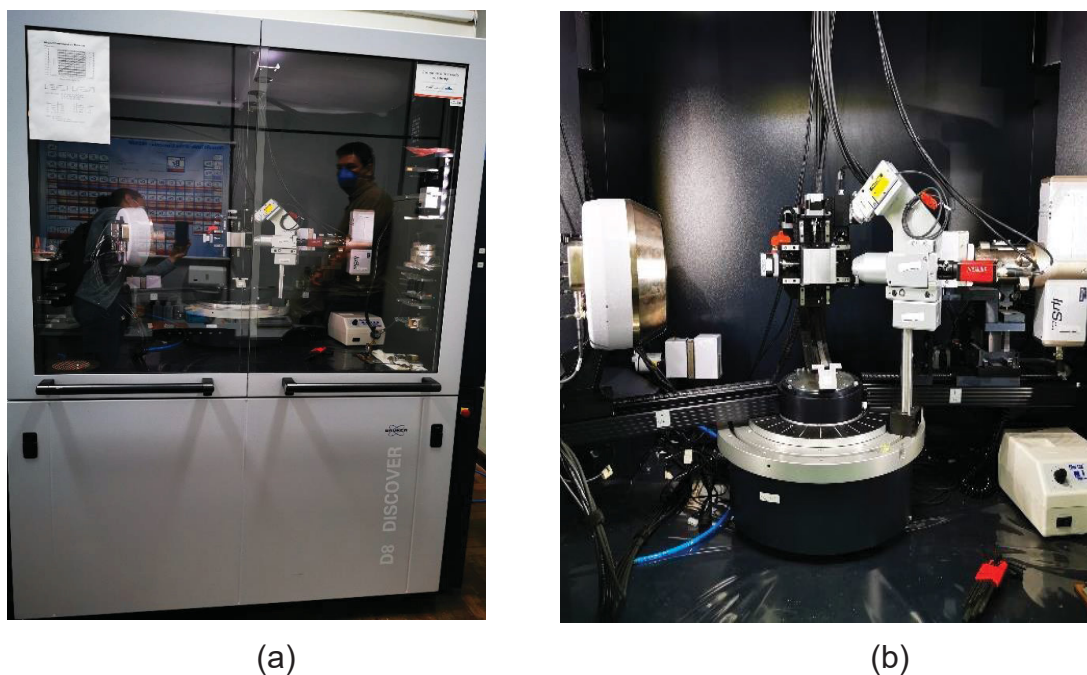
(b)

Fonte: a autora (2019).

Medidas convencionais de varredura $\theta - 2\theta$ foram feitas nas amostras e não demonstraram evidências da formação de filmes finos de gálio metálico os substratos. Ademais, todos os filmes finos de gálio depositados sobre substratos de safira apresentam-se totalmente oxidados após os procedimentos de tratamento térmico, independente das pressões parciais de oxigênio utilizadas.

A técnica de difração de raios X sob incidência rasante assimétrica (ou seja, θ fixo e desacoplando 2θ) usando pequenos ângulos de incidência para sondar planos cristalinos em um maior volume de difratante dos filmes foi realizada, mas sem sucesso para acessar a estrutura cristalina dos filmes.

Figura 17 - (a) Difratômetro Brucker D8 Discover, disponível no LORXI-UFPR. (b) Detector



Fonte: a autora (2019).

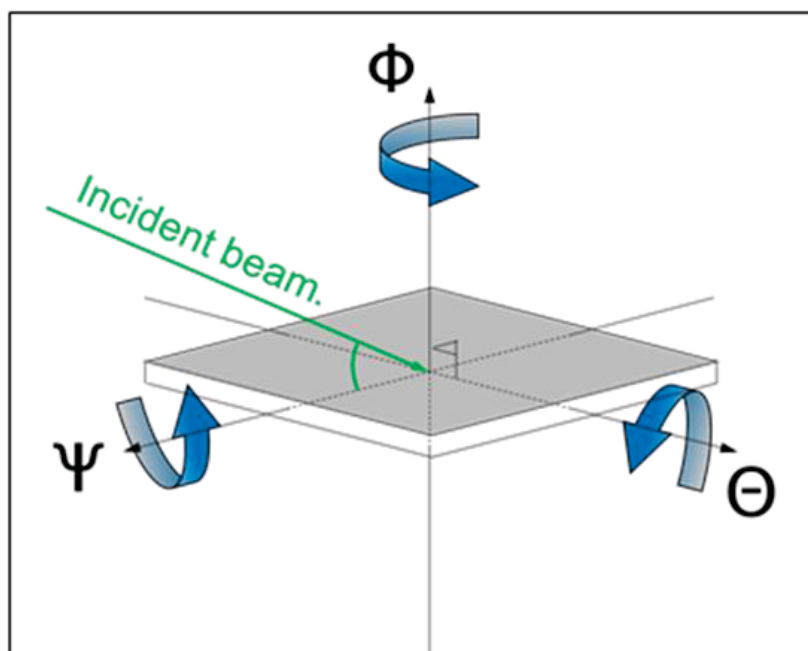
3.3.4.1 Rocking Curve

A fim de compreender melhor a estrutura cristalina dos filmes finos de Ga_2O_3 fora de estequiometria estabilizados no plano c da safira, procedimentos adicionais aos convencionais de difração de raios X foram realizados. Basicamente, os procedimentos visaram sondar planos cristalográficos desalinhados em relação à superfície do filme.

A estrutura cristalina dos filmes finos foi investigada por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro de raios X (BRUCKER D8 DISCOVER), equipado com feixe de radiação de raios X $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ de alto brilho gerado por uma ótica Montel. Medições específicas foram realizadas em certos ângulos de Bragg, inclinando o plano do filme ao redor da normal do filme para otimizar as intensidades de difração de Bragg geradas a partir do substrato e dos filmes de Ga_2O_3 . Varreduras detalhadas foram realizadas com passos de $0,08^\circ$ e o tempo por passo de um minuto.

Os padrões de DRX foram medidos por meio de análises sistemáticas por pequenas inclinações das amostras em torno do eixo Ψ concomitantemente com a rotação em torno do eixo φ . Esquema da configuração experimental com convenções angulares usadas em medições de difração de raios-x são mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Diagrama esquemático usado nas medidas de difração de raios X e a convenção dos ângulos nos alinhamentos das amostras



Fonte: a autora (2019).

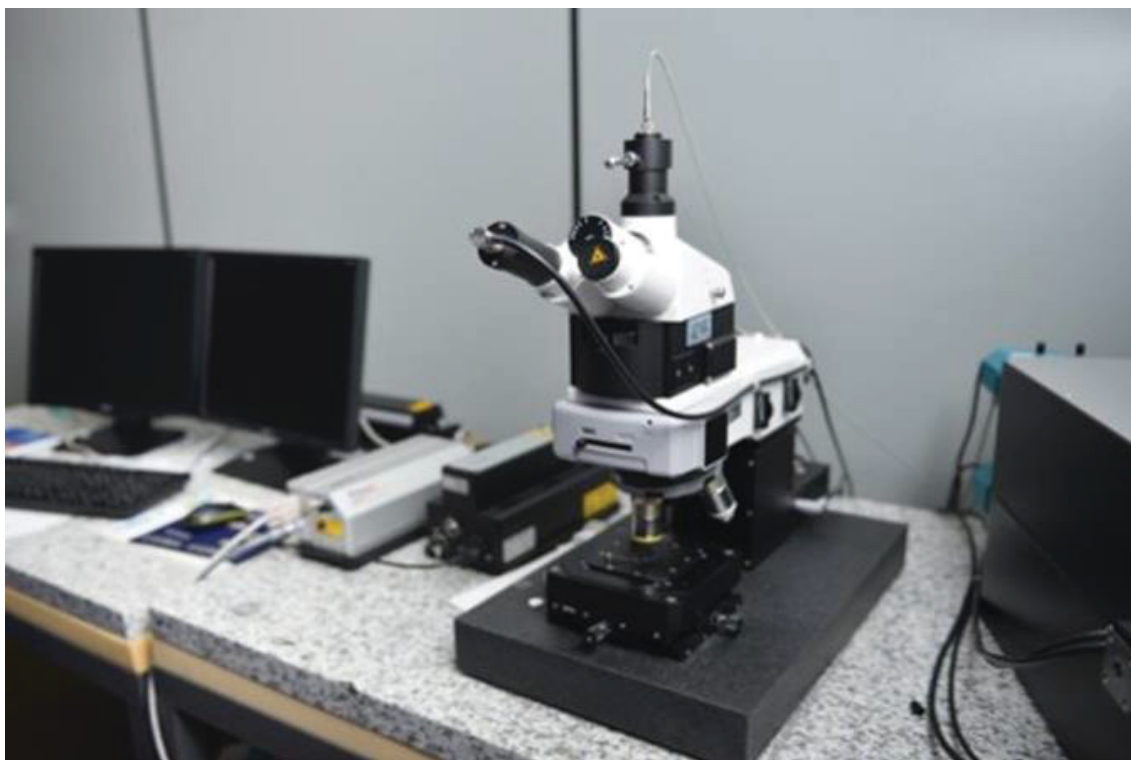
3.3.5 Espectroscopia Raman

Foi utilizado um Microscópio Confocal Raman (Witec Alpha 300R) com resolução lateral de 200 nm e resolução vertical de 500 nm, conforme Figura 19, para realizar a análise de espectroscopia Raman.

As medições foram realizadas usando lasers de excitação com comprimentos de onda de 532 nm, 632 nm e 785 nm, em potências de 1 mW, 2 mW e 5 mW, para os filmes depositados sobre o substrato de safira e com laser de excitação com comprimento de onda de 632 nm, em potência de 1 mW, para o filme depositado sobre o substrato de silício. A seguir na Figura 19, uma foto do equipamento utilizado.

A baixa simetria do Ga_2O_3 monoclinico resulta em uma dependência complexa da intensidade Raman para os modos de fônons individuais na geometria de espalhamento. Na verdade, vários modos de fônons ativos Raman (cerca de uma dúzia) são esperados a partir de cálculos *ab-initio* e determinados experimentalmente devido a dois tipos de gálio e três tipos de sítios de rede oxigênio.

Figura 19 - Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, instalado no CME-UFP



Fonte: a autora (2019).

3.3.6 Magnetometria de Amostra Vibrante

Efeitos de baixa dimensionalidade nas propriedades magnéticas são esperados nos filmes finos simplesmente porque os momentos magnéticos nos átomos na superfície de um filme ferromagnético magnetizado são menos restritos que os momentos magnéticos em redes tridimensionais cristalinas ou desordenadas de átomos. Menos ligações são trocadas na superfície que no interior do material. Portanto, filmes finos podem preservar ordenamentos magnéticos ou adquirir propriedades magnéticas induzidas por efeitos de superfície.

O magnetômetro utilizado foi um *Magnetic Property Measurement System* (MPMS®3) que apresenta sensibilidade de $\leq 10^{-8}$ emu e combina o sensor dc SQUID (Quantum Design®) com a tecnologia de magnetômetro de amostra vibrante. O sistema opera de 1.8 K a 400 K, podendo também realizar medidas de 400 a 1.000 K com acoplamento de um sistema de aquecimento. A estabilidade da temperatura é de $\pm 0.5\%$ e precisão menor que $\pm 1\%$ ou 0.5 K.

O campo magnético que pode ser aplicado varia entre -70 e 70 kOe (7T), com uniformidade de 0.01% em uma região com dimensões de 4 cm. A taxa de

carregamento do campo pode ser de 4 Oe/s a 700 Oe/s. O equipamento apresenta campo magnético remanente de aproximadamente ~ 5 Oe e o momento magnético máximo (dc) que pode ser medido é de 10 emu. Para medidas com campo ac podem ser utilizadas frequências entre 0.1 Hz e 1 kHz com campo de amplitude de 0.1 Oe a 10 Oe. O sistema permite a realização de diferentes tipos de medidas, sendo possível investigar várias propriedades físicas como, por exemplo, resistividade, calor específico e magnetização. O princípio consiste em colocar um material dentro de um campo magnético uniforme H , assim um momento magnético m será induzido na amostra.

Disponível no laboratório da UFSCar, O SQUID-VSM é um equipamento adquirido com recursos do projeto Multiusuário – FAPESP 09/54082-2 e teve seu início de operações abertas a usuários externos no primeiro semestre de 2014, conforme Figura 20.

Figura 20 - Imagem do Equipamento SQUID-VSM, instalado na UFSCar

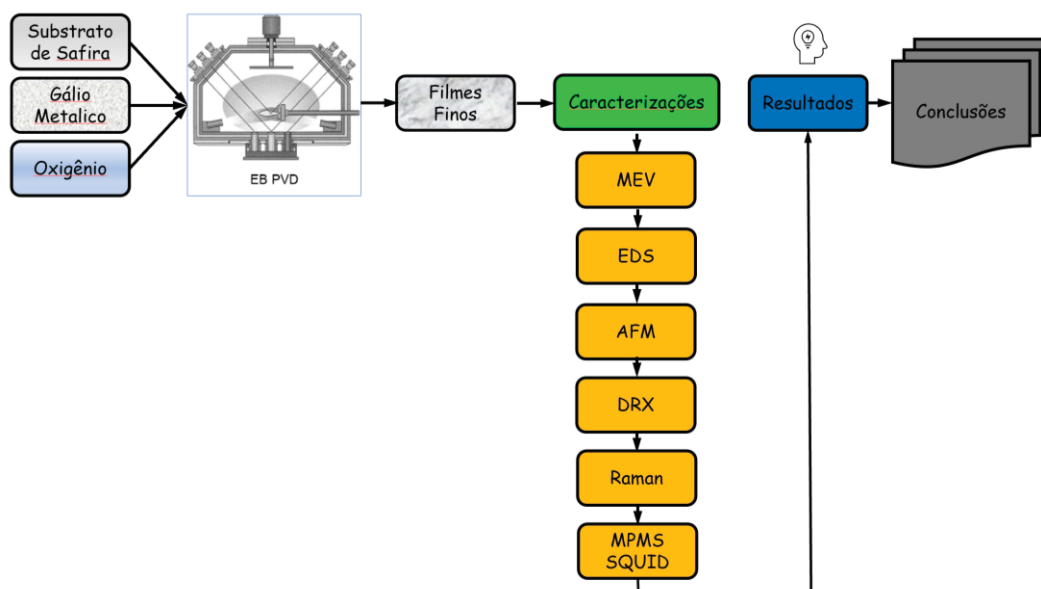


Fonte: Extraído da Ref. "Quantum Desing Inc. Physical property measurement system (PPMS): Vibrating sample magnetometer (VSM), Manual" (2014).

As medições magnéticas foram realizadas usando o *Magnetic Property Measurement System (MPMS®3)* que combina a tecnologia SQUID (*Quantum Design*) com o magnetômetro de amostra vibratória usando os protocolos de

resfriamento de campo (FC) e resfriamento de campo zero (ZFC). Os campos magnéticos foram aplicados paralelamente ao plano dos filmes finos em todas as medidas realizadas.

Figura 21 - Fluxograma do Processo



Fonte: A autora (2022).

No fluxograma da Figura 21, observamos os processos ocorridos de crescimento das amostras, onde foi colocado o substrato comercial de safira na EB-PVD, em um ambiente de alto vácuo, com fornecimento de oxigênio e com vapor de gálio metálico. A espessura dos filmes foi monitorada por uma micro-balança de quartzo e após seu crescimento, três das amostras foram recozidas na câmara de vácuo, em 600 °C por 30 min.

As quatro amostras passaram por um processo de caracterização através de várias técnicas como MEV, EDS, AFM, DRX, Raman, MPMS e SQUID.

Os resultados das caracterizações foram analisados e as conclusões do trabalho obtidas serão apresentadas a seguir.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram apresentados os resultados experimentais referentes aos filmes finos de Ga_2O_3 sobre Al_2O_3 (0001), que foram obtidos em diferentes condições de pressão e oxigênio, e discutidos os resultados das caracterizações morfológica (MEV e AFM), composicional (EDS), estrutural (DRX e Raman) e magnética (VSM).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE Ga_2O_3 SOBRE SUBSTRATO DE SAFIRA

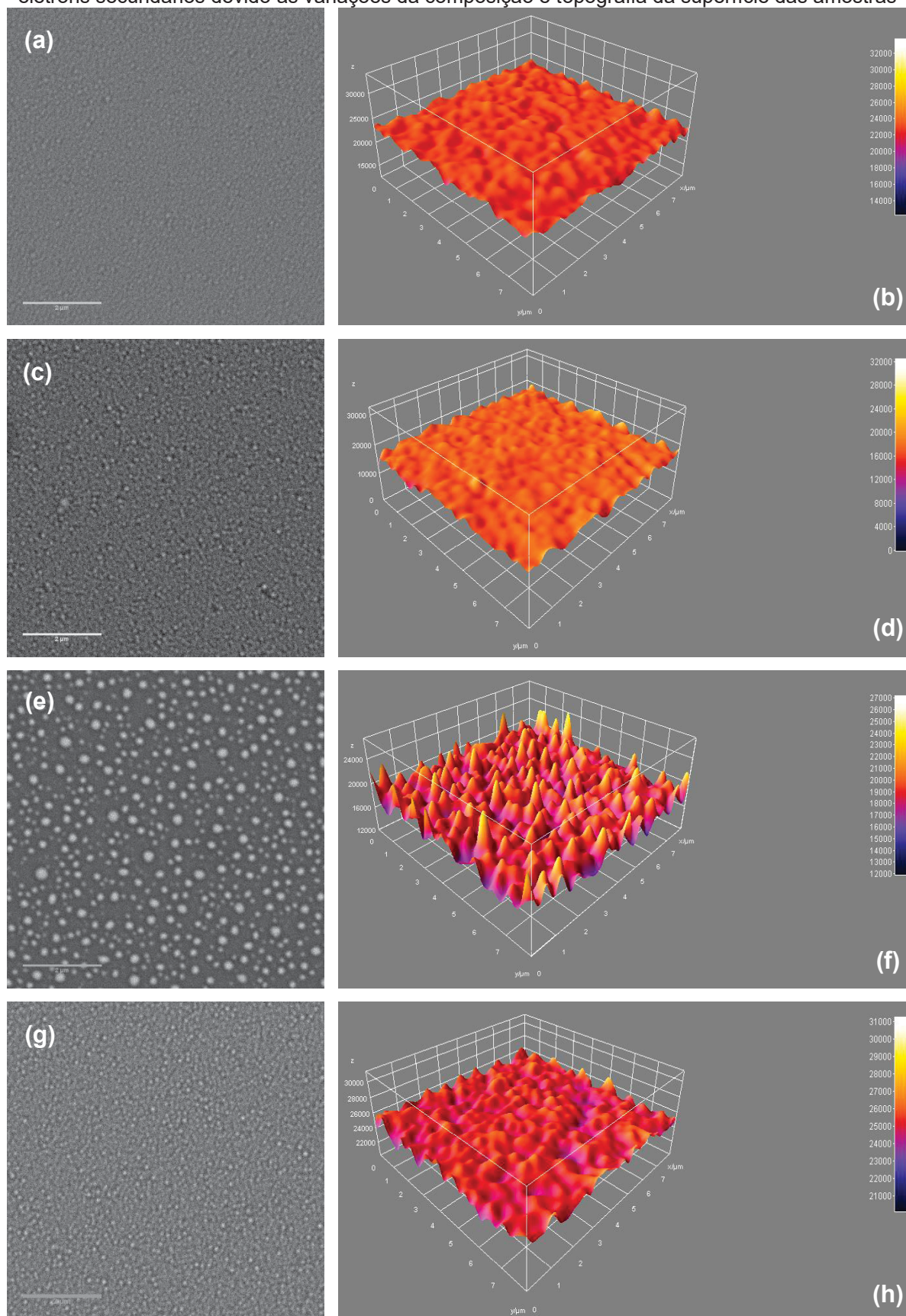
Filmes finos podem ser caracterizados estruturalmente e quimicamente, com respeito a várias propriedades, com quase a mesma facilidade e precisão que associamos com medições em massa. A razão é que as propriedades do filme fino geralmente dependem da espessura.

A espessura de um filme está entre os primeiros atributos citados de sua natureza. Isso apesar do fato de que existem muitas ordens de magnitude menos átomos disponíveis em filmes. Como referência, usando técnicas ópticas para medir a espessura do filme, os filmes finos podem variar de $< 0,1$ a 2000 nm (OHRING, 1991).

4.2 MORFOLOGIA SUPERFICIAL

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na amostra GA1 e GA2 crescidas com O_2 a 1 MPa sendo a GA1 sem recozimento, e na amostra GA3 crescida com O_2 a $4,4$ MPa e por último na amostra GA4 crescida com O_2 a $8,3$ MPa, todas sob substrato comercial de safira. As técnicas empregadas indicam que a topografia da superfície e a composição química das amostras produzidas são fortemente dependentes das condições de crescimento. Os resultados de MEV são mostrados nas Figura 22.

Figura 22 - Micrografias SEM para as amostras GA1 (a, b), GA2 (c, d), GA3 (e, f) e GA4 (g, h). O relevo e as cores são artificiais, com o auxílio do *software* ImageJ, representando as emissões dos elétrons secundários devido às variações da composição e topografia da superfície das amostras



Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR, 2019).

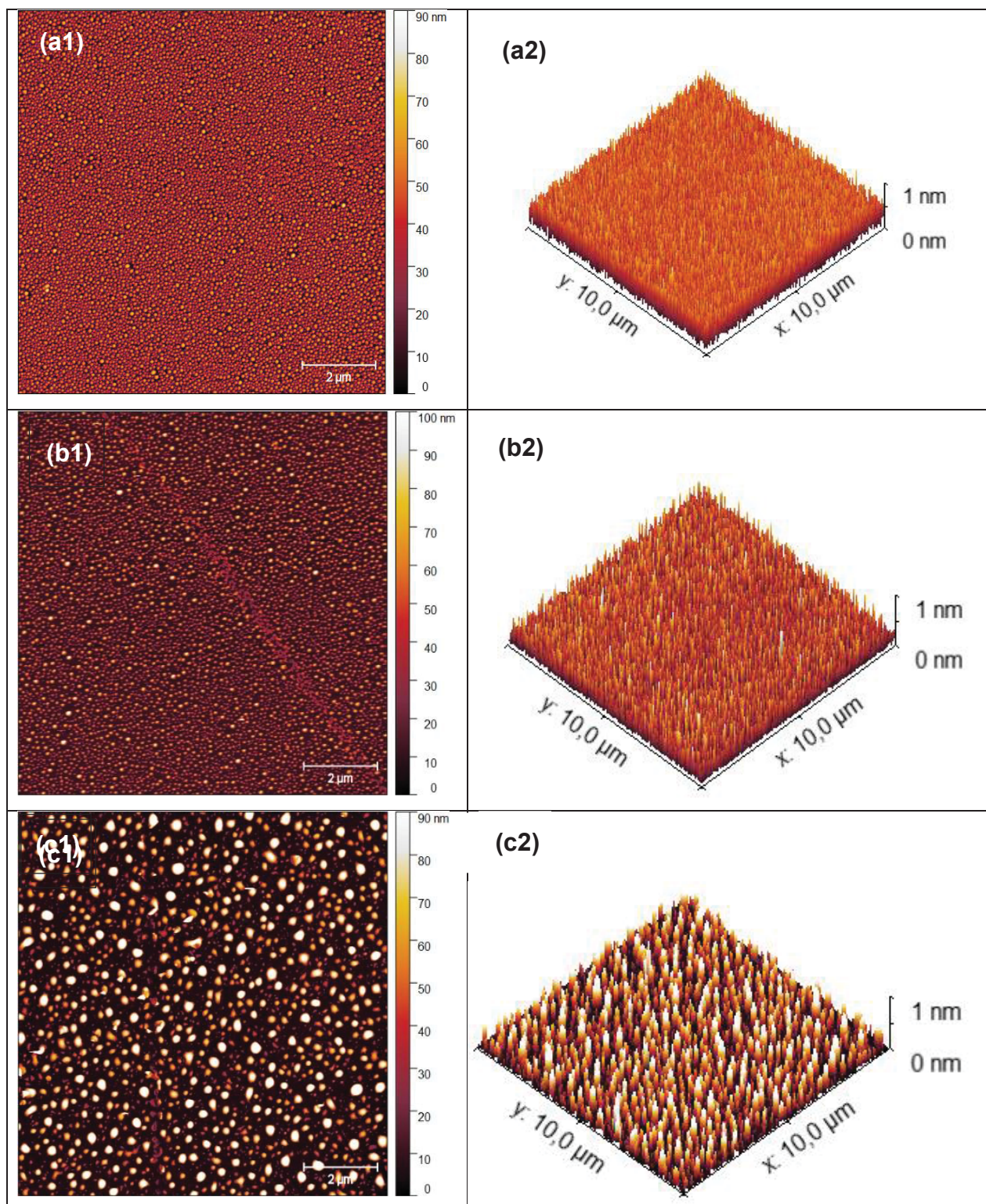
De acordo com as análises MEV, a topografia da superfície e a composição química das amostras produzidas são fortemente dependentes das condições de crescimento. Todas as amostras revelam distribuição homogênea e coberturas contínuas do substrato de safira com uma camada uniforme de óxido de gálio.

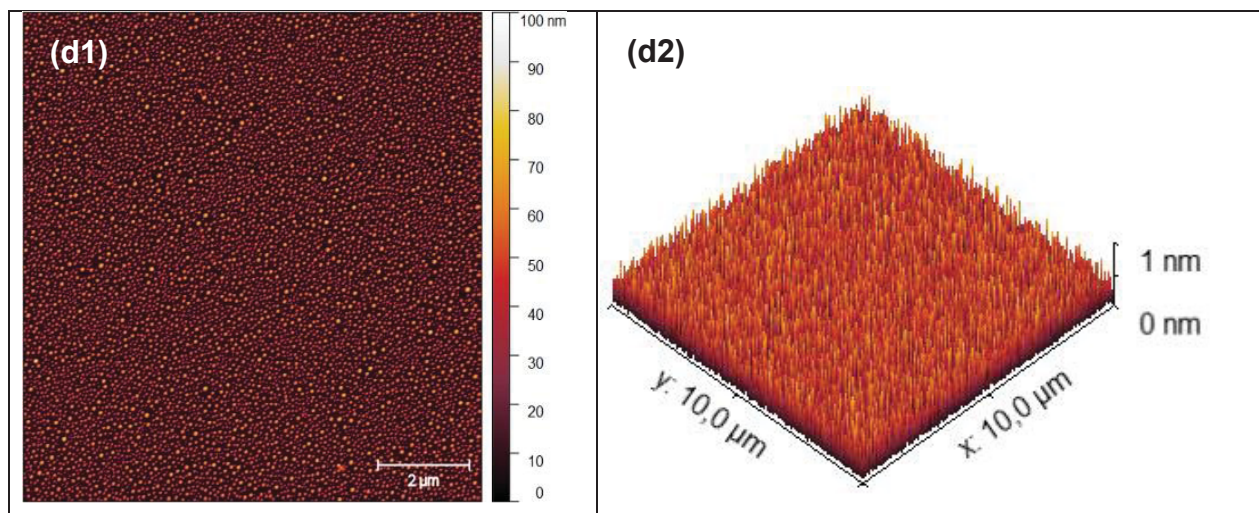
A microscopia de força atômica (AFM) foi usada para estudar a morfologia da superfície das amostras, mais especificadamente a rugosidade. A Figura 23 mostra um painel com as imagens AFM das superfícies das amostras sendo a primeira sem tratamento térmico e as outras 3 amostras após os tratamentos térmicos. As representações em duas e três dimensões (2D e 3D) das imagens são mostradas.

As superfícies das amostras, tanto a tratada quanto a não tratada termicamente, apresentam topografias semelhantes, indicando um crescimento tridimensional granular. Granularidade é observada em todas as amostras e o tamanho típico dos grânulos não mostra uma correlação com a espessura do filme. Na mesma ordem de aumento de 25.000 vezes, uma comparação entre as morfologias de superfície revela ser mais lisas e compactas nas amostras GA1 e GA2, enquanto as amostras GA3 e GA4 apresentam granularidades maiores. A amostra GA3 revela a maior rugosidade quadrática média (RMS) de $26,3 \pm 2$ nm, comparativamente às superfícies das amostras GA1, GA2 e GA4 que mostram rugosidades relativamente mais baixas de $14,5 \pm 0,3$ nm, $15,6 \pm 1,6$ nm, e $16,3 \pm 1$ nm, respectivamente, devido a menor pressão de base durante o crescimento das amostras.

Portanto, apesar da morfologia da superfície parecer mais lisa e compacta na amostra GA1 depositada em temperatura ambiente, todas as amostras tratadas termicamente a 600 °C revelam dispersão nos tamanhos médios dos grânulos, indicando assim uma pequena influência das diferentes pressões parciais de oxigênio nas amostras GA2, GA3 e GA4.

Figura 23 - Imagens de superfície AFM com representação em formato 2D e 3D das amostras (a1, a2) GA1 com rugosidade RMS 14,5 nm, (b1, b2) GA2 com rugosidade RMS 15,6 nm, (c1,c2) GA3 com rugosidade RMS 26,3 nm e (d1,d2) GA4 com rugosidade RMS 16,3 nm





Fonte: Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano-CNPEM, 2020).

4.3 ANÁLISE COMPOSICIONAL

Para determinar a composição dos filmes finos de óxido de gálio crescidas sobre substrato de safira comercial, foram realizadas análises de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) através da média das quantificações composicionais realizadas em quatro regiões diferentes de cada amostra.

As análises de EDS foram realizadas calculando a média em diferentes áreas de amostra, mas os volumes de interação efetivos na superfície da amostra incluem a pequena região da espessura do filme fino e grandes volumes do substrato de safira, sendo a composição efetiva sondada $(1-f)\text{Al}_2\text{O}_3 + (f)\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$, onde f é a fração do óxido de gálio com desvio estequiométrico médio x .

De acordo com as medidas de EDS, assumimos os substratos de safira totalmente estequiométrica (Al_2O_3). Assim, estimamos f como a razão entre as porcentagens atômicas de Ga e Al efetivamente sondadas e o desvio estequiométrico x de cada amostra pode ser estimado aproximadamente. A incerteza estatística nos valores de x varia entre 7 e 9%. A estequiometria média de cada amostra é dada na última coluna da Tabela 4.

Os filmes de óxido de Ga_2O_3 exibindo menor teor de oxigênio foram produzidos sob pressão parcial de oxigênio mais baixa e sem tratamento térmico. O desvio padrão relativo referente as quantificações realizadas em várias regiões de cada amostra, é estimado no intervalo estatístico entre 3% e 5%.

Tabela 4 - Análise composicional das amostras obtidas por EDS, das amostras de filmes finos de Ga₂O₃ depositadas sob substrato de safira

Amostra	O (at %)	Al (at %)	Ga (at %)
GA1	54,4	34,6	34,6
GA2	55,3	36,4	36,4
GA3	55,9	37,5	37,5
GA4	56,3	37,6	37,6

Fonte: A autora (2019).

Enquanto a porcentagem atômica de gálio varia entre 6,0% e 11,0%, a porcentagem atômica de alumínio permanece em torno de 34,6% e 37,6%.

Embora existam vários fatores intervenientes e possíveis correções adicionais nas quantificações elementares, as estequiometrias apresentadas aqui sem uma amostra padrão de Ga₂O₃ pode ser considerado bastante razoável para fins de uma análise comparativa.

4.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

O composto sesquióxido de gálio é representado pela fórmula Ga₂O₃, existem como vários politipos, e entre eles o γ -Ga₂O₃, cuja estrutura do espinélio defeituoso é semelhante ao γ -Al₂O₃, ou seja, um espinélio cúbico deficiente em cátions com ocupação parcial de sítios tetraédricos e octaédricos (DELGADO; AREÁN, 2005; PLAYFORD et al., 2014).

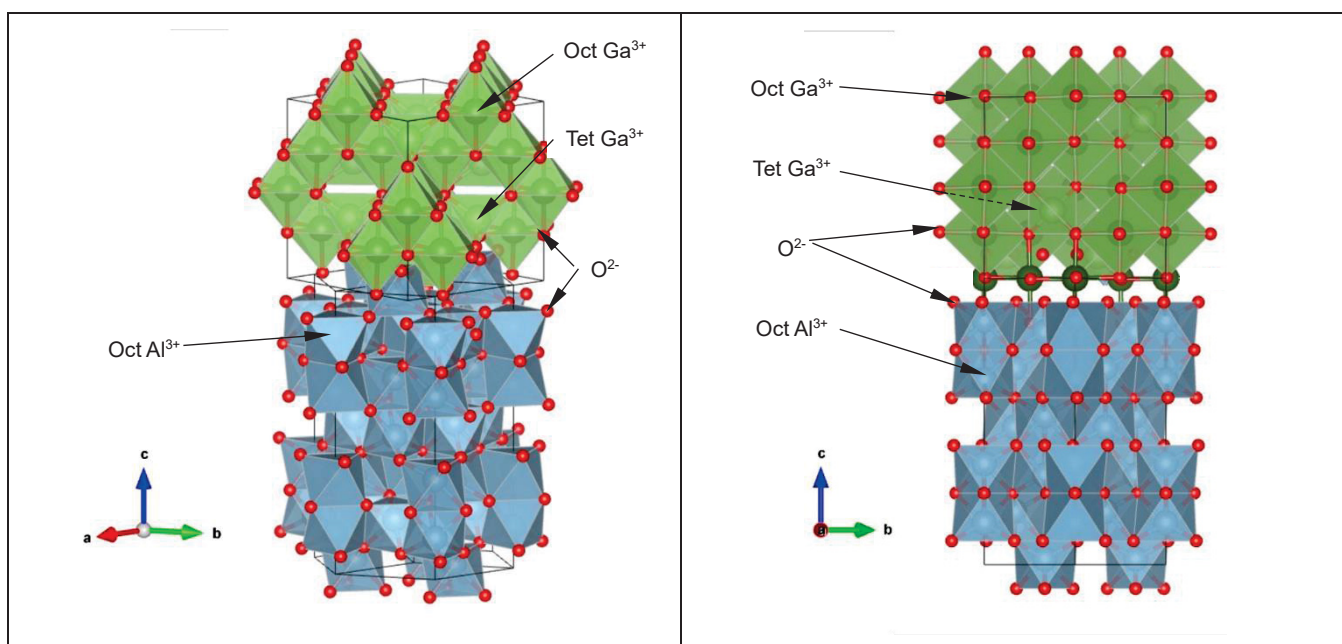
O polimorfo γ -Ga₂O₃ é considerado metaestável com desordem intrínseca e associada a distorções locais devido tanto à coexistência de sítios tetraédricos e octaédricos de Ga em determinadas razões de sítios espinélio e não espinélio. De acordo com trabalhos publicados anteriormente (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2020; SHARMA et al., 2020; ZHANG et al., 2020), amostras desordenadas, mas altamente orientadas estruturalmente podem ser observadas como estruturas tipo espinélio defeituosas com diferentes proporções de sítio com coordenação tetraédrica e octaédrica.

Os tratamentos térmicos tendem a promover uma melhoria no ordenamento estrutural das amostras, mas a baixa simetria e distorção dos poliedros são comumente assumidas no modelo de estrutura padrão (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2020; SHARMA et al., 2020). A estrutura da superfície do γ -Ga₂O₃ pode ser

considerada equivalente ao empilhamento de formando dois tipos de camadas poliédricas paralelas à direção cristalográfica [001]. O volume e o ordenamento local nas camadas tendem a formar nanocristais que podem se justapor arbitrariamente em arranjos de empilhamento sobre a superfície de safira com corte no plano cristalino (001) idealmente plana.

Certamente existem muitos arranjos possíveis de unidades tetraédricas e octaédricas do γ -Ga₂O₃ ao longo da interface com a safira e uma camada interfacial consistindo em unidades poliédricas distorcidas com uma transformação gradual de γ -Al₂O₃ para γ -Ga₂O₃ não pode ser descartada. Na Figura 24 são apresentados dois arranjos, com auxílio das facilidades do software Vesta para a visualização estrutural. No painel esquerdo da Figura 24 é mostrado um γ -Ga₂O₃, estrutura que é acomodada em uma interface atômica plana que consiste no plano (001) do substrato de safira comercial, enquanto no painel direito é mostrada uma estrutura do γ -Ga₂O₃ girada em 45° ao redor da direção [001], dando origem a uma interface escalonada γ -Ga₂O₃/ γ -Al₂O₃. O parâmetro de rede dos filmes de γ -Ga₂O₃ exibem compatibilidade cristalográfica favorável com a safira.

Figura 24 - Representações esquemáticas de interfaces idealmente planas (direita) e experimental (esquerda) entre safira e γ -Ga₂O₃ com células unitárias espínélio cúbico que exibem sítios coordenados octaédricos (Oct) e tetraédricos (Tet)



Fonte: a autora (2019), as imagens foram construídas com o auxílio do Software Vesta conforme referência (MOMMA e IZUMI, 2011).

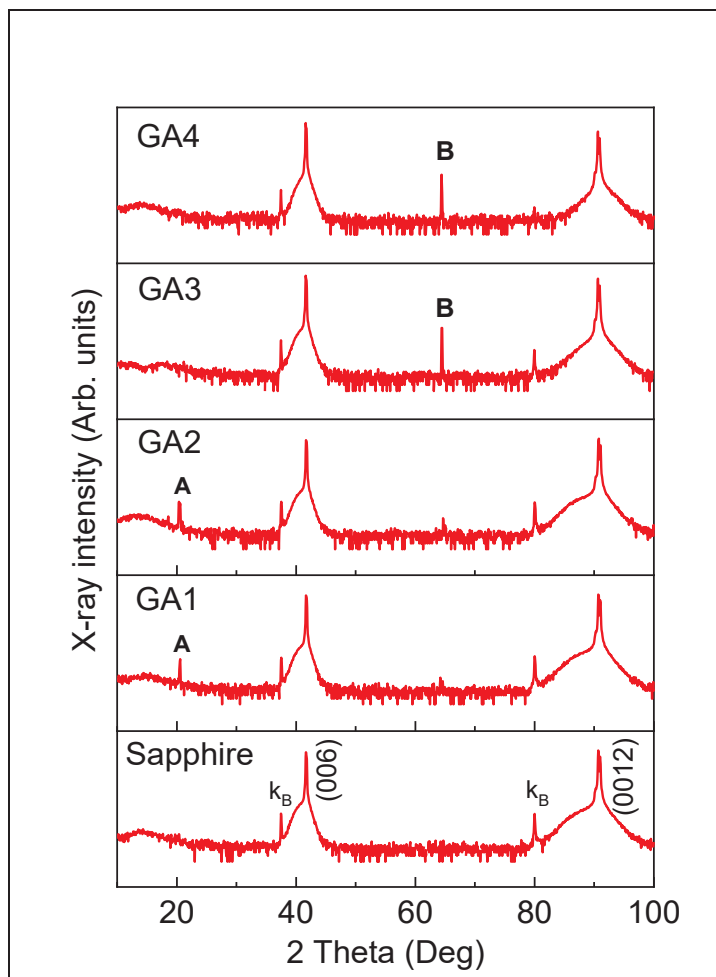
Nesta abordagem idealizada, a justaposição de redes cristalinas com interfaces atômicamente planas pode ser usada para criar as representações esquemáticas mostradas na Figura 24.

Um bom casamento de rede entre o substrato de safira e o filme de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, estruturalmente desordenado está provavelmente por trás dessa formação interessante e surpreendente para os dois filmes orientados. Tal tipo de compatibilidade induzida por similaridade de parâmetro de rede e grupo espacial já foi previamente descrita para super-redes coerentes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em substratos de MgAl_2O_4 , Kato et al. (2019) e nanofolhas lamelares sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Zhang; Huang; et al. (2018). Anteriormente, Cora et al. (2017), identificaram uma camada intermediária na interface entre o substrato de safira e uma camada de $\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ que foi sugerida como sendo feita de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Além disso, a transformação de κ para γ após o recozimento pode de fato ocorrer dentro da camada e não na interface.

A temperatura de recozimento de 600 °C usada no presente trabalho geralmente não é suficiente para desencadear a transformação κ ou $\beta \rightarrow \gamma$ relatada, Cora et al. (2017). No entanto, o crescimento bem-sucedido de epitaxia em fase de vapor metalorgânico de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com estrutura de espinélio defeituoso também foi alcançado em (001) Al_2O_3 (GOTTSCHALCH et al., 2019). Esses resultados corroboram os resultados apresentados a seguir. Entretanto, cabe destacar que até o momento da primeira publicação dos resultados desta tese de doutorado não havia relato mostrando que evaporações térmicas podem produzir filmes finos de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ altamente orientados ao longo da direção [001] da safira.

Para investigar a estrutura cristalina das amostras, experimentos de difração de raios X (DRX) foram conduzidos à temperatura ambiente usando varreduras convencionais de θ - 2θ , conforme mostrado na Figura 25. Os padrões de DRX são mostrados em uma ampla faixa de ângulo de incidência θ para incluir todos possíveis picos intensos de reflexão de Bragg esperados para o substrato de safira e fase Ga_2O_3 nos filmes. Destaca-se que nenhuma evidência de gálio metálico foi encontrada na série de amostras depositada sobre substratos de safira.

Figura 25 - Padrões de difração de raios X obtidos para o substrato de safira e para os filmes finos de Ga_2O_3 sobre o substrato de safira. As intensidades das reflexões de Bragg (006) e (0012) da safira foram otimizadas em torno da direção normal da superfície para todas as amostras. Uma escala de intensidade logarítmica é usada para destacar pequenas contribuições do filme, mas apenas os componentes A e B são visualizados



Fonte: a autora (2020).

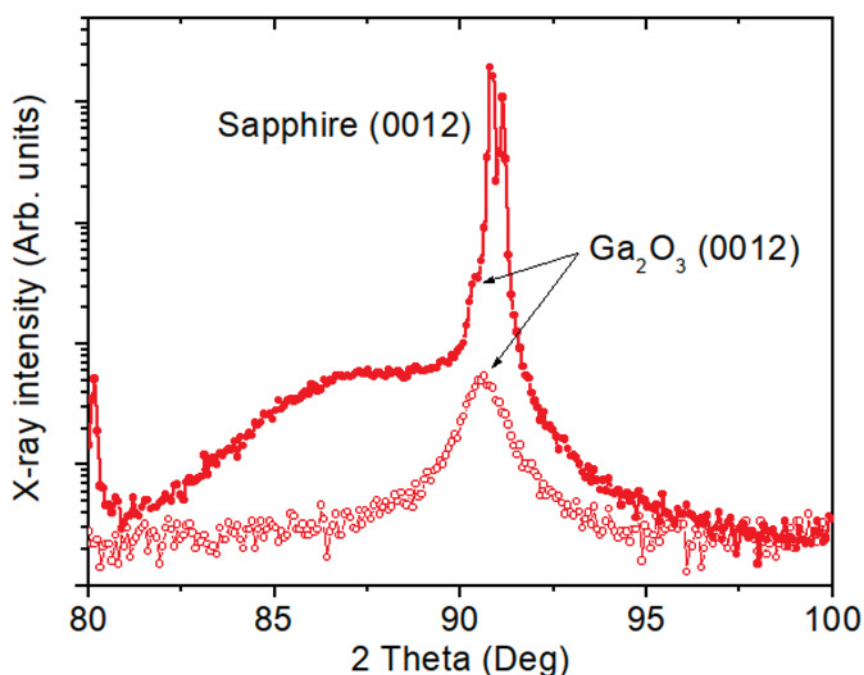
Após um alinhamento cuidadoso das amostras otimizando as intensidades dos picos de reflexão de Bragg (006) e (0012) que são característicos do substrato de safira *c-cut*, todas as amostras aparecem com um caráter não policristalino, pois não são observadas estruturas de difração, mesmo sendo usada a escala logarítmica para intensidade difratada. Provavelmente, uma estrutura mosaica é formada particularmente para amostras preparadas e posteriormente aquecidas a 600 °C. Notavelmente, os picos das reflexões (006) e (0012) são observados com contribuições devido às radiações de raios-X $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$. Estes picos apresentam bases bastante alargadas na escala logarítmica utilizada.

Para entender melhor a estrutura de filmes finos de Ga_2O_3 fora da estequiometria, estabilizados no plano c de safira, procedimentos convencionais de

difração de raios X foram realizados para sondar planos cristalográficos desalinhados em relação à superfície do filme. Foi utilizada a técnica de difração de raios X incidentes com pequenos ângulos de incidência, para o feixe de raios X incidente. Este procedimento permite sondar planos cristalinos em um maior volume dos filmes sob condição de difração.

Os padrões de DRX foram então medidos realizando randomização por pequenas inclinações das amostras em torno do eixo Ψ concomitantemente com rotação em torno do eixo ϕ . Na Figura 26 são mostrados os padrões de DRX da amostra GA4 com o menor desvio estequiométrico e melhor textura cristalina. Os dois padrões foram medidos maximizando as intensidades de raios X com alinhamento total da reflexão (0012) da safira e após um desalinhamento de 0,15 grau para maximizar a reflexão de Bragg do filme fino de Ga_2O_3 .

Figura 26 - Padrões de DRX obtidos para a amostra GA4 após alinhamento da amostra para otimizar as intensidades provenientes do (0012) pico de difração de Bragg do substrato de safira e do filme de Ga_2O_3 (setas). O ângulo relativo desalinhado entre esses picos (0012) é $\Delta\Psi = 0,15$ graus

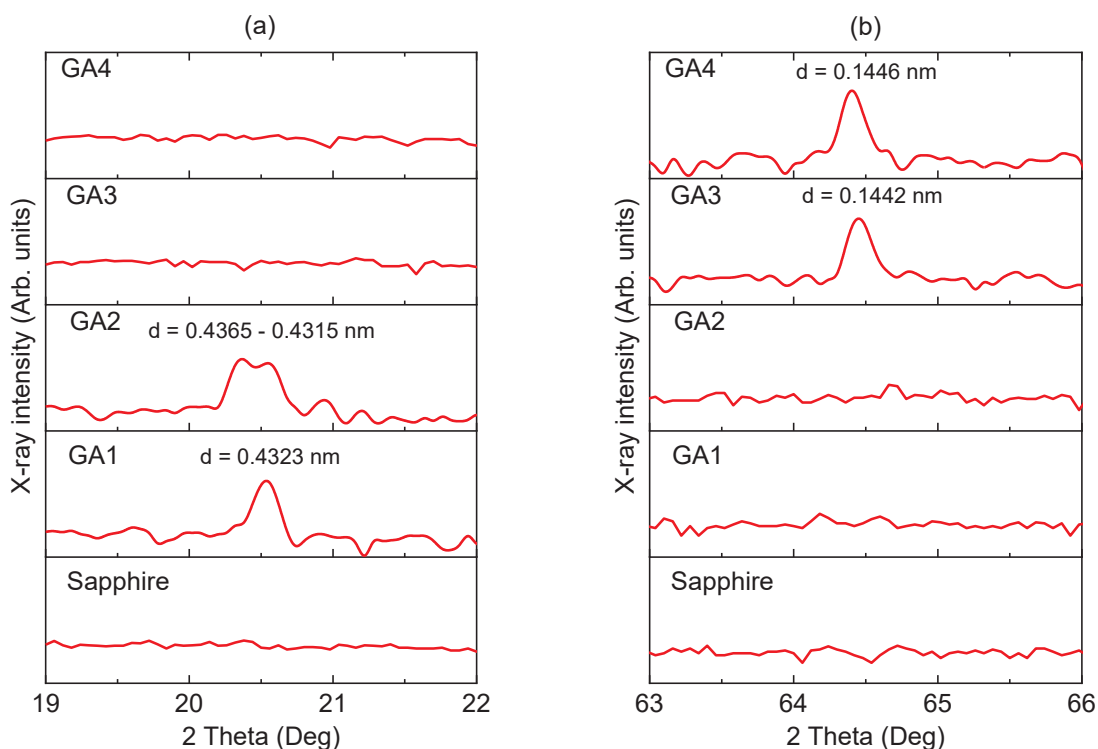


Fonte: a autora (2020).

Como pode ser visto, mesmo no perfil de raios X da safira totalmente alinhada é possível visualizar em $2\theta = 90,32$ graus uma pequena componente de difração do filme fino de Ga_2O_3 . Em comparação com os picos intensos da reflexão de Bragg (0012) da safira cuja largura total na metade do máximo (FWHM) é $\Delta\theta = 0,7$ grau, o

pico (0012) de Ga_2O_3 (0012) tem intensidade muito menor (cerca de 3%) e FWHM maior de cerca de $\Delta\theta = 1,2$ graus para a amostra GA4. Estes resultados de DRX mostram que há uma intensidade proveniente do filme fino de Ga_2O_3 que é levemente desalinhada com a intensidade da reflexão (0012) da safira, que pode ser visualizada somente mediante um leve desalinhamento dos planos cristalinos da família (001) da safira. Isto é consistente com a estabilização da fase gama do Ga_2O_3 levemente desalinhada com as superfícies (001) dos substratos de safira.

Figura 27 - Padrões de DRX da série de amostras crescidas sobre substratos de safira após otimização do filme ao longo da direção normal por inclinações em torno do eixo Ψ e rotações em torno do eixo ϕ . Apenas as regiões com picos de difração adicionais atribuídos às amostras são mostradas



Fonte: a autora (2020).

Os padrões de DRX obtidos usando estes procedimentos randomizados para amostras GA1 e GA2 são mostrados nas Figuras 27-a e 27-b. Os mesmos procedimentos de alinhamento nos permitem confirmar um FWHM estreito dos substratos de safira *c-cut* para as amostras GA1, GA2 e GA3, mas também otimizar as intensidades das reflexões de Bragg extras denotadas como A e B de filmes de Ga_2O_3 que são identificados na Figura 25. Igualmente, estes picos de difração estão ligeiramente desalinhados com os picos de difração da safira. Tais contribuições dos

filmes são evidenciadas apenas na inclinação angular da safira menor que $\pm 0,2$ graus em relação à reflexão (0012) da safira. Cabe destacar que estes picos de difração dos filmes aparecem com uma intensidade menor em comparação com a safira, conforme mostrado na Figura 27-a e 27-b.

Os padrões de DRX das amostras GA1 e GA2 mostradas na Figura 27-a revelam que o componente indicado como A exibe valores de espaçamento interplanar que variaram entre 0,4315 nm e 0,4365 nm. Estes valores são intermediários ao espaçamento interplanar previsto para o plano (112) do γ -Ga₂O₃ pseudomorfo cúbico com $d = 0,4238$ nm (The Materials Project 2020a) ou plano (200) do γ -Ga₂O₃ com $d = 0,4488$ nm (The Materials Project 2017). Além disso, os padrões de DRX das amostras GA3 e GA4 mostrados na Figura 27-b revelam que a componente denotada como B exibe espaçamento interplanar de cerca de 0,1444 nm que é próximo ao plano (154) do Ga₂O₃ ortorrômbico com $d = 0,1437$ nm (The Materials Project 2020b) ou plano (532) do γ -Ga₂O₃ pseudomorfo cúbico com $d = 0,1456$ nm (The Materials Project 2020a). Todas as análises foram realizadas levando em consideração os bancos de dados padrão de raios X para γ -Al₂O₃ (JCPDS 00002-1414) e γ -Ga₂O₃ (ICSD #152085) e a base de dados computacionais aberta *The Materials Project* (disponível em <<https://materialsproject.org>>)

Espaçamentos interplanares semelhantes são encontrados em γ -Ga₂O₃ cúbicos preparados pelo método solvotérmico. Neste caso, forma-se defeito na estrutura espinélio com desordem local tal que os sítios octaédricos apresentam distâncias Ga-O longas e curtas (PLAYFORD et al., 2013). Os padrões de DRX indicam que os filmes de Ga₂O₃ são formados pseudomorficamente ao substrato de safira com orientação e alinhamento semelhantes da estrutura cristalina das amostras em relação ao substrato de safira. Os perfis dos picos de difração de FWHM estreitos para componentes adicionais A e B revelam uma pequena fração de fases secundárias ou um baixo mosaico de γ -Ga₂O₃.

Reflexões de Bragg adicionais referentes a outros politipos de Ga₂O₃ não foram observadas. Claramente, as condições de preparação levam a amostras distintas, mas todas as amostras desenvolvem um grau bastante alto de textura cristalina em que os planos cristalográficos (001) de γ -Ga₂O₃ estão estreitamente alinhados em paralelo com o plano c da safira. Em contraste com os trabalhos anteriores em que os nanocristais de γ -Ga₂O₃ se transformam em β -Ga₂O₃ em

temperaturas tão baixas quanto 300 °C, esta série de amostras mostra a estabilidade da fase γ -Ga₂O₃ (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2020).

Em síntese, nossos resultados mostram a formação de γ -Ga₂O₃ em filmes finos, em contraste com os resultados para amostras macroscópicas que ao redor de 550 °C convertem-se em β -Ga₂O₃ (The Materials Project 2020a).

A estrutura da politipo γ -Ga₂O₃ é reconhecida como sendo semelhante à de γ -Al₂O₃. No entanto, a estrutura espinélio deficiente em cátions cúbicos de γ -Ga₂O₃ exibe ocupação parcial de sítios tetraédricos e octaédricos (PLAYFORD et al., 2014; ZINKEVICH; ALDINGER, 2004). A proporção relativa de sítios ocupados é determinada pela desordem estrutural inerente que é complexa e fornece propriedades catalíticas ricas em uma solução sólida γ -Ga₂O₃ – γ -Al₂O₃, quando uma ocupação preferencial dos sítios tetraédricos pelo gálio leva a propriedades únicas para a superfície (ADAMS; IVANISEVIC, 2019; CHEN et al., 2008; COOK et al., 2020; JIN et al., 2015). Além de várias aplicações de polimorfos γ -Ga₂O₃ em catálise (COLLINS et al., 2008; HOU et al., 2007; PLAYFORD et al., 2014; SESHADRI et al., 2013) a fotoluminescência azul-esverdeada dos pontos quânticos γ -Ga₂O₃ também foi relatada (CHEN; TANG, 2007; HEDGE et al., 2012; WANG et al., 2010).

Ao contrário das estruturas de polimorfos de alumina, os polimorfos de óxido de gálio comumente exibem alta desordem estrutural em amostras nanocristalinas. No entanto, os tratamentos térmicos levam prontamente ao colapso para o politipo β -Ga₂O₃ termodinamicamente estável que tende a produzir pequenas partículas incorporadas na fase original (PLAYFORD et al., 2014). O refinamento de Rietveld da estrutura usando difração de raios X complementados por dados de difração de nêutrons é usado para fornecer o parâmetro de célula unitária cúbica de γ -Ga₂O₃ (KISHIMURA; MATSUMOTO, 2018).

Essas investigações revelam uma estrutura espinélio defeituoso (grupo espacial número 216) com parâmetro de rede que é aproximadamente $a = 0,835$ (2) nm onde os átomos de gálio estão distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos como o encontrado em γ -Al₂O₃. No entanto, a razão octaédrica refinada para tetraédrica ainda é controversa. Aparentemente, esta proporção depende do ambiente local do gálio dentro dos sítios octaédricos que é assimétrico se forem consideradas as estruturas locais de α -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃ (CASTRO-FERNÁNDEZ et al., 2020; PLAYFORD et al., 2014; SHARMA et al., 2020).

Essencialmente, em $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ o Ga ocupa dois pares de sítios octaédricos e tetraédricos (espinélio ideal e não espinélio) e a desordem com deficiência de cátions impõe um desvio de escala local pronunciado da estrutura média cúbica com evidência de uma maior proporção de sítios tetraédricos versus octaédricos.

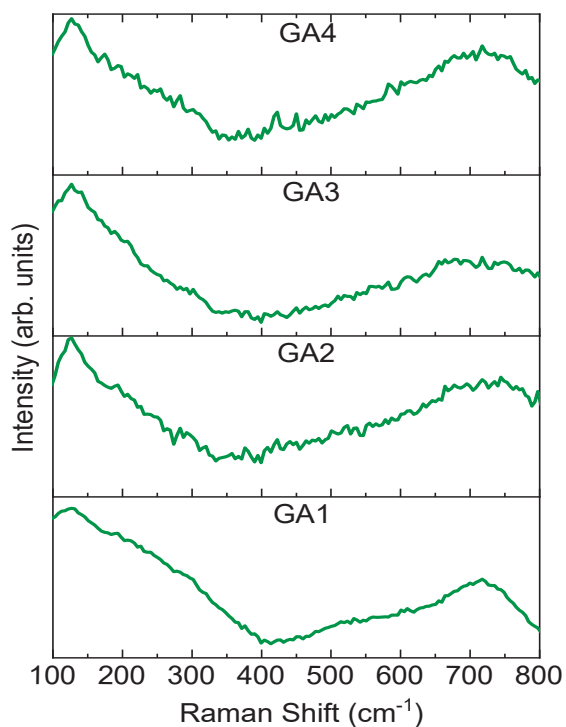
Em uma célula unitária totalmente ordenada de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, existem dois tipos de planos alternados ao longo da direção cristalográfica, um contendo ânions oxigênio e sítios octaédricos de gálio e o outro plano contendo apenas sítios tetragonais de gálio. De acordo com o modelo de estrutura baseado em defeitos planares, Rudolph et al. (2019), o deslocamento dos átomos nos planos (001) causados pelos defeitos planares leva a uma convergência dos sítios de gálio (cátions) na vizinhança dos defeitos planares. Uma consequência não óbvia disso é que é necessária a presença de vacâncias para manter a estequiometria na fase espinélio cúbico.

Nossas análises de difração de raios X sondam o empilhamento relativamente ordenado de planos (001) nos filmes depositados sobre os substratos de safira comerciais que têm tolerância de orientação de plano c de cerca de $\pm 0,5$ graus, cujas superfícies são polidas com um procedimento químico-mecânico que leva a uma rugosidade média ao longo de um perfil de linha $R_a < 0,5$ nm. O cristal de safira está disposto em uma estrutura hexagonal compacta, com seis camadas atômicas ao longo do eixo c, de modo que cada camada tenha 0,22 nm de espessura. Assim, se o plano c for deslocado em 0,5 graus, a largura do terraço atômico em nossas amostras pode ser estimada em 25 nm. Esta superfície em degraus é bastante adequada para dar origem a um arranjo altamente orientado das unidades poliédricas de óxido de gálio.

A melhor cristalinidade de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, descrita na literatura, foi obtida por Nakatani et al. (2009). Estes autores obtiveram $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ através do método de oxidação solvotérmica de gálio metálico em etanolamina. O refinamento da estrutura usando o método de Rietveld revela que $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tem um defeito na estrutura do espinélio Fdm, enquanto a análise da função de distribuição de pares mostra que a estrutura de curto alcance é mais bem modelada com simetria F3m local.

A espectroscopia Raman é uma técnica tipicamente usada para determinar modos vibracionais característicos de materiais resultantes do ordenamento químico local. Os espectros de micro-Raman mostrados na Figura 28 são espectros representativos obtidos pela média de várias regiões diferentes da superfície das amostras ao usar laser de comprimento de onda de 532 nm.

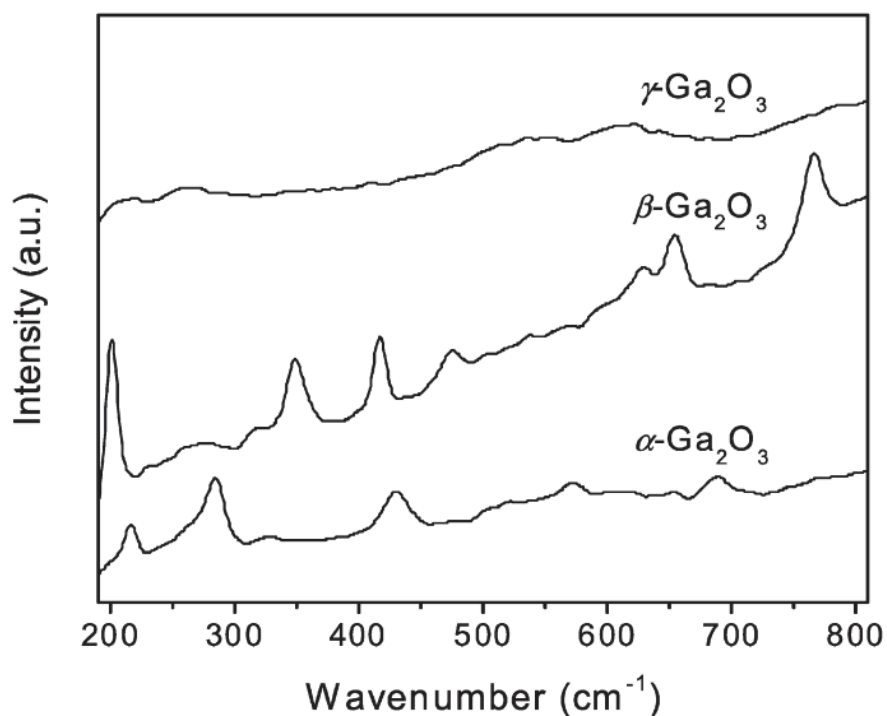
Figura 28 - Espectros de micro-Raman para o substrato de safira e para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com um laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e potência de 2 mW



Fonte: a autora (2020).

Nas análises Raman, diferentes pontos da superfície das amostras foram medidas várias vezes usando lasers de excitação de diferentes potências. Nestes experimentos, nenhum modo ativo Raman de β -Ga₂O₃ ou qualquer outro polítipo foi observado. Ao lembrar que espectros de espalhamento Raman são encontrados com picos significativos mesmo em nanoestruturas β -Ga₂O₃, nossas análises Raman corroboram a suposição de que amostras γ -Ga₂O₃ quimicamente desordenadas e localmente distorcidas são formadas. A desordem dos planos de sítios poliédricos empilhados ao longo da direção normal à superfície dos substratos descarta a formação de Ga₂O₃ monocristalino e a formação do polítipo β -Ga₂O₃. (ONUMA et al., 2014).

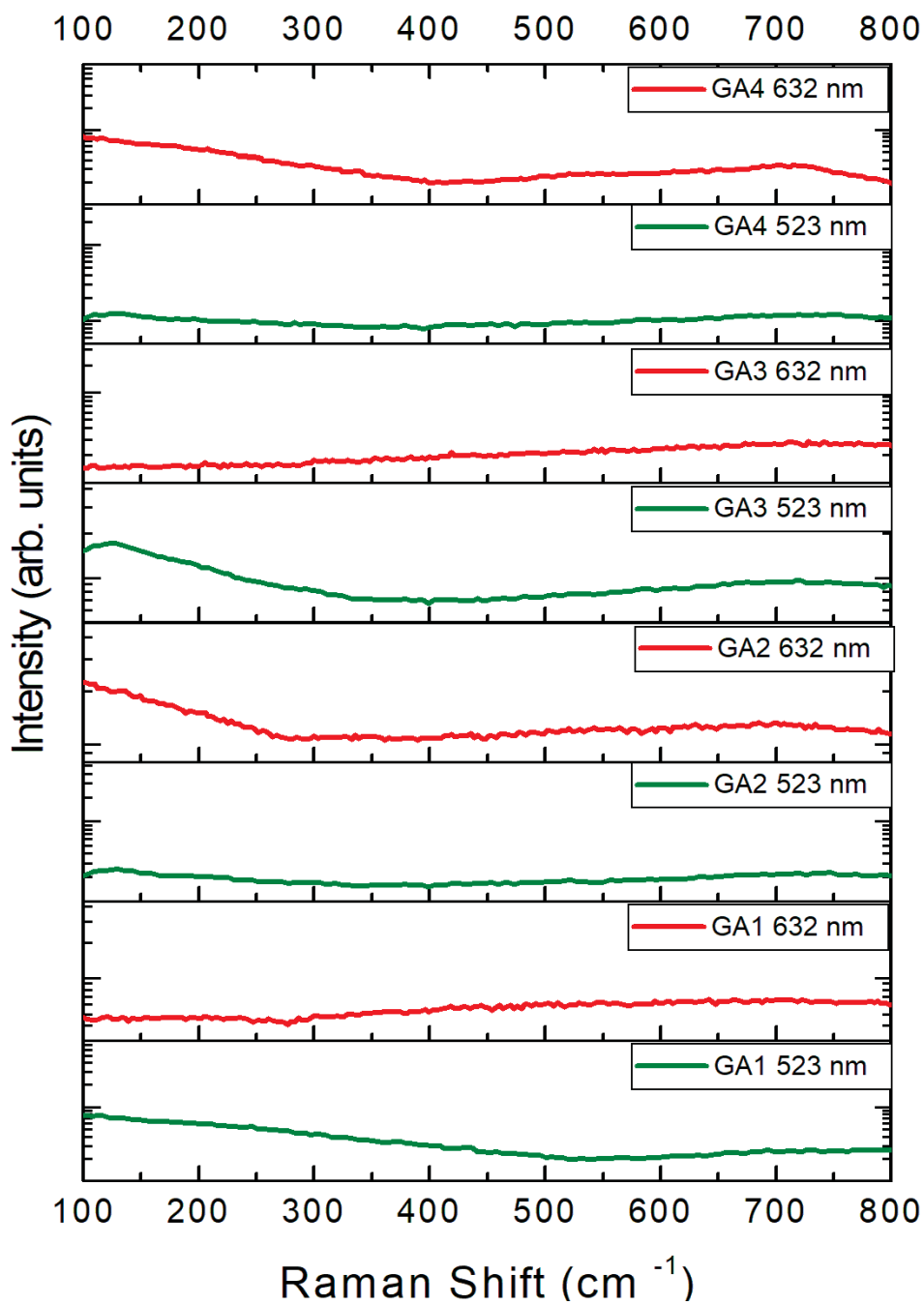
Hou et al. (2007), apresentaram os espectros de micro-Raman para três dos polímeros do Ga₂O₃, conforme Figura 29.

Figura 29 - Espectros de micro-Raman para os polimorfos γ -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃ e α -Ga₂O₃

Fonte: Extraído da referência Hou et al. (2007).

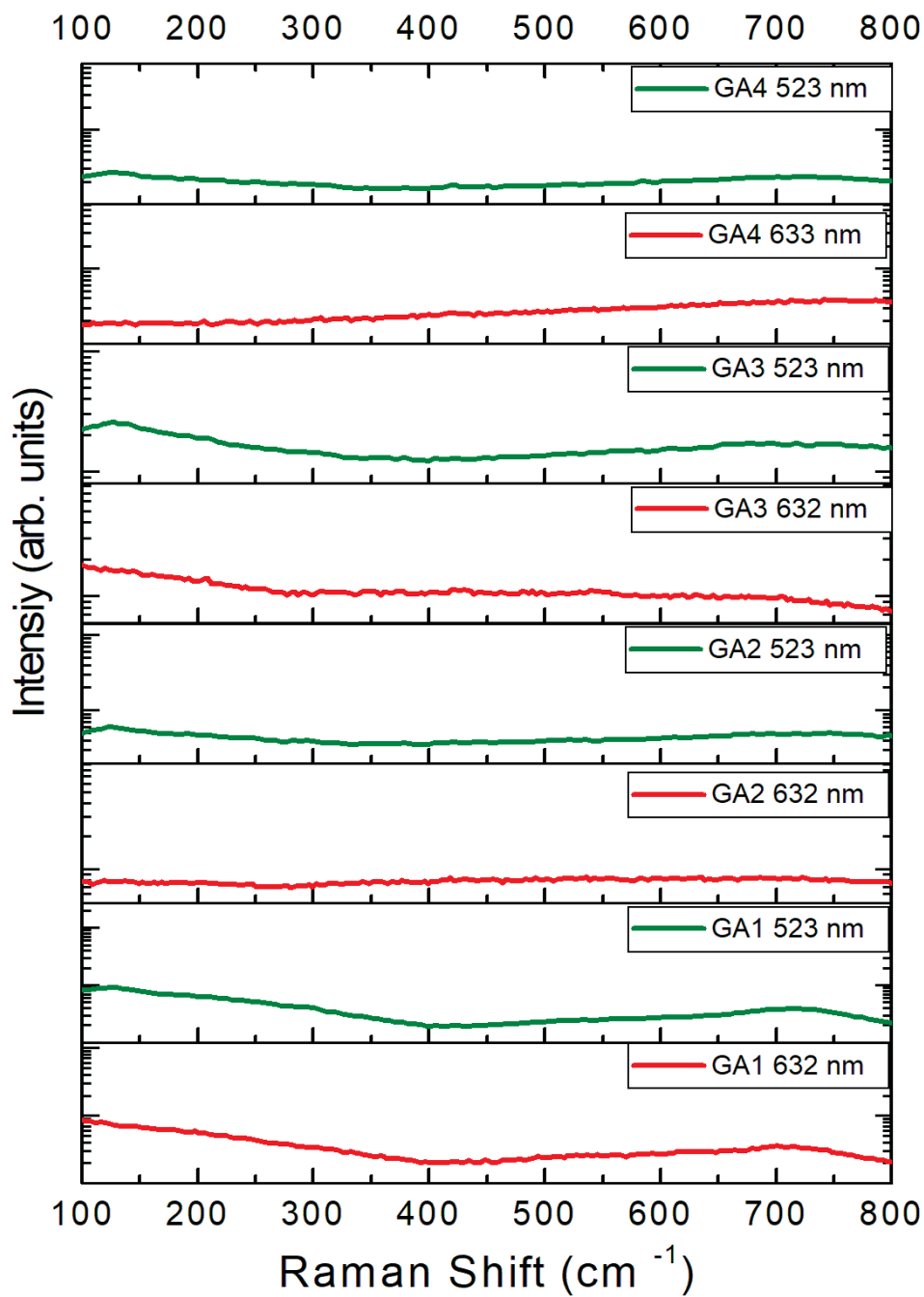
Em particular, o aumento progressivo da intensidade do ruído dos espectros Raman acima de 400 cm⁻¹ sugere fortemente a formação de γ -Ga₂O₃, altamente desordenado quimicamente deficiente em oxigênio (FENG et al., 2018; ZHANG et al., 2018). As intensas contribuições dos modos vibracionais da safira (não mostradas) são observadas somente acima de 1000 cm⁻¹. Além disso, os espectros Raman não apresentam evolução significativa no tempo mesmo com um aumento na potência do laser de excitação de 1 mW para 2 mW e 5 mW. Isto indica uma boa estabilidade térmica e aderência dos filmes aos substratos de safira, conforme mostradas nas Figuras 30, 31 e 32.

Figura 30 - Espectros típicos de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm e 632 nm, potência de 1 mW



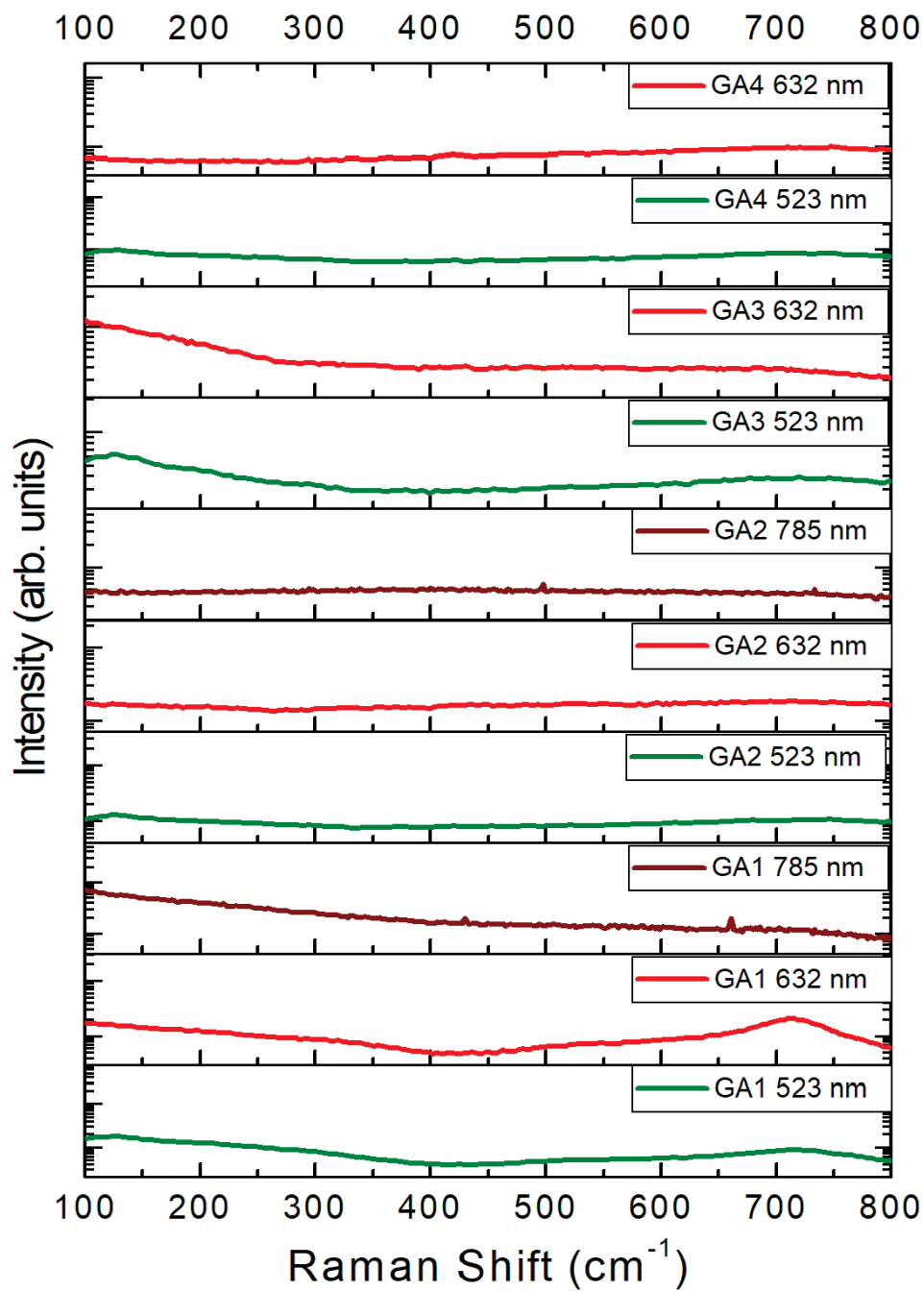
Fonte: a autora (2019).

Figura 31 - Espectros de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 523 nm e 632 nm, potência de 2 mW



Fonte: a autora (2019).

Figura 32 - Espectros de micro-Raman, obtidos para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4 medidos com laser de excitação com comprimento de onda de 532 nm, 632 nm e 785 nm, potência de 5 mW



Fonte: a autora (2019).

Tabela 5 - Modos de simetria e frequências para Ga₂O₃

Modo de Simetria	Frequência (calculada)	Modo de Simetria	Frequência (calculada)
β-Ga₂O₃		α-Ga₂O₃	
A _g	104	A _{1g}	215
B _g	113	E _g	239
B _g	149	E _g	281
A _g	165	E _g	344
A _g	205	E _g	410
A _g	317	A _{1g}	551
A _g	346	E _g	680
B _g	356	–	–
A _g	418	–	–
A _g	467	–	–
B _g	474	–	–
A _g	600	–	–
B _g	626	–	–
A _g	637	–	–
A _g	732	–	–

Fonte: Extraído da referência Machon et al. (2006)

Conforme a Tabela 5 podemos concluir que não temos uma apresentação muito proeminente dos espectros de Micro-Raman, isso pode ser justificado porque em baixas potências há uma possibilidade de ver uma leve estrutura em torno de 550 cm⁻¹, que seria compatível com o espectro Raman apresentado na Figura 29.

4.5 ANÁLISES MAGNÉTICAS

Defeitos pontuais são comuns em óxidos e podem ser introduzidos no material durante a fabricação ou pós-preparação de várias maneiras, inclusive por dopagem e ou radiação. Geralmente, as vacâncias de oxigênio são de considerável interesse porque podem estar intimamente correlacionadas com propriedades eletrônicas e magnéticas em várias nanoestruturas de óxidos metálicos com bandgap largo, Sundaresan et al. (2006), inclusive filmes finos (HONG et al., 2006)a. Entretanto, a polarização de spin causada pela presença de vacâncias de oxigênio dá origem a formação de momentos magnéticos, mas é ainda necessário ocorrer a ordenação magnética de longo alcance continua para ser estabilizado o ferromagnetismo, que permanece um tema de pesquisa ainda controverso (ARAÚJO et al., 2022; FERNANDES et al., 2009; MAL et al., 2010; QI et al., 2017; SANTARA et al., 2013; YAKOUT, 2021; ZHANG et al., 2019).

O γ-Ga₂O₃ metaestável tem uma estrutura do tipo espinélio defeituoso (grupo espacial número 227) que é similar ao Al₂O₃ na fase γ, com íons Ga³⁺ ocupando os

sítios Oh e Td cuja razão Oh/Td é de aproximadamente 0,6 (NISHI et al., 1998; OTERO et al., 2005; PLAYFORD et al., 2013, 2014). As semelhanças entre as estruturas cristalinas favorecem o crescimento epitaxial dos filmes finos de γ -Ga₂O₃ em substratos de safira (HAYASHI et al., 2006; HUANG et al., 2007; LIU et al., 2018).

No politipo γ metaestável de óxido de gálio com estrutura do tipo espinélio defeituoso, os íons Ga³⁺ ocupam os sítios de cátions disponíveis por célula unitária, mas uma pequena fração desses sítios permanece vazia de modo a estabelecer a estequiometria com a razão Ga:O na proporção 2:3. A fração exata de sítios vazios nas sub-redes tetraédricas ou octaédricas dependem dos métodos e condições de preparação da amostra (CHEN et al. 2008).

Não há na literatura uma explicação para a indução do ferromagnetismo no γ -Ga₂O₃ não-estequiométrico, que estequiométrico é um material diamagnético. No entanto, há na literatura alguns poucos trabalhos que sugerem a estabilidade do ferromagnetismo em γ -Ga₂O₃ com dopagem por diferentes metais. Estes trabalhos visam estender as funcionalidades do γ -Ga₂O₃ para aplicações. Particularmente, cálculos teóricos e dados experimentais, Huang et al. (2020), revelam que o forte acoplamento ferromagnético (FM) entre íons Fe por sobreposição orbital p – d da ligação Fe-O e defeitos, demonstrando o alto desempenho de γ -Ga₂O₃ como um semiconductor magnético diluído com temperatura Curie superior à temperatura ambiente (RT). Além disso, dopantes de Cobre, Liu, Q. et al. (2018), Zinco, Vasanthi et al. (2019), Manganês, Hayashi et al. (2006, 2011a, 2011b e Huang et al. (2007) e Silício, Oshima et al. (2015), foram investigados, mas o ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM) é relatado apenas para γ -Ga₂O₃ filmes finos dopados com Mn e Fe. Os momentos magnéticos de saturação dados em unidade de magnéton de Bohr por metal dopante nestes filmes finos de γ -Ga₂O₃ dopados são $m_s = 0,42 \mu\text{B}/\text{Mn}$, Hayashi et al. (2006) e $m_s = 5,73 \mu\text{B}/\text{Fe}$, Huang et al. (2020), respectivamente.

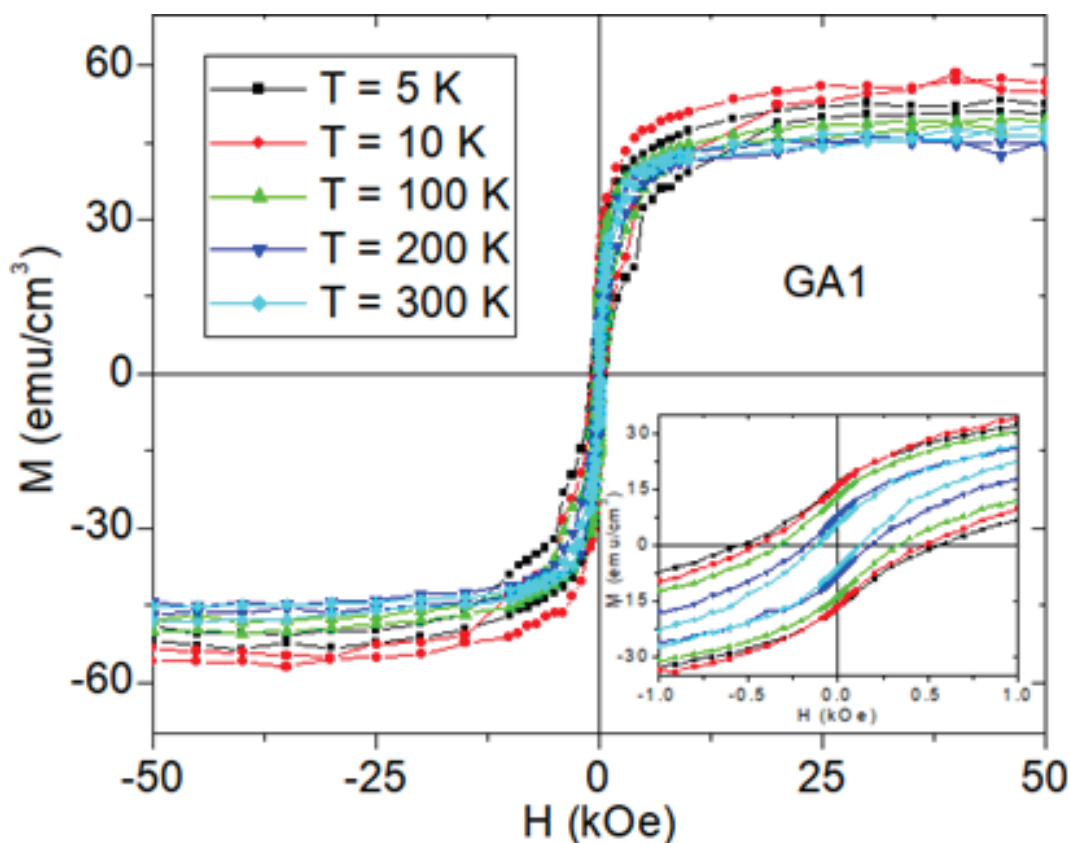
Foram usados os protocolos de resfriamento de campo (FC) e resfriamento de campo zero (ZFC) nas medidas das amostras GA1, GA2, GA3 e GA4, cujo substrato é a safira. Também foram medidos os ciclos de histerese magnética de todas as amostras estudadas, que são mostrados na Figura 33.

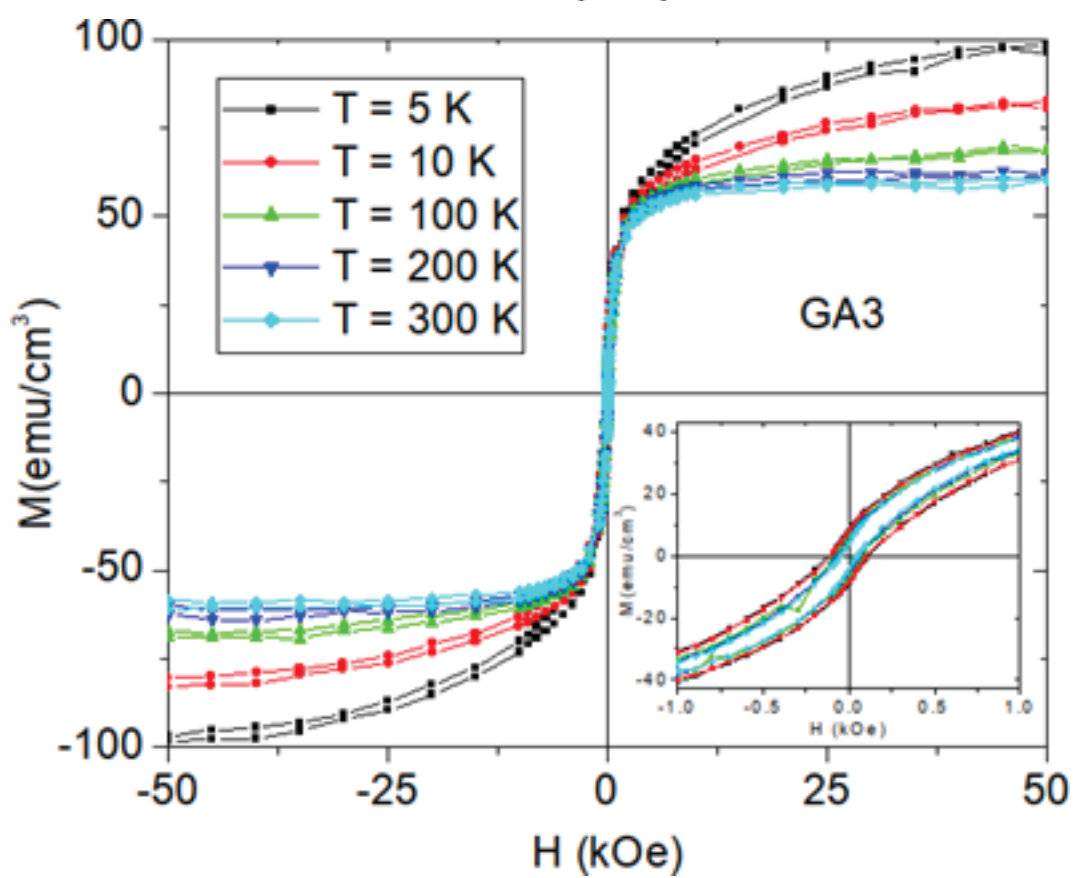
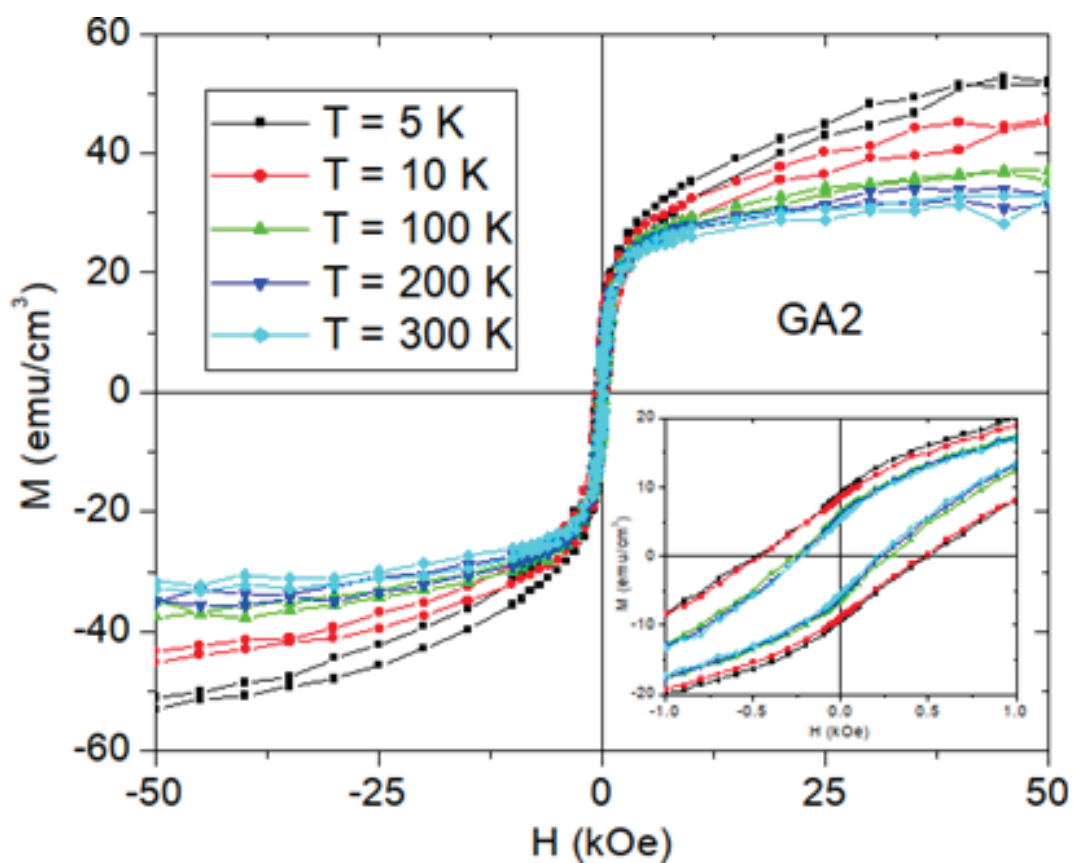
Todos os ciclos de histerese magnética medidos em diferentes temperaturas são plotados após procedimentos para extração de sinais diamagnéticos de cerca de $-(15,9 \pm 0,7)$ nemu/Oe originados dos substratos de safira e porta-amostras.

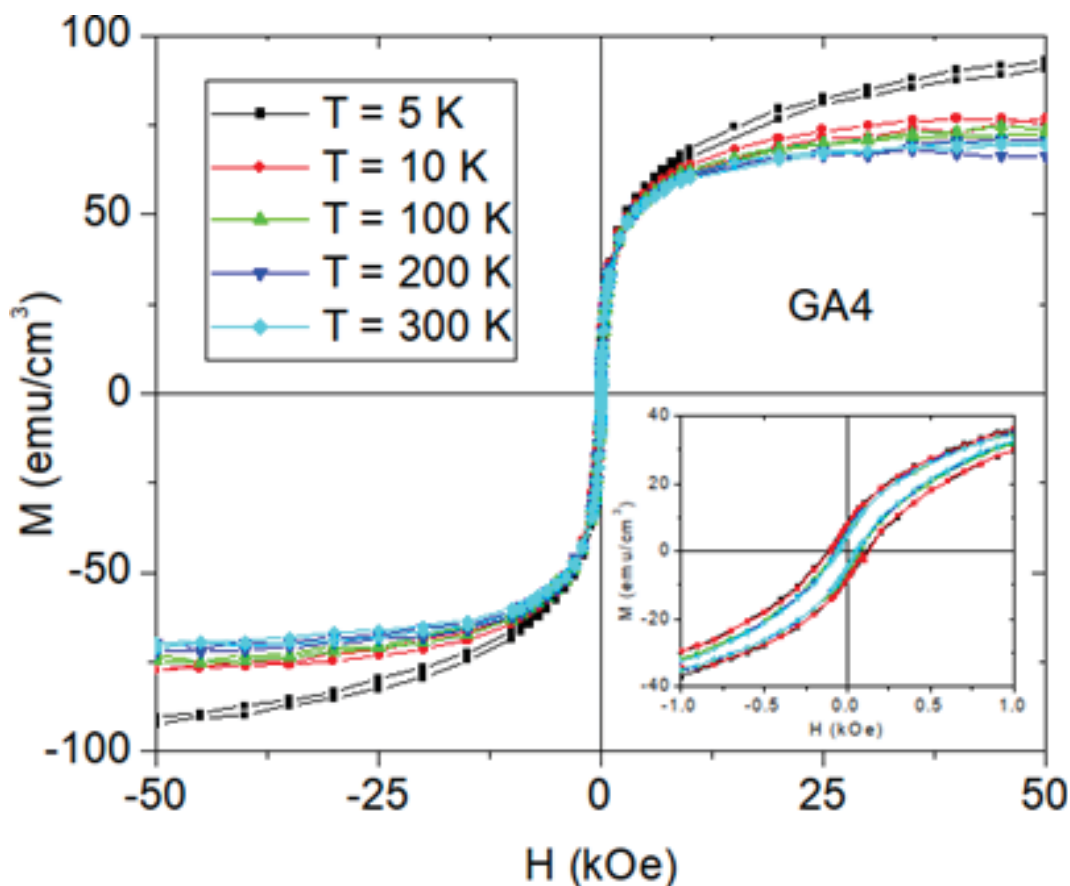
Claramente, todas as amostras apresentam comportamento ferromagnético com baixa remanência e valores moderados de coercividade. Os campos magnéticos de saturação são encontrados ao redor de 25 kOe a 300 K, mas para temperaturas decrescentes a magnetização de saturação é alcançada em campos magnéticos muito mais altos.

Apenas a amostra GA1 exibe campos de saturação de cerca de 25 kOe em todas as temperaturas medidas. A razão de remanência que é definida como magnetização remanescente (MR) para magnetização de saturação (MS) é maior para as amostras GA1 e GA2, comparativamente às amostras GA3 e GA4 em toda a faixa de temperaturas medidas.

Figura 33 - Ciclos de histerese magnética medidos em cinco temperaturas diferentes para as amostras GA1, GA2, GA3 e GA4. As inserções mostram a parte interna dos ciclos de histerese







Fonte: a autora (2021).

Os principais detalhes dos ciclos de histerese magnética medidos para as amostras são apresentados na Tabela 6. Os valores estimados dos momentos magnéticos de saturação também são dados em unidades de magnétons de Bohr por vacância de oxigênio. Claramente, a deficiência de oxigênio que promove a introdução de vacâncias de oxigênio e defeitos induz o ferromagnetismo nos filmes finos de Ga_2O_{3x} . No entanto, a magnetização de saturação não é proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio. As duas amostras GA1 e GA2 com maior deficiência de oxigênio, apresentam valores momento magnético em saturação (μ_{sat}) mais baixos e exibem maiores áreas nos ciclos de histerese magnética, comparativamente com as duas amostras GA3 e GA4, respectivamente.

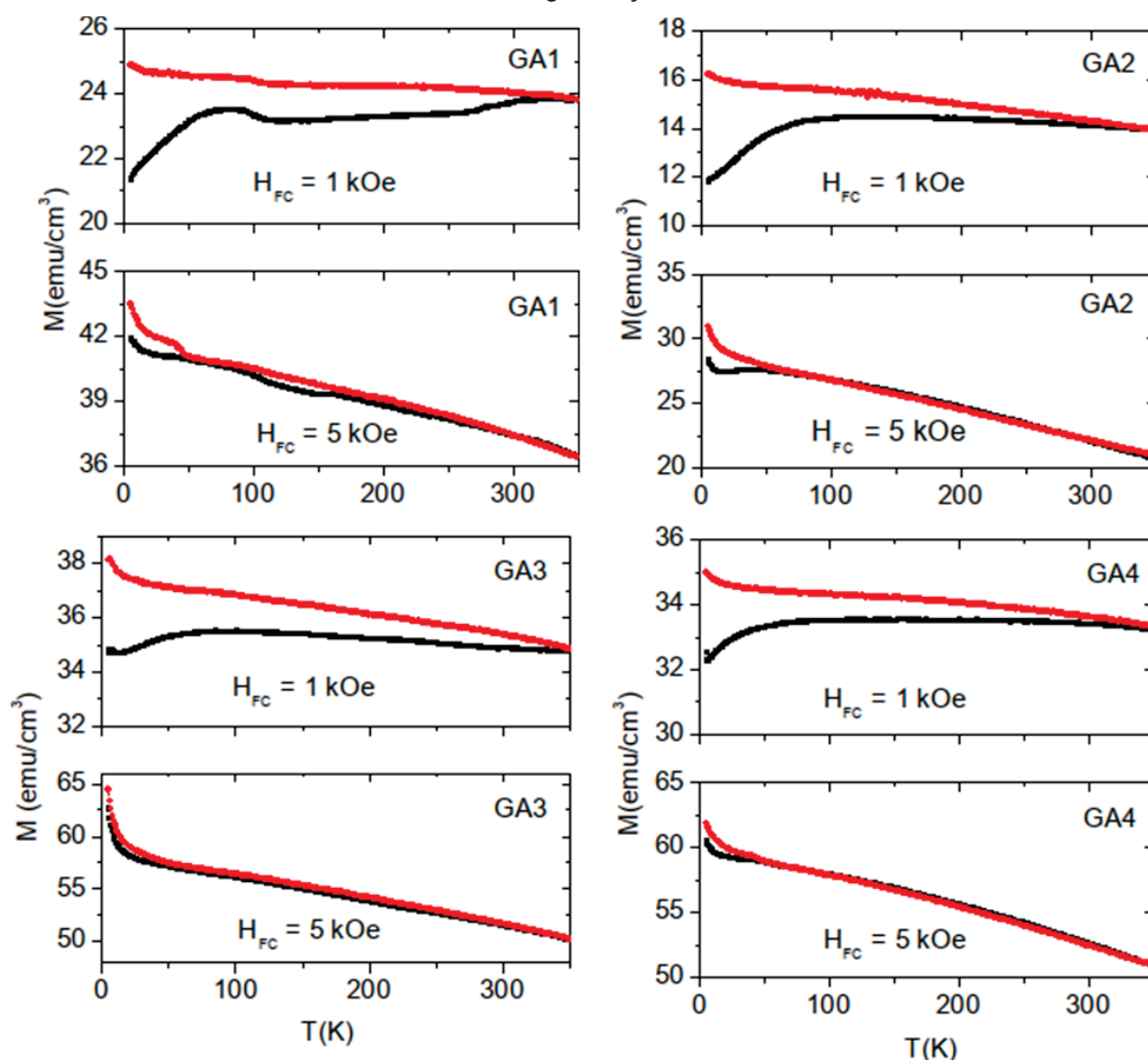
Para entender melhor o comportamento magnético das amostras, foram realizadas medidas de magnetização usando os protocolos de resfriamento de campo (FC) e resfriamento de campo zero (ZFC) usando diferentes valores de campo de resfriamento (H_{FC}). As curvas de magnetização FC e ZFC para valores de H_{FC} menores que os campos de saturação são mostradas na Figura 34.

Tabela 6 - Identificação da amostra (ID) com a estequiometria medida e seu momento magnético de saturação (μ_{sat}) em unidades de magnéton de Bohr (μB) por vacância de oxigênio (VO), razão de magnetização remanente relativa à magnetização de saturação (M_R/M_S) e os valores de campo coercitivo (H_c) medidos respectivamente em 5 K/300 K

ID da amostra - $\text{Ga}_2\text{O}_{3-x}$	μ_{sat} ($\mu\text{B}/\text{VO}$)	Razão M_R/M_S (%)	H_c (Oe)
GA1 - $\text{Ga}_2\text{O}_{2,40}$	0,65/0,58	32/12	550/120
GA2 - $\text{Ga}_2\text{O}_{2,47}$	0,74/0,43	18/20	480/220
GA3 - $\text{Ga}_2\text{O}_{2,54}$	1,61/0,98	07/09	114/50
GA4 - $\text{Ga}_2\text{O}_{2,58}$	1,77/1,24	8/7	110/50

Fonte: a autora (2021).

Figura 34 - Medidas das magnetizações utilizando os protocolos ZFC (quadrados pretos) e FC (pontos vermelhos) utilizando valores de campo de resfriamento (H_{FC}) de 1 kOe e 5 kOe das amostras GA1, GA2, GA3 e GA4. As contribuições diamagnéticas foram extraídas das curvas de magnetização



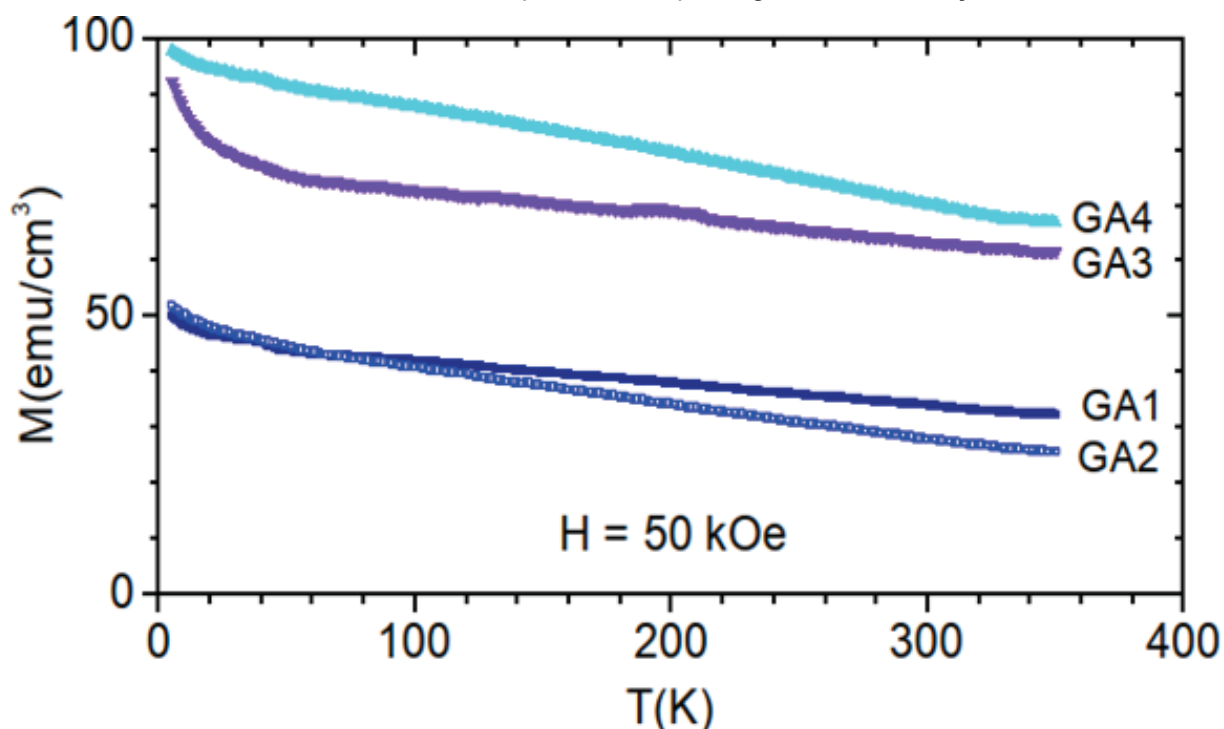
Fonte: a autora (2021).

Para $H_{FC} = 1$ kOe, as curvas de magnetização FC e ZFC para todas as amostras apresentam bifurcações abaixo de 300 K. Este comportamento indica a presença de irreversibilidade magnética nas amostras. Particularmente, a amostra GA1 exibe um comportamento anômalo na curva de magnetização ZFC em que um máximo de magnetização alargado é observado em torno de 75 K. Para $H_{FC} = 5$ kOe, as curvas de magnetização ZFC e FC da amostra GA1 exibem um comportamento bizarro comparativamente a outras três amostras, que apenas abaixo de 100 K exibem bifurcações significativas entre as curvas ZFC e FC. Portanto, os resultados de magnetização ZFC e FC indicam a presença de irreversibilidades magnéticas nas curvas de magnetização em todas as amostras, mas principalmente na amostra GA1, que apresenta maior desvio estequiométrico e maior concentração de defeitos. A presença de heterogeneidades magnéticas é uma evidência da presença de regiões amostrais na forma de aglomerados com arranjos de momentos magnéticos ao longo de direções preferencialmente diferentes da direção do campo magnético aplicado.

A dependência da magnetização de saturação com a temperatura foi medida para todas as amostras usando um campo magnético de 50 kOe, que é alto o suficiente para saturar efetivamente a magnetização de todas as amostras. Os resultados magnéticos são mostrados Figura 35.

Para todas as amostras, a magnetização de saturação diminui quase linearmente com o aumento da temperatura na faixa de temperatura entre 100 K e 350 K. Este resultado indica um comportamento tipo ferromagnético não convencional com temperaturas de Curie. Aparentemente, bem acima da temperatura ambiente. As amostras GA4 e GA3, que apresentam desvios estequiométricos menores que as amostras GA1 e GA2, apresentam magnetizações de saturação maiores na faixa de temperatura estudada.

Figura 35 - Dependência da magnetização de saturação com a temperatura para as amostras de filmes finos GA1, GA2, GA3 e GA4 para um campo magnético de saturação de 50 kOe



Fonte: a autora (2021).

Nas curvas de saturação de magnetização de todas as amostras mostradas na Figura 35 é possível observar um aumento da magnetização para temperaturas abaixo de 25 K. Esse comportamento sugere a presença de uma fração de momentos magnéticos isolados ou aproximadamente desacoplados em todas as amostras que adotam a orientação do campo de resfriamento somente quando as flutuações térmicas são reduzidas em baixas temperaturas. De acordo com essa interpretação, a fração de momentos magnéticos isolados em relação ao momento magnético total seria maior na amostra GA3. Outro resultado importante que pode ser extraído dos dados experimentais mostrados na Figura 35 é que as magnetizações de saturação das amostras GA4 e GA3, que apresentam desvios estequiométricos menores, são maiores do que aquelas apresentadas pelas amostras GA1 e GA2 com desvios estequiométricos maiores. Portanto, a magnetização de saturação não é diretamente proporcional à deficiência de oxigênio dos filmes. De fato, quanto maior o desvio estequiométrico, menor a magnetização de saturação observada em baixa temperatura.

Sem evidência de quaisquer contaminantes nas amostras, então o comportamento ferromagnético nos filmes finos de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ presumivelmente vem das

vacâncias de oxigênio e defeitos, cujas quantidades devem ser suficientes para criar uma rede interconectada de momentos magnéticos para estabelecer um ordenamento magnético de longo alcance.

Uma estimativa do número de átomos de oxigênio nas amostras pode ser obtida usando os parâmetros da célula cristalina unitária do γ -Ga₂O₃ com estrutura espinélio cúbico e a densidade calculada de 5,94 g/cm³, que é comumente maior do que os valores de densidade medidos (PLAYFORD et al., 2013). Para descrever os desvios estequiométricos medidos, conforme mostrado na Tabela 6, uma possibilidade é adotar que os quatro sítios de Ga estejam totalmente ocupados e que os sítios de oxigênio estejam parcialmente ocupados na estrutura espinélio cúbica ideal. Tomando o volume da amostra correspondente à área multiplicada pela espessura dos filmes finos, e o volume de uma célula unitária ocupada por uma fórmula unitária (fu) de γ -Ga₂O₃, podemos estimar o número de vacâncias de oxigênio e os valores médios de momento magnético por vacância de oxigênio. Os valores de μ_{sat} encontrados para as amostras GA4 e GA3 são mais que o dobro dos valores para as amostras GA1 e GA2, seja na temperatura de 5 K ou temperatura ambiente. Ressalta-se que o procedimento utilizado para estimar os momentos magnéticos de saturação por vacâncias de oxigênio (dado na Tabela 6) das amostras, apenas leva a valores líquidos de momento magnético total que não consideram eventuais arranjos não colineares ou antiparalelos de momentos magnéticos ao longo da rede cristalina. Além disso, esta estimativa do momento magnético de saturação não leva em consideração as distorções da rede cristalina ao redor das vacâncias de oxigênio e nem os defeitos associados à formação destes defeitos pontuais que exigem uma compensação de carga elétrica local mediante mecanismos de localização ou deslocalização eletrônica (gerando sítios vacantes eletricamente neutros ou carregados), ou até mesmo, a formação de vacâncias de átomos de gálio. Cada átomo de oxigênio removido de seu sítio tende naturalmente a deixar uma fração de elétrons no entorno do defeito.

Para induzir o ferromagnetismo em óxidos diamagnéticos, a estratégia mais comum é incorporar dopantes que levem à formação dos chamados óxidos magnéticos diluídos (PRELLIER et al., 2003). Até onde sabemos, no entanto, existem apenas dois trabalhos experimentais relatando o ferromagnetismo não convencional (RTFM) em γ -Ga₂O₃ dopado. RTFM foi observado em γ -Ga₂O₃ dopado com Mn crescido em substrato de safira tipo c-cut usando a técnica de deposição de laser

pulsado, Hayashi et al. (2006) e γ -Ga₂O₃ dopado com Fe crescido em substratos de safira (0001) pela técnica de epitaxia de feixe molecular (HUANG et al., 2020).

O RTFM relatado em filmes finos de γ -Ga₂O₃ dopados com Mn revela momentos magnéticos de saturação de 0,42 μ B/Mn à temperatura ambiente, Hayashi et al. (2006) e cálculos de primeiros princípios revelam que os átomos de Mn estão preferencialmente localizados em sítios de Ga tetraédricamente coordenados com a valência de +2, enquanto as vacâncias de gálio foram encontradas energeticamente favoráveis nos sítios octaédricos (HAYASHI et al., 2012).

Para filmes finos de γ -Ga₂O₃ dopados com Fe, depositados em substratos de safira, o momento magnético de saturação à temperatura ambiente é observado com valores tão altos quanto 5,73 μ B/Fe (HUANG et al., 2020). Os cálculos dos primeiros princípios realizados revelam que a principal fonte de RTFM pode ser atribuída ao forte acoplamento ferromagnético entre íons Fe, sobreposição orbital p-d da ligação Fe-O ao redor de defeitos. Entre os defeitos, há vacâncias de gálio e principalmente vacâncias de oxigênio. Portanto, a formação de momentos magnéticos ao redor dos íons Fe³⁺ e Fe²⁺ bem como dos sítios das vacâncias de oxigênio podem induzir interações entre os dopantes magnéticos levando a distribuições locais de carga elétrica com certa polarização de spin que facilita percolação magnética ao longo da estrutura eletrônica que explicaria a estabilidade do ordenamento magnético à temperatura ambiente.

Comparativamente, filmes finos de γ -Ga₂O₃ não dopados ricos em vacâncias de oxigênio como as amostras estudadas no presente trabalho exibem momentos magnéticos associados à vacância de oxigênio moderadamente altos e fortes irreversibilidades magnéticas, como indicado pelas medidas de curvas de magnetização usando protocolos FC/ZFC. Vale lembrar, no entanto, que os momentos magnéticos de saturação medidos por fórmula unitária podem ser maiores do que os valores líquidos estimados, uma vez que arranjos de momentos magnéticos parcialmente compensados podem permanecer desorientados em relação à orientação do campo magnético aplicado mesmo nos campos magnéticos máximos disponíveis de 60 kOe.

A origem do magnetismo observado ainda não é completamente compreendida. Os primeiros cálculos teóricos principais foram realizados para uma fase γ cúbica ideal da supercélula Ga₂₄O₃₂ (HUANG et al., 2020). Neste caso, a célula unitária cristalográfica contém 32 íons cúbicos de oxigênio compactados (oito

unidades de fórmula química), dando origem a uma estrutura cristalina hipotética e totalmente ocupada com 16 octaedros (Oh) e 8 tetraedros (Td) na supercélula com dois sítios não equivalentes de Ga, Ga_O e Ga_T , que são coordenados octaédricamente e tetraédricamente, respectivamente. A densidade de estados total (DOS) e local calculada de estados da supercélula $\gamma\text{-Ga}_{24}\text{O}_{32}$ mostram que os orbitais *spin-up* e *spin-down* são simétricos. Tanto os sítios Ga_{Oh} , Ga_{Td} , e O têm um momento magnético de spin igual a zero, indicando que a estrutura $\gamma\text{-Ga}_{24}\text{O}_{32}$ totalmente ocupada tem uma estrutura não magnética, ou seja, é um material diamagnético.

Para explicar a origem do comportamento do tipo ferromagnético observado em filmes de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ com deficiência de oxigênio, propomos uma explicação construída com base em evidências limitadas como ponto de partida para investigação adicional do seguinte mecanismo. Investigações não magnéticas das vacâncias de oxigênio sem dúvida demonstraram que o estado de carga da vacância tem efeitos pronunciados em suas propriedades eletrônicas e estruturais de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (GHODSI et al., 2017; WANG; RADOVANOVIC, 2011).

O agrupamento de vacâncias de oxigênio é também muito provável. Deste agrupamento em pares por exemplo poderiam resultar momentos localizados em torno de sítios de vacâncias no mesmo contexto de óxidos magnéticos diluídos. Portanto, momentos magnéticos localizados induzidos por defeitos podem formar polarons magnéticos ligados, Coey et al. (2005) com momentos magnéticos apreciáveis e estabilidade térmica tão robusta quanto a estrutura eletrônica, Brovko; Tosatti (2017), desde que os mecanismos de migração de vacância de oxigênio não sejam ativados (VARALDA et al., 2019). Além disso, tanto a presença de dois sítios de Ga não equivalentes com coordenação octaédrica e tetraédrica, como as tensões locais associadas a distorções dos espaçamentos interatômicos criados no $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ de modo a acomodar as variações estequiométricas de oxigênio, nos permitem prever a possibilidade de formar arranjos de momentos magnéticos cujas direções não são necessariamente colineares entre si.

De fato, se vacâncias de oxigênio e defeitos são responsáveis pela formação de momentos magnéticos com acoplamento magnético incomum, mesmo uma pequena desordem na rede de momentos magnéticos pode induzir uma distribuição não uniforme de momentos magnéticos com diferentes magnitudes e orientações. Essa suposição pode explicar por que a magnetização de saturação não é

diretamente proporcional à deficiência de oxigênio de cada amostra, conforme aqui estudado na Tabela 6.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram produzidas uma série de amostras a partir de filmes finos de gálio depositados através de evaporação por feixe de elétrons sobre substratos de safira que foram subsequentemente tratados termicamente em diferentes temperaturas dentro de uma câmara de vácuo onde foram mantidas diferentes pressões parciais de oxigênio. Esta série de amostras de filmes finos crescidos sobre substratos de safira monocristalina comercial com corte orientado na direção cristalográfica [001] permitiu obter filmes finos de óxido de gálio com estequiometria de oxigênio controlada com estrutura cristalina desordenada, mas altamente orientado em relação ao plano cristalino (001) da safira.

Foram investigadas a morfologia superficial, composição, estrutura cristalina e propriedades magnéticas principalmente das amostras de filmes finos não estequiométricos de γ -Ga₂O₃ integrados em substrato de safira. A formação de Ga₂O₃ na fase gama foi obtida com sucesso usando a técnica de evaporação térmica por feixe de elétrons incidente em um alvo de gálio em uma câmara de alto-vácuo. A oxidação controlada dos filmes finos de gálio foi proporcionada em baixas pressões parciais de oxigênio em câmara de alto vácuo subsequentemente aos processos de deposição que foram realizados sobre pares de substratos de safira e silício.

Apesar dos desvios estequiométricos significativos ($0,4 < x < 0,6$), os filmes finos de Ga₂O_{3-x} exibem uma textura cristalina com alto grau de alinhamento preferencial dos planos cristalográficos (001) paralelos ao plano c do substrato de safira após um tratamento térmico simples a temperatura relativamente baixa (600 °C).

Análises Raman realizadas usando excitação com luz laser com vários comprimentos de onda revelam que os modos ativos Raman comuns atribuídos a cristais totalmente ordenados de Ga₂O₃ não são observados.

Uma possível explicação é que os filmes finos produzidos apresentam uma desordem significativa provavelmente devido a vacâncias de oxigênio e distorções locais em sua estrutura cristalina que tendem a gerar desordem no arranjo planar dos sítios poliedrais tetraédricos e octaédricos característicos do politipo γ -Ga₂O₃.

Apesar disso, os filmes finos exibem um alto grau de cristalinidade aparente pois preservam uma textura cristalina (001) que é provavelmente induzida pelos planos cristalográficos (001) do substrato de safira monocristalina com corte e polimento de alta qualidade.

Tais amostras com geometria de filme fino com espessuras e estequiometrias controláveis são especialmente interessantes para aplicações que exploram as propriedades químicas e catalíticas versáteis do polítipo γ -Ga₂O₃ para projeto e desenvolvimento de sensores de gás e dispositivos catalisadores.

Neste trabalho, temos a caracterização magnética desses filmes de γ -Ga₂O₃ crescidos sobre substratos de safira que exibem ferromagnetismo à temperatura ambiente, que nunca foi relatado na literatura anteriormente, até onde se conhece. A deficiência de oxigênio e desordem associada com a presença de vacâncias de oxigênio e suas interações estão diretamente correlacionadas com a formação do momento magnético e a ordem magnética de longo alcance observada. No entanto, esses pontos ainda não estão completamente esclarecidos.

O presente estudo experimental revelou amostras de γ -Ga₂O₃ não dopadas, mas ricas em vacâncias de oxigênio, que demonstram claramente um comportamento tipo ferromagnético à temperatura ambiente com a formação de momentos magnéticos de saturação com valores moderadamente altos. Apesar deste tipo não usual de ferromagnetismo ter sido observado em vários óxidos semicondutores e isolantes dopados, a presente observação em γ -Ga₂O₃ não dopado é original e estende as funcionalidades deste material interessante para a área de magnetismo.

Apesar dos avanços recentes no crescimento de filmes finos de óxido de gálio, que estão emergindo rapidamente como material de escolha para muitas aplicações, a tecnologia atual de Ga₂O₃ ainda não está madura para uso comercial. Este trabalho, portanto, destaca o papel do polimorfismo e otimização do desempenho do Ga₂O₃ na fase γ controlando a estrutura de defeitos. Os presentes resultados indicam que a exploração das condições de síntese e composição é um campo rico para pesquisas futuras. Especificamente, a demonstração de uma maneira fácil de induzir ferromagnetismo à temperatura ambiente em filmes de γ -Ga₂O₃ adiciona uma importante multifuncionalidade que abre possibilidades para explorar aplicações spintrônicas e optoespintônicas.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as investigações interessantes para a continuidade deste projetos de pesquisa destacam-se: (I) estudos teóricos computacionais visando esclarecer a formação dos momentos magnéticos e o seu ordenamento espacial usando métodos *ab initio* e códigos abertos baseados na teoria do funcional da densidade; (II) investigar o limite de reversibilidade e estabilidade magnética dos filmes de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ acima da temperatura ambiente, (III) explorar a estabilização de filmes finos de óxido de gálio sobre substratos de silício, (IV) investigar os efeitos de ciclos de oxidação e redução dos filmes finos de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sobre os substratos de safira; dentre outros.

5.3 ARTIGOS PUBLICADOS

1. PICHORIM, A. *et al.* Non-stoichiometric gallium oxide with cubic structure directly integrated to C-Cut sapphire. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 139, p. 106349, 2022.
2. PICHORIM, Andréia *et al.* Room temperature ferromagnetism in oxygen-deficient gallium oxide films with cubic spinel structure. **Materials Chemistry and Physics**, v.287, p. 126320, 2022.

5.4 RESUMOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. Pichorim, A.; Neckel, I.T.; Mosca, D.H.; Gallium oxide films with cubic structure directly integrated to c-cut sapphire. **XX Brazilian MRS Meeting**, 2022, Foz do Iguaçu. XX Brazilian MRS Meeting, 2022.

REFERÊNCIAS

- ÅHMAN, J.; SVENSSON, G.; ALBERTSSON, J. A reinvestigation of β -gallium oxide. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 52, n. 6, p. 1336–1338, 1996.
- AKATSUKA, M.; KAWAGUCHI, Y.; ITOH, R.; et al. Preparation of Ga₂O₃ photocatalyst highly active for CO₂ reduction with water without cocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 262, 2020. Elsevier B.V.
- ARAUJO, R. D. M. T.; ZARPELLON, J.; MOSCA, D. H. Unveiling ferromagnetism and antiferromagnetism in two dimensions at room temperature. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 55, n. 28, 2022. IOP Publishing Ltd.
- BATTU, A. K.; RAMANA, C. V. Mechanical Properties of Nanocrystalline and Amorphous Gallium Oxide Thin Films. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 11, 2018. Wiley-VCH Verlag.
- DE BOISBAUDRAN, L. On the chemical and spectroscopic characters of a new metal (gallium). , p. 414–416, 1875.
- BRANISTE, T.; DRAGOMAN, M.; ZHUKOV, S.; et al. Aero-Ga₂O₃ nanomaterial electromagnetically transparent from microwaves to terahertz for internet of things applications. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, 2020. MDPI AG.
- BROVKO, O. O.; TOSATTI, E. Controlling the magnetism of oxygen surface vacancies in SrTiO₃ through charging. **Physical Review Materials**, v. 1, n. 4, p. 044405, 2017. American Physical Society.
- CASTRO-FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, M. V.; VEREL, R.; et al. Atomic-Scale Insight into the Structure of Metastable γ -Ga₂O₃ Nanocrystals and their Thermally-Driven Transformation to β -Ga₂O₃. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 37, p. 20578–20588, 2020. American Chemical Society.
- CASTRO-FERNÁNDEZ, P.; MANCE, D.; LIU, C.; et al. Propane Dehydrogenation on Ga₂O₃-Based Catalysts: Contrasting Performance with Coordination Environment and Acidity of Surface Sites. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 2, p. 907–924, 2021. American Chemical Society.
- CASTRO-FERNÁNDEZ, P.; ROSSINELLI, A.; BURUEVA, D.; et al. Surface Oxygen Vacancy Sites in γ -Ga₂O₃ Nanoparticles: Relating Photoluminescence Properties to the Activity in Propylene Hydrogenation. **North American Catalysis Society**, p. 20957, 2019.
- CHANG, C. S.; TANEN, N.; PROTASENKO, V.; et al. γ -phase inclusions as common structural defects in alloyed β -(Al_xGa_{1-x})₂O₃ and doped β -Ga₂O₃ films. **APL Materials**, v. 9, n. 5, 2021. American Institute of Physics Inc.

CHEN, D.; WAN, Z.; ZHOU, Y.; et al. Tuning into blue and red luminescence in dual-phase nano-glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 38–44, 2015. Elsevier Ltd.

CHEN, M.; XU, J.; SU, F. Z.; et al. Dehydrogenation of propane over spinel-type gallia-alumina solid solution catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 256, n. 2, p. 293–300, 2008.

CHEN, T.; TANG, K. γ -Ga₂O₃ quantum dots with visible blue-green light emission property. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 5, p. 053104, 2007.

CHEN, Y.; LU, Y.; YANG, X.; et al. Bandgap engineering of Gallium oxides by crystalline disorder. **Materials Today Physics**, v. 18, 2021. Elsevier Ltd.

COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, n. 2, p. 173–179, 2005.

COLLINS, S. E.; BRIAND, L. E.; GAMBARO, L. A.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. L. Adsorption and decomposition of methanol on gallium oxide polymorphs. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14988–15000, 2008.

CORA, I.; FOGARASSY, Z.; FORNARI, R.; et al. In situ TEM study of $\kappa \rightarrow \beta$ and $\kappa \rightarrow \gamma$ phase transformations in Ga₂O₃. **Acta Materialia**, v. 183, p. 216–227, 2020. Acta Materialia Inc.

CORA, I.; MEZZADRI, F.; BOSCHI, F.; et al. The real structure of ϵ -Ga₂O₃ and its relation to κ -phase. **CrystEngComm**, v. 19, n. 11, p. 1509–1516, 2017. Royal Society of Chemistry.

CUI, W.; GUO, D.; ZHAO, X.; et al. Solar-blind photodetector based on Ga₂O₃ nanowires array film growth from inserted Al₂O₃ ultrathin interlayers for improving responsivity. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 100683–100689, 2016. Royal Society of Chemistry.

DELGADO, M. R.; AREÁN, C. O. Infrared spectroscopic studies on the surface chemistry of high-surface-area gallia polymorphs. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 631, n. 11, p. 2115–2120, 2005.

DWYER, M. A.; HELLINGA, H. W. Periplasmic binding proteins: A versatile superfamily for protein engineering. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 14, n. 4, p. 495–504, 2004.

FENG, Z.; HUANG, L.; FENG, Q.; et al. Influence of annealing atmosphere on the performance of a β -Ga₂O₃ thin film and photodetector. **Optical Materials Express**, v. 8, n. 8, p. 2229, 2018. The Optical Society.

FERNANDES, B.; HEGDE, M.; STANISH, P. C.; MIŠKOVIĆ, Z. L.; RADOVANOVIC, P. V. Photoluminescence decay dynamics in Γ -Ga₂O₃ nanocrystals: The role of

exclusion distance at short time scales. **Chemical Physics Letters**, v. 684, p. 135–140, 2017. Elsevier B.V.

FERNANDES, V.; MOSSANEK, R. J. O.; SCHIO, P.; et al. Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 3, p. 035202, 2009.

GAO, Z.; LU, X.; CHU, Y.; et al. The distribution of rare earth ions in a γ -Ga₂O₃ nanocrystal-silicate glass composite and its influence on the photoluminescence properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 12, p. 2944–2950, 2018. Royal Society of Chemistry.

GARCÍA-CARRIÓN, M.; RAMÍREZ-CASTELLANOS, J.; NOGALES, E.; et al. Hybrid solar cells with β - and γ - gallium oxide nanoparticles. **Materials Letters**, v. 261, 2020. Elsevier B.V.

GHODSI, V.; JIN, S.; BYERS, J. C.; PAN, Y.; RADOVANOVIC, P. V. Anomalous Photocatalytic Activity of Nanocrystalline γ -Phase Ga₂O₃ Enabled by Long-Lived Defect Trap States. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 17, p. 9433–9441, 2017. American Chemical Society.

GOTTSCHALCH, V.; MERKER, S.; BLAUROCK, S.; et al. Heteroepitaxial growth of α -, β -, γ - and κ -Ga₂O₃ phases by metalorganic vapor phase epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 510, p. 76–84, 2019. Elsevier B.V.

GUO, D.; GUO, Q.; CHEN, Z.; et al. Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices. **Materials Today Physics**, v. 11, 2019. Elsevier Ltd.

GUTIÉRREZ, Y.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, P.; JUNQUERA, J.; et al. Polymorphic gallium for active resonance tuning in photonic nanostructures: From bulk gallium to two-dimensional (2D) gallene. **Nanophotonics**, 1. out. 2020. De Gruyter Open Ltd.

HAYASHI, H.; HUANG, R.; IKENO, H.; et al. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped γ -Ga₂O₃ with spinel structure. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 18, p. 181903, 2006.

HAYASHI, H.; HUANG, R.; OBA, F.; HIRAYAMA, T.; TANAKA, I. Epitaxial growth of Mn-doped γ -Ga₂O₃ on spinel substrate. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 4, p. 578–583, 2011a.

HAYASHI, H.; HUANG, R.; OBA, F.; HIRAYAMA, T.; TANAKA, I. Atomistic structure and energetics of interface between Mn-doped γ -Ga₂O₃ and MgAl₂O₄. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 12, p. 4169–4175, 2011b.

HAYASHI, H.; HUANG, R.; OBA, F.; HIRAYAMA, T.; TANAKA, I. Site preference of cation vacancies in Mn-doped Ga₂O₃ with defective spinel structure. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 24, p. 241906, 2012.

HEGDE, M.; WANG, T.; MISKOVIC, Z. L.; RADOVANOVIC, P. V. Origin of size-dependent photoluminescence decay dynamics in colloidal γ -Ga₂O₃ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 14, 2012.

HIGASHIWAKI, M.; SASAKI, K.; KURAMATA, A.; MASUI, T.; YAMAKOSHI, S. Gallium oxide (Ga₂O₃) metal-semiconductor field-effect transistors on single-crystal β -Ga₂O₃ (010) substrates. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 1, 2012.

HIRANO, M.; SAKODA, K.; HIROSE, Y. Direct formation and phase stability of luminescent γ -Ga₂O₃ spinel nanocrystals via hydrothermal method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 77, n. 2, p. 348–354, 2016. Springer New York LLC.

HONG, N. H.; SAKAI, J.; POIROT, N.; BRIZÉ, V. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 13, p. 132404, 2006.

HOU, Y.; WU, L.; WANG, X.; et al. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 1, p. 12–18, 2007.

HUANG, R.; HAYASHI, H.; OBA, F.; TANAKA, I. Microstructure of Mn-doped γ -Ga₂O₃ epitaxial film on sapphire (0001) with room temperature ferromagnetism. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 6, p. 063526, 2007.

HUANG, YUANQI; GAO, A.; GUO, D.; et al. Fe doping-stabilized γ -Ga₂O₃ thin films with a high room temperature saturation magnetic moment. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 2, p. 536–542, 2020. Royal Society of Chemistry.

JIN, S.; WANG, XIANG; WANG, XIULI; et al. The Effect of Phase Junction Structure on the Photocatalytic Performance in Overall Water Splitting: Ga₂O₃ Photocatalyst as an Example. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 32, p. 18221–18228, 2015. Disponível em: <www.canli.dicp.ac.cn>.

JUÁREZ-AMADOR, L. I.; GALVÁN-ARELLANO, M.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, Y. M.; et al. Effects on the amorphous Ga₂O₃ film surfaces by sub-10-nm metal-nanolayers. **MRS Advances**, v. 4, n. 5–6, p. 285–292, 2019. Materials Research Society.

KAN, H.; ZHENG, W.; FU, C.; et al. Ultrawide Band Gap Oxide Nanodots ($E_g > 4.8$ eV) for a High-Performance Deep Ultraviolet Photovoltaic Detector. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 12, n. 5, p. 6030–6036, 2020. American Chemical Society.

KATO, Y.; IMURA, M.; NAKAYAMA, Y.; TAKEGUCHI, M.; OSHIMA, T. Fabrication of coherent γ -Al₂O₃/Ga₂O₃ superlattices on MgAl₂O₄ substrates. **Applied Physics Express**, v. 12, n. 6, p. 065503, 2019. Institute of Physics Publishing.

KATO, Y.; YAMAMOTO, M.; OZAWA, A.; et al. Analysis of optical properties and structures of nitrogen doped gallium oxide*. **e-Journal of Surface Science and**

Nanotechnology, v. 16, p. 262–266, 2018. The Japan Society of Vacuum and Surface Science.

KIM, H. W.; KO, H.; CHUNG, Y. C.; CHO, S. B. Heterostructural phase diagram of Ga₂O₃-based solid solution with Al₂O₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 611–616, 2021. Elsevier Ltd.

KISHIMURA, H.; MATSUMOTO, H. Evaluation of the shock-induced phase transition in β -Ga₂O₃. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 12, p. 125503, 2018. Institute of Physics Publishing.

KUDOU, J.; FUNASAKI, S.; TAKAHARA, M.; et al. XRD investigation of the crystalline quality of Sn-doped β -Ga₂O₃ films deposited by the RF magnetron sputtering method. **Materials Science Forum**, v. 725, p. 269–272, 2012. Trans Tech Publications Ltd.

LI, L.; WEI, W.; BEHRENS, M. Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 7, p. 971–981, 2012.

LIANG, H.; CUI, S.; SU, R.; et al. Flexible X-ray Detectors Based on Amorphous Ga₂O₃ Thin Films. **ACS Photonics**, v. 6, n. 2, p. 351–359, 2019. American Chemical Society.

LIU, H.; WANG, Z.; LI, H.; et al. Photocatalytic degradation of ethylene by Ga₂O₃ polymorphs. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14328–14334, 2018. Royal Society of Chemistry.

LIU, Q.; GUO, D.; CHEN, K.; et al. Stabilizing the metastable γ phase in Ga₂O₃ thin films by Cu doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 1225–1229, 2018a. Elsevier Ltd.

LIU, Q.; GUO, D.; CHEN, K.; et al. Stabilizing the metastable γ phase in Ga₂O₃ thin films by Cu doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 1225–1229, 2018b. Elsevier Ltd.

MACHON, D.; MCMILLAN, P. F.; XU, B.; DONG, J. High-pressure study of the β -to- α transition in Ga₂O₃. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 9, 2006.

MAL, S.; NORI, S.; JIN, C.; et al. Reversible room temperature ferromagnetism in undoped zinc oxide: Correlation between defects and physical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 7, p. 073510, 2010.

MAREZIO, M.; REMEIKA, J. P. Bond lengths in the α -Ga₂O₃ structure and the high-pressure phase of Ga_{2-x}Fe_xO₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 46, n. 5, p. 1862–1865, 1967.

MASSALSKI T.B. **Binary alloy phase diagrams**. 1986.

MCCREERY, R. L. ;; WINEFORDNER, J. D. Lasers for Raman spectroscopy. **Raman spectroscopy for chemical analysis**, v. 157, p. 127–148, 2000.

MILTON OHRING. **The Materials Science of Thin Films**. 1991.

MITOME, M.; KOHIKI, S.; NAGAI, T.; et al. A rhombic dodecahedral honeycomb structure with cation vacancy ordering in a γ -Ga₂O₃ crystal. **Crystal Growth and Design**, v. 13, n. 8, p. 3577–3581, 2013.

MOSKALYK, R. R. Gallium: The backbone of the electronics industry. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 10, p. 921–929, 2003. Elsevier Ltd.

NAKATANI, T.; WATANABE, T.; TAKAHASHI, M.; et al. Characterization of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ prepared by solvothermal method and its performance for methane-SCR of NO. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 25, p. 7021–7029, 2009.

NIKULINA, O.; YATSENKO, D.; BULAVCHENKO, O.; ZENKOVETS, G.; TSYBULYA, S. Debye function analysis of nanocrystalline gallium oxide γ -Ga₂O₃. **Zeitschrift fur Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 231, n. 5, p. 261–266, 2016. Walter de Gruyter GmbH.

NISHI, K.; SHIMIZU, K. I.; TAKAMATSU, M.; et al. Deconvolution analysis of Ga K-Edge XANES for quantification of gallium coordinations in oxide environments. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 50, p. 10190–10195, 1998. American Chemical Society.

OGITA, M.; HIGO, K.; NAKANISHI, Y.; HATANAKA, Y. Ga₂O₃ thin film for oxygen sensor at high temperature. **Applied Surface Science**, v. 175, p. 721–725, 2001.

OKAMOTO, H. Ga-O (Gallium-Oxygen). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 29, n. 6, p. 550–551, 2008. Springer Science and Business Media LLC.

ONUMA, T.; FUJIOKA, S.; YAMAGUCHI, T.; et al. Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 401, p. 330–333, 2014. Elsevier.

OSHIMA, T.; MATSUYAMA, K.; YOSHIMATSU, K.; OHTOMO, A. Conducting Si-doped γ -Ga₂O₃ epitaxial films grown by pulsed-laser deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 421, p. 23–26, 2015. Elsevier B.V.

OSHIMA, T.; NAKAZONO, T.; MUKAI, A.; OHTOMO, A. Epitaxial growth of γ -Ga₂O₃ films by mist chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 359, n. 1, p. 60–63, 2012.

OTERO AREÁN, C.; RODRÍGUEZ DELGADO, M.; MONTOUILLOUT, V.; MASSIOT, D. Synthesis and characterization of spinel-type gallia-alumina solid solutions. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 631, n. 11, p. 2121–2126, 2005.

PALEARI, A.; GOLUBEV, N. V.; IGNAT'EVA, E. S.; et al. Donor–Acceptor Control in Grown-in-Glass Gallium Oxide Nanocrystals by Crystallization-driven Heterovalent Doping. **ChemPhysChem**, v. 18, n. 6, p. 662–669, 2017. Wiley-VCH Verlag.

PENNER, S.; ZHUO, C.; THALINGER, R.; et al. Physico-chemical properties of unusual Ga₂O₃ polymorphs. **Monatshefte für Chemie**, v. 147, n. 2, p. 289–300, 2016. Springer-Verlag Wien.

PICHORIM, A.; COSTA, D. DA S.; NECKEL, I. T.; MOSCA, D. H. Non-stoichiometric Gallium oxide with cubic structure directly integrated to c-cut sapphire. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 139, p. 106349, 2022.

PLAYFORD, H. Y.; HANNON, A. C.; BARNEY, E. R.; WALTON, R. I. Structures of uncharacterised polymorphs of gallium oxide from total neutron diffraction. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 8, p. 2803–2813, 2013.

PLAYFORD, H. Y.; HANNON, A. C.; TUCKER, M. G.; et al. Characterization of structural disorder in γ -Ga₂O₃. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 29, p. 16188–16198, 2014. American Chemical Society.

POHL, K. Hydrothermale bildung von γ -Ga₂O₃. **Naturwissenschaften**, v. 55, n. 2, p. 82, 1968.

PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 15, p. 1583–1601, 2003. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0953-8984/15/37/R01>>.

QI, B.; ÓLAFSSON, S.; GÍSLASON, H. P. Vacancy defect-induced d₀ ferromagnetism in undoped ZnO nanostructures: Controversial origin and challenges. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 45–74, 2017. Elsevier Ltd.

Quantum Desing Inc. Physical property measurement system (PPMS): Vibrating sample magnetometer (VSM), Manual.

REESE, S. B.; REMO, T.; GREEN, J.; ZAKUTAYEV, A. How Much Will Gallium Oxide Power Electronics Cost? **Joule**, v. 3, n. 4, p. 899–903, 2019. Cell Press.

ROY, R.; HILL, V. G.; OSBORN, E. F. Polymorphism of Ga₂O₃ and the System Ga₂O₃-H₂O. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 3, p. 719–722, 1952.

RUAN, M. M.; SONG, L. X.; YANG, Z.; et al. Novel green synthesis and improved solar-blind detection performance of hierarchical γ -Ga₂O₃ nanospheres. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 29, p. 7161–7166, 2017. Royal Society of Chemistry.

RUDOLPH, M.; MOTYLENKO, M.; RAFAJA, D. Structure model of γ -Al₂O₃ based on planar defects. **IUCrJ**, v. 6, p. 116–127, 2019. International Union of Crystallography. S. FONER. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. , 30(7):548-557 (1959). **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.

SANTARA, B.; GIRI, P. K.; IMAKITA, K.; FUJII, M. Evidence of oxygen vacancy induced room temperature ferromagnetism in solvothermally synthesized undoped

TiO₂ nanoribbons. **Nanoscale**, v. 5, n. 12, p. 5476–5488, 2013.

SESHADRI, H.; CHERALATHAN, M.; SINHA, P. K. Photocatalytic performance of combustion-synthesized β and γ -Ga₂O₃ in the degradation of 1,4-dioxane in aqueous solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 39, n. 3, p. 991–1001, 2013.

SHARMA, A.; VARSHNEY, M.; SARASWAT, H.; et al. Nano-structured phases of gallium oxide (GaOOH, α -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃, γ -Ga₂O₃, δ -Ga₂O₃, and ϵ -Ga₂O₃): fabrication, structural, and electronic structure investigations. **International Nano Letters**, v. 10, n. 1, p. 71–79, 2020. Springer Science and Business Media LLC.

SHIMIZU, K.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons on Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, n. 4, p. 319–326, 1998.

SU, F.-Z.; LIU, Y.-M.; WANG, L.-C.; et al. Ga–Al Mixed-Oxide-Supported Gold Nanoparticles with Enhanced Activity for Aerobic Alcohol Oxidation. **Angewandte Chemie**, v. 120, n. 2, p. 340–343, 2008. Wiley.

SUNDARESAN, A.; BHARGAVI, R.; RANGARAJAN, N.; SIDDESH, U.; RAO, C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, n. 16, p. 161306, 2006.

TANG, C.; BANDO, Y.; HUANG, Y.; et al. Synthesis of nanoporous spheres of cubic gallium oxynitride and their lithium ion intercalation properties. **Nanotechnology**, v. 21, n. 11, 2010.

TENG, Y.; SONG, L. X.; PONCHEL, A.; YANG, Z. K.; XIA, J. Self-Assembled Metastable γ -Ga₂O₃ Nanoflowers with Hexagonal Nanopetals for Solar-Blind Photodetection. **Advanced Materials**, v. 26, n. 36, p. 6238–6243, 2014. Wiley.

THE MATERIALS PROJECT. Materials Data on Al₂O₃ by Materials Project.

THE MATERIALS PROJECT. Materials Data on Ga₂O₃ by Materials Project.

THE MATERIALS PROJECT. Materials Data on Ga₂O₃ by Materials Project.

VARALDA, J.; DARTORA, C. A.; DE CAMARGO, P. C.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; MOSCA, D. H. Oxygen diffusion and vacancy migration thermally-activated govern high-temperature magnetism in ceria. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019. Nature Publishing Group.

VASANTHI, V.; KOTTAISAMY, M.; RAMAKRISHNAN, V. Near UV excitable warm white light emitting Zn doped γ -Ga₂O₃ nanoparticles for phosphor-converted white

light emitting diode. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 2079–2087, 2019. Elsevier Ltd.

WAGNER, G. H.; GITZEN, W. H.; LOUIS, E. S. Gallium. , p. 162, 1952.

WANG, T.; FARVID, S. S.; ABULIKEMU, M.; RADOVANOVIC, P. V. Size-tunable phosphorescence in colloidal metastable γ -Ga₂O₃ nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 27, p. 9250–9252, 2010.

WANG, T.; RADOVANOVIC, P. V. In situ enhancement of the blue photoluminescence of colloidal Ga₂O₃ nanocrystals by promotion of defect formation in reducing conditions. **Chemical Communications**, v. 47, n. 25, p. 7161–7163, 2011. Royal Society of Chemistry.

WANG, X.; FAIZAN, M.; NA, G.; et al. Discovery of New Polymorphs of Gallium Oxides with Particle Swarm Optimization-Based Structure Searches. **Advanced Electronic Materials**, v. 6, n. 6, 2020. Blackwell Publishing Ltd.

XUE, H. W.; HE, Q. M.; JIAN, G. Z.; et al. An Overview of the Ultrawide Bandgap Ga₂O₃ Semiconductor-Based Schottky Barrier Diode for Power Electronics Application. **Nanoscale Research Letters**, 2018. Springer New York LLC.

YAKOUT, S. M. Room Temperature Ferromagnetism: Nonmagnetic Semiconductor Oxides and Nonmagnetic Dopants. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, n. 4, p. 1922–1941, 2021. Springer.

YOSHIOKA, S.; HAYASHI, H.; KUWABARA, A.; et al. Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 19, n. 34, p. 346211, 2007.

ZHANG, H.; LI, W.; QIN, G.; et al. Surface ferromagnetism in ZnO single crystal. **Solid State Communications**, v. 292, p. 36–39, 2019. Elsevier Ltd.

ZHANG, J.; SHI, J.; QI, D. C.; CHEN, L.; ZHANG, K. H. L. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga₂O₃. **APL Materials**, v. 8, n. 2, p. 020906, 2020. American Institute of Physics Inc.

ZHANG, X.; HUANG, H.; ZHANG, Y.; et al. Phase Transition of Two-Dimensional β -Ga₂O₃ Nanosheets from Ultrathin γ -Ga₂O₃ Nanosheets and Their Photocatalytic Hydrogen Evolution Activities. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 14469–14476, 2018. American Chemical Society.

ZHANG, X.; ZHANG, Z.; HUANG, H.; et al. Oxygen vacancy modulation of two-dimensional γ -Ga₂O₃ nanosheets as efficient catalysts for photocatalytic hydrogen evolution. **Nanoscale**, v. 10, n. 45, p. 21509–21517, 2018. Royal Society of Chemistry.

ZINKEVICH, M.; ALDINGER, F. Thermodynamic assessment of the gallium-oxygen system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 4, p. 683–691, 2004. American Ceramic Society.

ZONG, Y.; MENG, X.; FUJITA, K.; TANAKA, K. Multi-color light emissions from mesoporous silica particles embedded with Ga₂O₃ nanocrystals. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 3, p. 518, 2014. The Optical Society.

APÊNDICE 2 – CÁLCULOS COMPUTACIONAIS DE MOMENTO MAGNÉTICO (TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE)

Cálculos de primeiros princípios usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementados em código de fonte aberta Quantum Espresso [<https://www.quantum-espresso.org/>] usando recursos do Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho - LCPAD da UFPR foram usados para obter o momento magnético de supercélulas com estrutura cúbica tipo espinélio defectiva $\text{Ga}_{24}\text{O}_{32}$ (GO) contendo 56 átomos em 16 octaedros e 8 tetraedros de referência, onde são introduzidas vacâncias de oxigênio (VO) isolada e pares de vacâncias de oxigênio cujas configurações VO1, VO2 e VO3 correspondem ao posicionamento de VO em arestas de octaédricos, tetraédricos e vértices octaédricos dos sítios átomos de gálio, respectivamente.

Tabela 7 - Momento magnético intersticial na estrutura eletrônica induzidos pela distribuição de cargas eletrônicas ao redor dos sítios vacantes de oxigênio, momento magnético atômico localizado sobre sítios de atômicos e momento magnético total por célula unitária. Os valores são expressos em unidades de magneton de Bohr (μ_B)

	Mom. Magn. Intersticial (μ_B)	Mom. Mag. Atômico (μ_B)	Mom. Magn. Total (μ_B)
GO - $\text{Ga}_{24}\text{O}_{32}$	0,47	0,79	1,26
GO + VO	0,25	0,34	0,59
GO + VO1	0,07	0,08	0,15
GO + VO2	0,05	0,08	0,13
GO + VO3	0,06	0,09	0,15

Fonte: A autora (2022).

Na Tabela 7 são mostrados resultados preliminares dos cálculos DFT na aproximação de gradiente generalizado (GGA) funcional e a parametrização de potencial Coulombiano efetivo (U) usado para induzir a localização de cargas sobre os sítios atômicos.

A supercélula $\text{Ga}_{24}\text{O}_{32}$ tem estado fundamental magnético com momento magnético total de $1,26 \mu_B$ com uma contribuição de 37,3 % de momento magnético intersticial e de 62,7 % de momentos magnéticos atômicos.

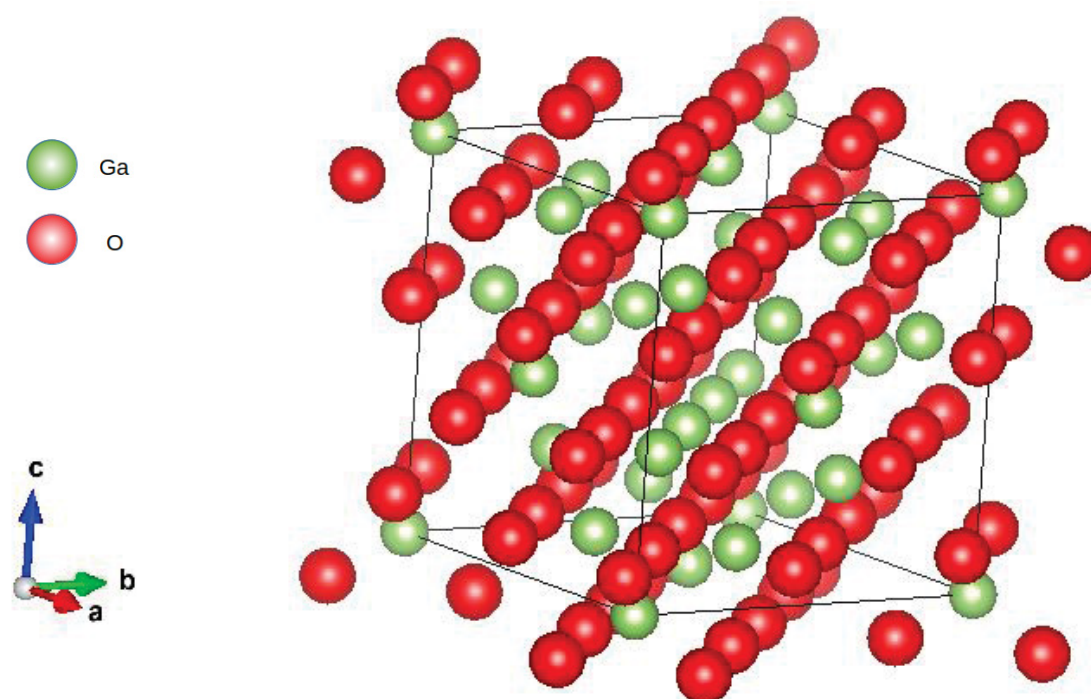
A introdução de vacância de oxigênio (VO) isolada seja em sítios tetraédricos ou octaédricos reduz em 47 % o momento magnético total da supercélula, enquanto

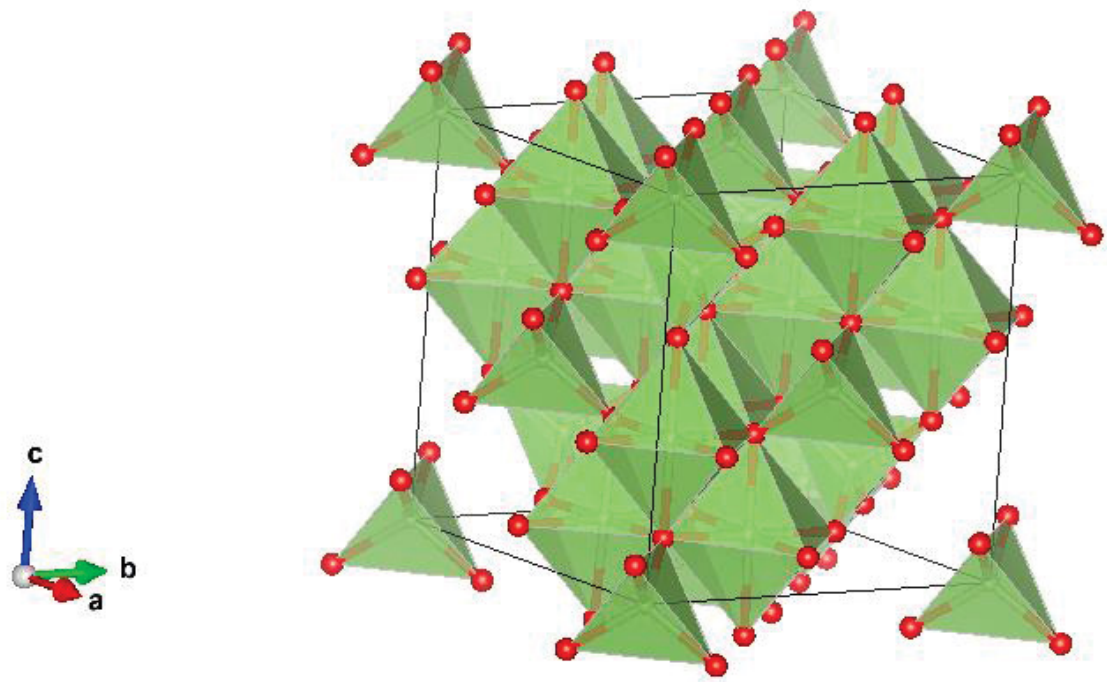
a introdução dos diferentes tipos de pares de vacâncias promove a formação de momentos magnéticos localizados não colineares distribuídos na estrutura cristalina promovem a redução do momento magnético total entre 10-12 % do valor encontrado para $\text{Ga}_{24}\text{O}_{32}$, mantendo ainda contribuições entre 40 e 45 % de momento magnético intersticial.

Estudos DFT com GGA + U para refinamento dos cálculos da estrutura de bandas eletrônicas com hibridizações dos orbitais dos átomos de gálio e de oxigênio otimizados mediante potenciais coulombianos efetivos encontram-se em andamento.

Figura 36 - γ - $\text{Ga}_{24}\text{O}_{32}$

a(Å)	b(Å)	c(Å)	alfa(°)	beta(°)	gama(°)
8.35280	8.35280	8.35280	90.0000	90.0000	90.0000

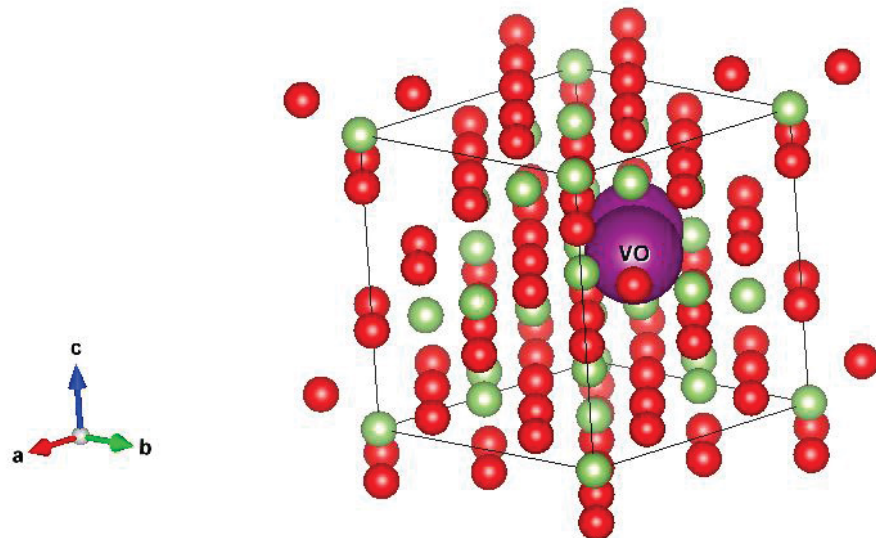




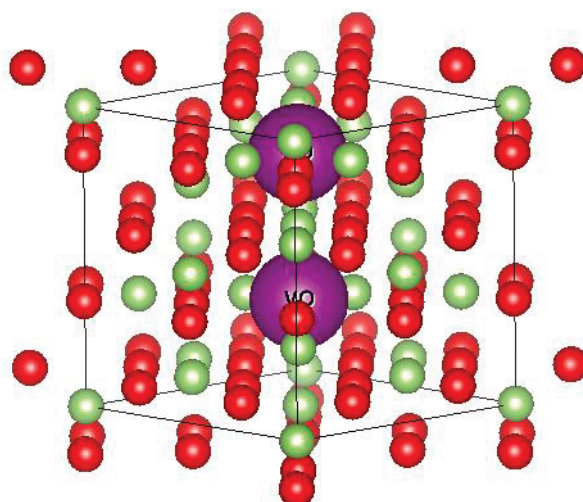
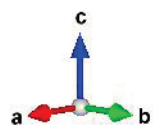
Fonte: A autora (2022).

Figura 37 - Pares de Vacâncias de Oxigênio (VO)

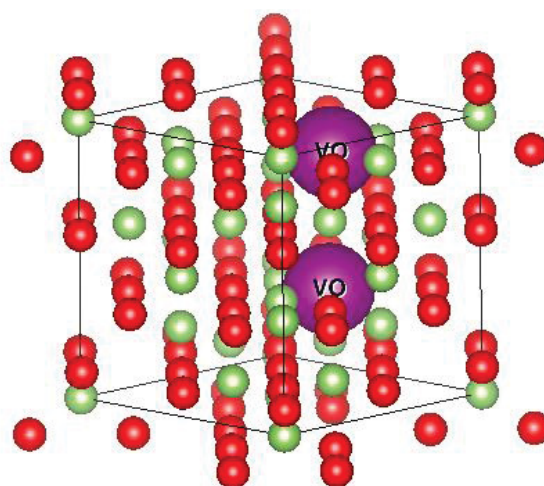
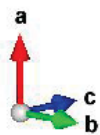
Par VO1



Par VO2



Par VO_3



Fonte: A autora (2022).