

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Efeitos de Parâmetros de Crescimento nas
Propriedades Ópticas de Filmes Finos de ZnO:Er**

Camila Ianhez Pereira dos Santos

Dissertação de Mestrado

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Efeitos de Parâmetros de Crescimento nas Propriedades Ópticas
de Filmes Finos de ZnO:Er

Camila Ianhez Pereira dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

Dissertação apresentada ao programa de Pós- Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Física.

São Carlos
Dezembro de 2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

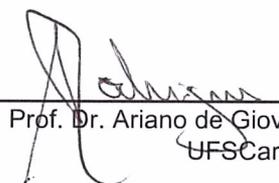
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

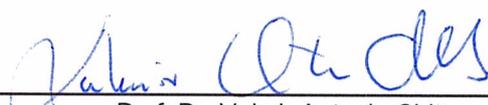
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Camila Ianhez Pereira dos Santos, realizada em 19/12/2019:



Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy
UFSCar



Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar



Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta
USP

*À minha mãe Marta e ao meu pai Wagner, pelas sábias lições de vida e por serem
minha base ao longo de todos esses anos.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Marcio Peron Franco de Godoy pelo incentivo, paciência e pela constante dedicação e ensinamentos durante esses anos, que fizeram este trabalho possível e me engrandeceram como cientista.

Ao Prof. Dr. Ariano Rodrigues, pela grande ajuda com as medidas de Absorbância Óptica e de μ PL, além de todas discussões que me fizeram compreender melhor as mesmas.

Ao Prof. Dr. Fernando Iikawa, por disponibilizar o uso dos equipamentos do Grupo de Propriedades Óptica (GPO - UNICAMP) para as medidas de PL.

Ao professor Francisco das Chagas, do IFGW - UNICAMP, pelas medidas de espessura dos filmes.

Aos integrantes do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela colaboração com as medidas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A todos companheiros do Grupo de Óxidos Semicondutores, Yina, Ana Luísa, Aline, Jonas, Guilherme e Lucas pelas discussões e pelas comidas nas reuniões de sexta-feira, e ao antigo integrante e amigo Diego, pelo auxílio durante o período que estive na UNICAMP fazendo medidas.

Aos meus pais e tios por todo apoio, proteção, amor e cuidados. Aos meus irmãos e cunhadas pela diversão e jogos nos finais de semana.

Ao meu namorado Alexandre pelo carinho, pela ajuda com os programas do LaTeX e pelos momentos de alegria e descontração sempre que estamos juntos.

Aos amigos que fiz na graduação Fernando e Wendel, por todo companheirismo nos estudos e por todas as risadas que me fizeram esquecer dos problemas.

À secretária do PPGFís Heloísa, pela paciência em todas as (muitas) vezes que fui recorrer a ela e também meus agradecimentos a todos membros da Banca Examinadora, que aceitaram de imediato contribuir para o trabalho.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

*”Uma nuvem não sabe por que se move
em tal direção e em tal velocidade.
Sente um impulso...
é para aquele lugar que devo ir agora.
Mas o céu sabe os motivos e
os desenhos por trás de todas as nuvens,
e você também saberá,
quando se erguer o suficiente
para ver além dos horizontes”*

Richard Bach

Resumo

Apresentamos um estudo sistemático sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes ZnO dopados com Er obtidos por Spray Pirólise. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro entre $230 - 300^{\circ}C$, utilizando como precursores acetato de zinco e cloreto de érbio em solução aquosa. Os efeitos dos parâmetros de crescimento nas propriedades ópticas do érbio foram investigados, dentre os quais destacamos a espessura dos filmes, a molaridade utilizada na solução precursora e a co-dopagem com Eu e Mn em diferentes concentrações.

As técnicas de caracterização empregadas para verificação da qualidade dos filmes foram Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), nas quais filmes dopados com Er , Mn e Eu foram analisados. Os resultados de DRX indicaram que todos os filmes são policristalinos, com estrutura do tipo wurtzita e direção de crescimento preferencial no eixo-c (002), com ausência de fases secundárias. As imagens do MEV, em geral, mostraram que as superfícies possuem algumas regiões porosas e com trincas para as amostras sintetizadas com solução precursora de molaridade maior, que também apresentaram menor qualidade cristalina. As técnicas de absorvância óptica e espectroscopia de fotoluminescência (PL) forneceram os dados da influência dos diferentes parâmetros de crescimento nas propriedades ópticas do material. Com a primeira, foram identificadas absorções do Er^{+3} relativas a transições entre o estado fundamental $I_{15/2}$ e os níveis $F_{7/2}$, $H_{11/2}$, $S_{3/2}$, $F_{9/2}$, $I_{11/2}$ e $I_{13/2}$. A PL mostrou emissões no infravermelho correspondentes a transições entre estados excitados ($S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$) e a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ($I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$), em $\approx 1,53\mu m$. Foi possível identificar emissões correspondentes entre níveis stark, gerados pela quebra de níveis devido ao efeito do campo cristalino da rede. Essas emissões foram menos significativas para a amostra crescida com solução precursora de molaridade menor, indicando que a maior organização da sua estrutura leva a um menor efeito de campo em torno dos íons Er^{+3} . A co-dopagem diminuiu a intensidade de emissão do érbio, com maiores estudos dessa influência permanecendo como perspectivas futuras.

Palavras-chave: *Érbio, Infravermelho, Fotônica, ZnO, Spray-Pirólise.*

Abstract

We report a systematic study on the structural, morphological and optical properties of *Er*-doped *ZnO* thin films grown by Spray Pyrolysis. The films were deposited on glass substrates between 230 – 300°C, using as precursors zinc acetate and erbium chloride in aqueous solution. The effects of growth parameters on erbium optical properties considered the influence of film thickness, the molarity used in the precursor solution and the co-doping with *Eu* and *Mn* at different concentrations.

The characterization techniques employed to investigate the quality of the films were X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM), in which *Er*, *Mn* and *Eu* doped films were analyzed. XRD results indicated that all films are polycrystalline, with wurtzite structure and preferential growth direction on c-axis (002), with no secondary phases. SEM images generally showed that the surfaces have some more porous and cracked regions in the samples synthesized with higher molarity precursor solution, which also had lower crystalline quality. Optical absorbance and photoluminescence spectroscopy (PL) techniques provided data on the influence of different growth parameters on the optical properties of the material. With the first one, Er^{+3} absorptions related to ground state transitions $I_{15/2}$ and levels $F_{7/2}$, $H_{11/2}$, $S_{3/2}$, $F_{9/2}$, $I_{11/2}$ and $I_{13/2}$ were identified. PL showed infrared emissions corresponding to transitions between excited states ($S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$) and the transition from the ground state to the first excited state ($I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$), at $\approx 1.53\mu m$. It was possible to identify corresponding emissions between stark levels, generated by the level break due to the effect of the lattice crystalline field. These emissions were less significant for the sample grown with lower molarity precursor solution, indicating that the larger organization of its structure leads to a lower field effect around the Er^{3+} ions. Co-doping decreased erbium emission intensity, with larger studies of this influence remaining as future perspectives.

Keywords: *Erbium, Infrared, Photonics, ZnO, Spray Pyrolysis.*

Lista de Figuras

1.1	Região de operação de sistemas de comunicação baseados em fibras ópticas e suas respectivas janelas ópticas, separadas pela região de absorção dos íons hidroxila presentes nas fibras convencionais.	1
2.1	Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. Os elementos no campo verde são formadores de rochas e os no campo amarelo são os menos abundantes (mais raros). Em negrito estão os principais metais industriais e, em itálico, os metais preciosos. Adaptado de [22] para destaque dos elementos terra-raras.	6
2.2	a) Distribuição de Pauling: as setas indicam a ordem energética de ocupação dos elétrons nos níveis eletrônicos e b) Representação dos orbitais s, p, d e f com a quantidade de elétrons possíveis segundo o princípio de exclusão de Pauli.	7
2.3	Distribuição de elétrons no orbital f do íon Er^{3+}	9
2.4	Diagrama de energias do Er^{+3} . A seta violeta representa uma incidência de energia, que promove o elétron para o nível $P_{3/2}$. Através de emissões não radiativas, o elétron perde energia (setas cinzas) para, na transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ emitir um fóton de energia 0,81eV (seta preta).	10
2.5	Espectro representando uma transição óptica em a) matriz com maior organização estrutural e b) menor organização. [30]	11
3.1	a) Representação da origem das bandas de energia em um sólido e b) estrutura de bandas do ZnO [34].	14

3.2	Alguns tipos de defeitos pontuais que podem ocorrer em um semicondutor: átomos que ocupam posições intersticiais, não fazendo ligações com os demais átomos da rede, impurezas substitucionais, onde o elemento dopante entra no lugar de um átomo da rede e a vacância, que é a falta de um átomo da rede cristalina.	15
3.3	Temperaturas de Curie para diferentes semicondutores dopados com 5 % <i>Mn</i> . O <i>ZnO</i> apresentou temperatura acima da ambiente (300K) [39]. . . .	16
3.4	Imagem à esquerda: estrutura hexagonal wurtzita do ZnO com célula unitária indicada. À direita: os íons O^{-2} e Zn^{+2} interconectados de modo que cada íon de zinco é cercado por um tetraedro de íons de oxigênio e vice-versa. Também estão representados os parâmetros de rede a e c , assim como os ângulos α e β (109.47° em um cristal ideal).	17
4.1	Rota simplificada do processo de pirólise: ao atingir o substrato quente, a gota começa o processo de evaporação, perdendo solvente da parte externa para a interna, resultando no precipitado, que possui ambas fases líquida e sólida. Na secagem, a fase líquida evapora-se completamente e, na decomposição, o material pode ser dividido de acordo com a agregação das partículas.	20
4.2	Deposição do material sobre o substrato (representado pelo retângulo cinza) em função da temperatura utilizada. Em (A), a temperatura utilizada não é suficiente para evaporar a parte líquida da gota. Com uma temperatura maior (B), é possível a formação do precipitado. No caso (C), o precipitado evapora-se pela ação de temperaturas ainda mais elevadas e, em (D), o vapor se solidifica em pequenas partículas a temperaturas muito elevadas. .	21
5.1	Esquema representando a interação dos Raios-X com os planos cristalinos do material.	23
5.2	Esquema da montagem usada para coleta de dados na DRX.	24
5.3	Representação do interior de um microscópio eletrônico de varredura. . . .	25

- 5.4 Esquema do interior de um espectrofotômetro de absorção: A luz sai da fonte e passa por um monocromador, varrendo o comprimento de onda que é incidido na amostra. Um divisor de feixe divide a luz em dois caminhos ópticos para atravessar a amostra e a referência, sendo finalmente coletado pelo detector para leitura do espectro em um computador. 26
- 5.5 Representação da fotoluminescência em uma estrutura de bandas com gap direto. Fótons de energia maior que E_g excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução e, quando os portadores de carga relaxam para mínimos de suas respectivas bandas (através da emissão de fônons), recombina-se emitindo um fóton. 27
- 5.6 Esquema típico de uma montagem experimental PL: O laser passa por um arranjo de espelhos e lentes antes de excitar a amostra, que emite, sendo essa radiação focalizada dentro da fenda do espectrômetro por outro conjunto de lentes. O sinal óptico é convertido em elétrico pelo detector e enviado para leitura do espectro no computador. 28
- 6.1 Representação do sistema Spray-Pirólise utilizado. A solução precursora é inserida dentro de uma seringa e enviada para o atomizador (em laranja) por um fluxômetro automático (em vermelho). Quando chega ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor (através do canal em azul) sobre o substrato, que está em altas temperaturas pelo contato com a chapa aquecedora. A temperatura é aferida dentro do porta-amostras (sob o substrato), por um multímetro. 30
- 6.2 Filmes finos crescidos por Spray-Pirólise em vidro. 33
- 6.3 Gráfico da relação de amostras de $ZnO:Er$ crescidas com diferentes ciclos de deposição em função da espessura obtida. A variação de espessura/ciclos interfere pouco na transparência dos filmes, sendo esta maior dependente da molaridade empregada na solução precursora. 34
- 6.4 Difratoograma das amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e o padrão de difração para o ZnO [ICSD 005-5014]. Todas as amostras se encontram na mesma fase wurtzita do difratoograma padrão, uma vez que todos os picos experimentais presentes estão relacionados a este. 36

6.5	Da esquerda para direita: difratogramas do $ZnO:Mn_{2\%}$ com os padrões de difração do Mn_3O_4 [JCPDS 80-0382] e Mn_2O_3 [JCPDS 72-0635], do $ZnO:Er_{2\%}$ com o padrão de difração Er_2O_3 [JCPDS 77-0777] e do $ZnO:Eu_{2\%}$ com os padrões de difração Eu_3O_4 [JCPDS 71-2188] e Eu_2O_3 [JCPDS 86-2476].	37
6.6	Difratograma da amostra de $M-ZnO:Er_{2\%}$, padrão de difração para o ZnO [ICSD 005-5014] e para o Er_2O_3 [JCPDS 77-0777]. O material está na fase wurtzita sem a presença de fases secundárias.	37
6.7	T_c para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ para cada pico considerado no difratograma. A direção (002) é preferencial de crescimento em todas as amostras analisadas.	39
6.8	Tamanho do cristalito para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ para a direção preferencial (002). A amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ apresenta um D aproximadamente 5x maior do que as demais amostras dopadas.	40
6.9	Imagens MEV das amostras de ZnO puro, $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$. Todas as imagens contém a mesma ampliação (1.000x) para comparação entre a superfície dos filmes.	41
6.10	Imagens MEV da amostra de ZnO puro com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).	42
6.11	Imagens MEV da amostra de $ZnO:Mn_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).	43
6.12	Imagens MEV da amostra de $ZnO:Eu_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).	44
6.13	Imagem MEV do $ZnO:Eu_{2\%}$ com ampliação de 50.000x ($2\mu m$), onde é possível ver uma parte da gota que caiu sobre o substrato graças a presença de partículas em sua borda.	44
6.14	Imagens MEV da amostra de $ZnO:Eu_{2\%}$ em regiões porosas, com ampliações de 10.000x ($10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$). 45	45
6.15	Imagens MEV da amostra de $ZnO:Er_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).	45
6.16	Imagens MEV da amostra de $M-ZnO:Er_{2\%}$ com ampliações de 10.000x ($10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).	46

7.1	PL das amostras de 5- <i>ZnO:Er</i> _{2%} , 15- <i>ZnO:Er</i> _{2%} e 30- <i>ZnO:Er</i> _{2%}	48
7.2	Diagrama de energias do <i>Er</i> ⁺³ com as emissões encontradas nas amostras crescidas com diferentes ciclos de deposição.	49
7.3	PL das amostras de <i>ZnO:Er</i> _{2%} (à esquerda) e <i>M-ZnO:Er</i> _{2%} (à direita) com fenda aberta em 1000 μ m (linha tracejada) e 500 μ m (linha preenchida).	50
7.4	Diagrama de energias do <i>Er</i> ⁺³ com as emissões encontradas nas amostras crescidas com diferentes molaridades de solução.	51
7.5	Espectro PL normalizado de <i>ZnO:Er</i> _{2%} (à esquerda) e <i>M-ZnO:Er</i> _{2%} (à direita) com fenda aberta em 1000 μ m (preto) e 500 μ m (vinho).	51
7.6	Espectros PL da amostra <i>M-ZnO:Er</i> _{2%} para as potências de 30mW, 20mW, 15mW, 10mW, 5mW e 1mW. A intensidade das emissões diminui com a redução da potência do laser incidente, como esperado.	53
7.7	a) Área Integrada em função da Potência para a amostra de <i>M-ZnO:Er</i> _{2%} e inset com a Intensidade de cada pico estudado em função da Potência e b) Ajuste linear para obtenção de <i>n</i> . Para o Pico 3: <i>n</i> = 0,71, Pico 2: <i>n</i> = 0,51 e, para o Pico 1: <i>n</i> = 0,56.	54
7.8	Espectros PL da amostra 5- <i>ZnO:Er</i> _{2%} para as potências de 30mW, 20mW, 15mW, 10mW e 5mW.	54
7.9	a) Área Integrada em função da Potência para a amostra de 5- <i>ZnO:Er</i> _{2%} e inset com a Intensidade de cada pico estudado em função da Potência e b) Ajuste linear para obtenção de <i>n</i> . Para o Pico 3: <i>n</i> = 1,09, Pico 2: <i>n</i> = 1,18 e, para o Pico 1: <i>n</i> = 0,72.	55
7.10	a) Porcentagem de luz transmitida através dos filmes 5- <i>ZnO:Er</i> _{2%} , 15- <i>ZnO:Er</i> _{2%} , 30- <i>ZnO:Er</i> _{2%} e <i>M-ZnO:Er</i> _{2%} . O gráfico inset exibe a Transmittância (T) em escala linear do filme 30- <i>ZnO:Er</i> _{2%} , para melhor visualização das absorções encontradas. b) Coeficiente de absorção (α) para as mesmas amostras, com os picos relacionados as absorções do érbio destacados. O gráfico inset mostra um zoom na região do pico correspondente a transição <i>I</i> _{15/2} \rightarrow <i>H</i> _{11/2}	56
7.11	Diagrama de energias do <i>Er</i> ⁺³ com as absorções encontradas. As setas indicam as transições a partir do nível fundamental <i>I</i> _{15/2} para os níveis correspondentes.	57

- 7.12 Espectros PL (linha 442nm do laser) com a fenda em $1000\mu\text{m}$ para a amostra de $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ e a) co-dopagem com Eu e b) co-dopagem com Mn 59
- 7.13 Espectros PL (linha 442nm do laser) com a fenda em $500\mu\text{m}$ para a amostra de $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ e a) co-dopagem com Eu e b) co-dopagem com Mn 60
- 7.14 Espectros PL para as amostras $\text{ZnO:Eu}_{2\%}$ (verde), $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ (vermelho) e $\text{ZnO:Mn}_{2\%}$ (azul), com linha 325nm do laser. A amostra de $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ apresentou uma fraca emissão em 0,805 eV, enquanto as demais não possuem picos relacionados. 62
- 7.15 Espectros PL com laser em 325nm para a) $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{4\%}$ e b) $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{2\%}$, $\text{ZnO:Eu}_{2\%}\text{Eu}_{4\%}$. Como no caso da amostra dopada com Er , um pico em 0,805eV pode ser observado, que é mais intenso para as amostras co-dopadas com Eu 62
- 7.16 Absorbância para as amostras $\text{ZnO:Er}_{2\%}$, $\text{ZnO:Eu}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{4\%}$, $\text{ZnO:Mn}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{4\%}$. O gráfico inset mostra um zoom na região do pico correspondente a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ 63
- 7.17 Gap encontrado para a matriz ZnO nas amostras $\text{ZnO:Er}_{2\%}$, $\text{ZnO:Eu}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{4\%}$, $\text{ZnO:Mn}_{2\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{1\%}$, $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{2\%}$, 5- $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ e $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ 65
- 7.18 Espectros PL das amostras de $\text{ZnO:Eu}_{2\%}$ (verde escuro), $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{1\%}$ (verde claro), $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{2\%}$ (amarelo escuro), $\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{4\%}$ (alaranjado), ZnO puro (preto) e $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ (vermelho). Os picos destacados são relacionados as emissões do íon Eu^{+3} 66
- 7.19 Diagrama de energias do Eu^{+3} com as emissões encontradas nas amostras dopadas e co-dopadas. A seta em azul indica a absorção do laser. Todas as emissões estão na região amarelo-vermelho e se devem a transições $D_0 \rightarrow F_n$. 66

Lista de Tabelas

6.1	Código de controle usado no laboratório, Identificação das Amostras, Tempo total de crescimento e espessura (μm) das amostras	33
6.2	Posição e largura de linha ($^\circ$) para a direção (002) e os valores correspondentes do tamanho de cristalito (nm) e eixo-c (Å) para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$	39
7.1	Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.	48
7.2	Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.	49
7.3	Saturação das emissões para cada pico das amostras $M-ZnO:Er_{2\%}$ e $5-ZnO:Er_{2\%}$	55
7.4	Picos de absorção encontrados a partir do nível fundamental $I_{15/2}$ e nível de energia correspondente ao diagrama do Er^{+3}	57
7.5	Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.	59
7.6	Gap da matriz ZnO para todas as amostras analisadas.	64

Sumário

1	Introdução	1
2	Érbio	5
2.1	História e Aplicações dos Terras-Raras	5
2.2	Propriedades Ópticas	6
2.2.1	Características Espectroscópicas	6
2.2.2	Absorções e Emissões ópticas	8
3	Óxido de Zinco (ZnO)	13
3.1	Semicondutores	13
3.2	Propriedades Gerais do ZnO	15
4	Spray-Pirólise	19
5	Técnicas de Caracterização	23
5.1	Difração de Raios-X (DRX)	23
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	24
5.3	Absorbância e Transmitância Ópticas	26
5.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	27
6	Síntese e Propriedades Estruturais	29
6.1	A Síntese dos Filmes Finos por Spray-Pirólise	29
6.1.1	O Sistema Experimental	29
6.1.2	Preparo de Soluções	31
6.1.3	Filmes Crescidos	33
6.2	Análises Estruturais e Morfológicas	35
6.2.1	DRX	35

6.2.2	MEV	41
7	Propriedades Ópticas	47
7.1	A dopagem com Er	47
7.1.1	PL	47
7.1.2	Absorbância óptica	55
7.2	A co-dopagem com Eu e Mn	58
7.3	Emissões do Eu no visível	64
8	Conclusões	69
	Referências Bibliográficas	73

Capítulo 1

Introdução

O érbio (Er), assim como outros elementos do grupo terras-raras, são amplamente utilizados no desenvolvimento de materiais opto-eletrônicos devido ao alto desempenho óptico de suas transições eletrônicas entre os subníveis 4f. A emissão entre o primeiro estado excitado e o nível fundamental ($I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$) do íon Er^{+3} é considerada estratégica nas comunicações via fibra óptica [1], liberando energia de 0.81eV ($\approx 1,53\mu m$), no infravermelho. Como exibido na Figura 1.1, esse valor coincide com a faixa óptica (terceira janela) em que ocorre a menor atenuação do sinal transmitido dentro da fibra.

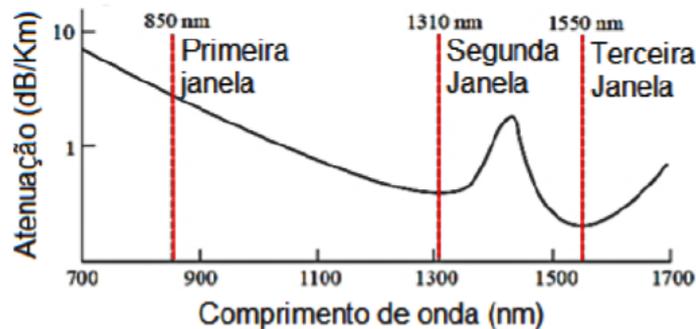


Figura 1.1: Região de operação de sistemas de comunicação baseados em fibras ópticas e suas respectivas janelas ópticas, separadas pela região de absorção dos íons hidroxila presentes nas fibras convencionais.

O óxido de zinco (ZnO), por sua vez, é um semicondutor de gap largo (3.37eV) que se mostra promissor em diversas aplicações como diodos emissores de luz [2, 3], lasers UV [4], dispositivos spintrônicos [5], células solares [6, 7], dentre outros. Por estar situado na região UV no espectro, sua transparência ao visível e infravermelho o torna uma matriz atrativa para elementos com propriedades luminescentes como os terras-raras, atraindo forte interesse em aplicações nessa região do espectro [8, 9, 10].

A técnica de crescimento empregada para obtenção dos filmes em nosso trabalho é chamada de Spray-Pirólise (SP), e utiliza um método conhecido por deposição química com fase líquida (solução precursora). A SP é uma técnica vantajosa na produção de filmes finos [11], dado que pode utilizar equipamentos simples e de baixo custo, trabalhar em pressão atmosférica e produzir amostras com grande área mantendo a uniformidade da espessura, podendo ser aplicada em escalas industriais.

Dessa maneira, este trabalho apresenta a produção de filmes finos de $ZnO:Er$ sintetizados utilizando diferentes parâmetros de crescimento, com o objetivo de investigar os diferentes efeitos que esses podem causar nas propriedades ópticas do íon Er^{+3} no infravermelho. A adição de impurezas (como outro dopante na rede, ou co-dopagem) é uma das maneiras mais efetivas de mudar as propriedades de um material [10], por exemplo, possibilitando a transferência de energia entre os íons (dopante e co-dopante). Essa transferência foi reportada em matrizes de $SrAl_2O_4$ quando dopadas com Er e co-dopadas com Mn [12] e Eu [13], resultando em um aumento na intensidade de emissão do Er^{+3} . Esse resultado foi possível pois alguns valores de energia emitidos por esses co-dopantes são aptos a serem absorvidos pelo érbio, em razão desses elementos possuírem níveis de energia que casam-se entre si (casamento óptico). O uso da SP já se mostrou viável em diversos trabalhos [14, 15, 16, 17] para produção de filmes finos de $ZnO:Er$, além de $ZnO:Eu$ [18, 19] e $ZnO:Mn$ [20, 21]. Dessa maneira, para o estudo do sistema $ZnO:Er$ foram investigadas a influência que a co-dopagem com Eu e Mn , a molaridade empregada na solução precursora e as espessuras dos filmes crescidos podem causar nas propriedades ópticas do Er^{+3} . Para isso, foram utilizadas as técnicas de caracterização de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Absorbância óptica e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

No Capítulo 2 são discutidas as propriedades ópticas fundamentais necessárias para a compreensão dos fenômenos observados do Er^{+3} no trabalho, assim como uma breve introdução histórica e principais aplicações dos elementos terras-raras.

O Capítulo 3 apresenta os principais conceitos envolvendo semicondutores e as propriedades gerais da matriz ZnO .

A técnica de crescimento dos filmes é explicada no Capítulo 4, no qual são mostrados os parâmetros de controle necessários para o desenvolvimento da Spray Pirólise.

No Capítulo 5 são exibidas as técnicas de caracterização empregadas para análise dos

filmes: DRX, MEV, Absorbância óptica e PL.

Uma descrição sistemática da produção dos filmes e o estudo da qualidade estrutural das amostras dopadas são feitos no Capítulo 6.

O Capítulo 7 se divide na discussão dos resultados que a molaridade da solução precursora, a espessura dos filmes e as co-dopagens causaram nas propriedades de emissão e absorção do érbio. Uma breve análise das emissões do európio no visível também é apresentada no final do capítulo.

Finalmente, no capítulo 8, conclui-se o trabalho com suas perspectivas futuras.

Capítulo 2

Érbio

Este capítulo apresenta informações gerais sobre os elementos terras-raras, com um breve histórico de sua origem e principais aplicações, assim como a discussão de suas propriedades ópticas. Também são apresentados os fundamentos das transições eletrônicas em íons livres, sendo dedicada especial atenção ao íon Er^{3+} .

2.1 História e Aplicações dos Terras-Raras

Os elementos terras-raras (TR) foram observados pela primeira vez em 1787, quando C. A. Arrhenius encontrou um mineral escuro em uma região próxima a Estocolmo. Esse mesmo mineral foi identificado pelo químico e mineralogista J. Gadolin em 1794, que o chamou de Yttria (de Ytterbia, vilarejo sueco onde foi encontrado), ou "terra", designação genérica dada na época aos elementos isolados sob a forma de óxidos. O título "rara" pode ser considerado um equívoco histórico dado que não são escassos na crosta terrestre, como mostra a Figura 2.1. Pela Figura, temos que a abundância desses elementos é comparável a de metais industriais comuns como cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), molibdênio (Mo), estanho (Sn), tungstênio (W) ou chumbo (Pb) [22].

Ainda no final do século XVIII, o mineralogista suíço A. F. Cronstedt obteve o mineral pesado Cerita e, entre 1839 e 1843, o químico sueco C. G. Mosander descobriu que Yttria e Cerita eram, na verdade, uma mistura de óxidos. A partir da Céria, foram separados os óxidos Lanthana e Didymia e, a partir da Yttria, os óxidos Érbia e Térbia. Pela similaridade de suas propriedades químicas, esses elementos eram de difícil extração e separação, levando a origem do termo "raros" e a um longo período sem a descoberta de novos elementos. Foi somente em 1907 que a maioria das terras-raras ficaram conhecidas e,

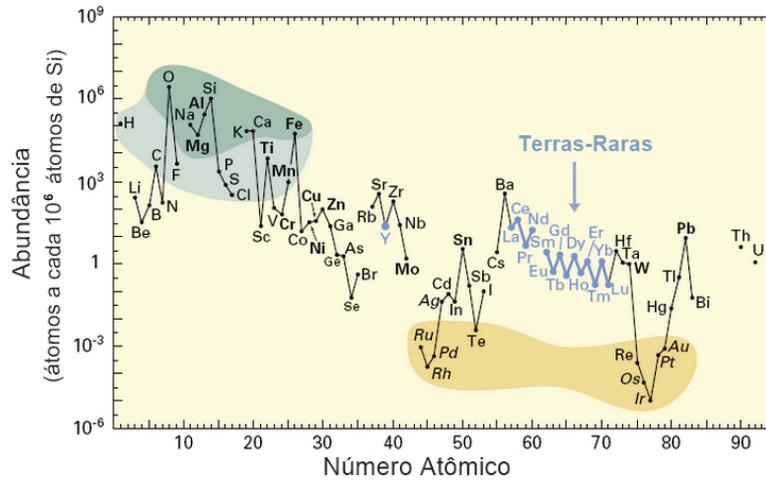


Figura 2.1: Abundância (fração atômica) dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. Os elementos no campo verde são formadores de rochas e os no campo amarelo são os menos abundantes (mais raros). Em negrito estão os principais metais industriais e, em itálico, os metais preciosos. Adaptado de [22] para destaque dos elementos terra-raras.

com o estudo da difração em cristais por Henry Moseley (que encontrou uma relação direta entre as frequências de raio-X e o número atômico dos elementos), seus números atômicos foram determinados. Assim, os TR correspondem aos elementos do grupo lantanídeos (La, $Z = 57$ ao Lu, $Z = 71$), entre os quais ainda se incluem dois elementos do grupo IIIB, ítrio (Y, $Z = 39$) e escândio (Sc, $Z = 21$) [23].

Com relação a aplicações, esses elementos são amplamente utilizados na área óptica por conta de suas propriedades luminescentes (seção 2.2.2). Alguns terras-raras possuem aplicações bastante conhecidas e específicas, como o európio (Eu), utilizado como fósforo vermelho em tubos coloridos de raios catódicos e monitores de cristal líquido. O érbio (Er) é muito utilizado em cabos de telecomunicações de fibra óptica como dopante em amplificadores de sinal. Exemplos fora dessa área incluem o cério (Ce), TR mais abundante e barato, que é usado para polimento final em praticamente todos os produtos de vidro polido, como espelhos e óculos comuns até lentes de precisão.

2.2 Propriedades Ópticas

2.2.1 Características Espectroscópicas

Os números quânticos principal (n), orbital (l), magnético (m_l) e de spin (m_s) definem os estados dos elétrons em um átomo, que se distribuem nos níveis eletrônicos seguindo o

famoso Princípio de Exclusão de Pauli. Esse princípio afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico, ou seja, os elétrons do átomo não podem ter os mesmos valores nos quatro números quânticos.

Os valores permitidos para os números quânticos são dados por $n \geq 1$, $0 \leq l \leq n - 1$, $m_l \leq l$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$, estando os níveis de energia organizados em camadas atômicas denominadas pelas letras K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$), O ($n=5$), P ($n=6$) e Q ($n=7$). Quanto maior n , maior a distância entre a camada e o núcleo do átomo, camada que pode conter os subníveis s ($l=0$), p ($l=1$), d ($l=2$), f ($l=3$), ..., de acordo com o número máximo de elétrons admitidos.

A Figura 2.2a mostra o Diagrama de Linus Pauling com as camadas eletrônicas e seus subníveis correspondentes, no qual as setas em vermelho indicam a ordem energética de ocupação dos elétrons. Na Figura 2.2b, a quantidade de caixinhas representa o número quântico magnético m_l em cada orbital, contendo no máximo 2 elétrons (princípio de exclusão), representados pelas setas para cima (em vermelho) para o spin *up* ($m_s = +\frac{1}{2}$) e, nas setas para baixo (em azul), para o spin *down* ($m_s = -\frac{1}{2}$).

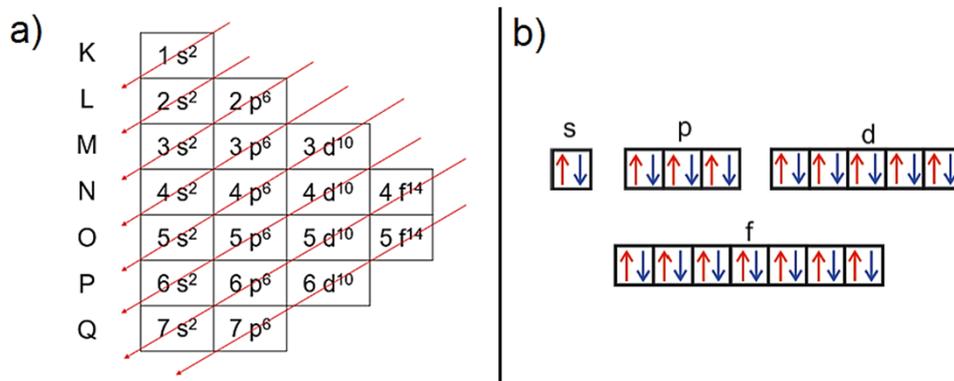


Figura 2.2: a) Distribuição de Pauling: as setas indicam a ordem energética de ocupação dos elétrons nos níveis eletrônicos e b) Representação dos orbitais s, p, d e f com a quantidade de elétrons possíveis segundo o princípio de exclusão de Pauli.

Dessa maneira, o subnível s comporta um máximo de 2 elétrons, o subnível p, 6 elétrons, o subnível d, 10 elétrons e o f, 14 elétrons. De um modo geral, a configuração eletrônica dos terras-raras (lantanídeos) são dadas com base no gás nobre xenônio (Xe , $Z = 54$) mais o preenchimento sequencial da camada 4f: $[Xe]4f^N 6s^2$, com ($1 \leq N \leq 14$). No caso do érbio: $[Xe]4f^{12} 6s^2$.

Pela distribuição eletrônica dos TR é possível notar que o nível 4f é o último ocupado pelos elétrons, estando incompleto para a maioria desses elementos. Além disso, esse nível é interno às camadas 6s, 5d e 5p, que, como mostrado na Figura 2.2a, ficam completamente

preenchidas de elétrons antes e não fazem parte dos níveis opticamente ativos (assume-se simetria esférica) [24]. Essa configuração causa aos elétrons da camada 4f um efeito de "blindagem" pelos que estão localizados nas camadas mais externas. Dessa maneira, é comumente encontrado na literatura que os elétrons do subnível 4f são protegidos do ambiente externo e, suas emissões são, no geral, independentes da matriz hospedeira. É interessante apontar que essa particularidade faz os terras-raras serem considerados o grupo de elementos químicos de maior similaridade entre seus membros [25], dado que as camadas externas totalmente preenchidas os deixam quimicamente muito semelhantes.

Os números de oxidação em que são encontrados podem variar em +2, +3 e +4, sendo a configuração trivalente (perda de dois elétrons da subcamada 6s e um elétron da 4f) a mais estável e abundante, como no caso do érbio, que só é encontrado na forma Er^{+3} .

2.2.2 Absorções e Emissões ópticas

As emissões e absorções no Er^{+3} (e demais íons terras-raras trivalentes), surgem de transições entre os níveis de configuração eletrônica 4f, que seriam degenerados se não fossem, principalmente, interações coulombianas entre os elétrons do nível e a interação spin-órbita [24]. Nos átomos livres, a interação spin-órbita -causada pela interação entre o momento magnético de spin do elétron com o campo magnético induzido pelo seu movimento ao redor do núcleo-, se torna relevante após o acoplamento dos números quânticos eletrônicos l e s em seus respectivos números quânticos resultantes, L e S . Depois, ainda, existe o acoplamento $L + S$, chamado de acoplamento Russel-Saunders, que é o responsável por levantar a degenerescência dos níveis. Quando esse acoplamento LS acontece, é possível definir os níveis eletrônicos através da notação espectroscópica [26]:

$$n^{2S+1}L_J$$

Onde n é o número quântico principal (geralmente omitido, uma vez que todos os estados de energias relevantes para transições radiativas são da camada 4f), S é a soma dos momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos, L é o momento angular orbital total e $J = L + S$ é o momento angular total. Essa notação é usada frequentemente para nomear os níveis 4f nos TR e será útil para identificar quais transições eletrônicas estão associadas às emissões e absorções ópticas do érbio nesse trabalho.

A distribuição eletrônica do Er^{3+} tem forma $[Xe]4f^{11}$, assim, temos que:

$$n = 4, l = 3 \text{ e } m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$

O preenchimento do orbital l é feito da direita para esquerda, sendo primeiramente completados por spin *up* e depois por spin *down*, como na Figura 2.3.

Er^{3+}

-3	-2	-1	0	1	2	3
↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Figura 2.3: Distribuição de elétrons no orbital f do íon Er^{3+} .

$$\text{Assim: } L = -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 3 + 3 + 2 + 1 + 0 = 6$$

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = +\frac{3}{2}$$

$$2S + 1 = 4$$

$$J = L + S = 6 + \frac{3}{2} = \frac{15}{2}$$

Por convenção, atribui-se os valores de L como sendo $L = 0 \rightarrow S$, $L = 1 \rightarrow P$, $L = 2 \rightarrow D$, $L = 3 \rightarrow F$, $L = 4 \rightarrow G$, $L = 5 \rightarrow H$, $L = 6 \rightarrow I$, e assim continuamente.

Portanto, $L = I$ e a notação para o nível fundamental do Er^{3+} fica $^4I_{15/2}$.

Por estarem na mesma camada atômica, as transições $4f$ são chamadas de intra-configuracionais, fazendo oposição as transições inter-configuracionais, ou entre níveis, como as características $4f-5d$ do Eu^{2+} . As transições $4f-4f$ confere aos terras raras tri-valentes o protagonismo em aplicações ópticas, pois conseguem fazer uma determinação precisa dos níveis de energia por causa do efeito blindagem, correspondendo a picos finos em espectros de emissão e absorção [27], além de possuírem tempos de vida longos e alta eficiência quântica [28], que abrange desde o espectro UV até o infravermelho.

Regras de Seleção

A energia em átomos livres só deve ser absorvida quando possuir valor igual a diferença de energia entre os níveis eletrônicos. Como na Figura 2.4, que representa o diagrama de energias para o Er^{3+} , ao fornecer uma energia (seta violeta) que coincide com a diferença entre os níveis $I_{15/2} \rightarrow P_{3/2}$, o elétron consegue absorvê-la e ser promovido. Para voltar ao

nível fundamental, ele perde energia por uma série de transições que podem emitir fótons (radiativas) ou não (não-radiativas). As setas em cinza simbolizam perda de energia não-radiativa e, a seta em preto, a emissão radiativa NIR em 0,81eV, relacionada com transições entre o primeiro estado excitado e o nível fundamental.

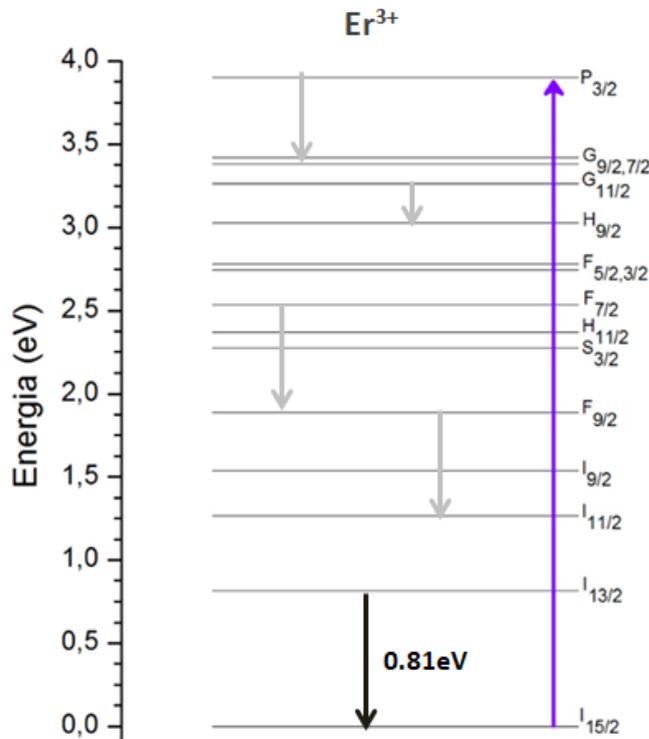


Figura 2.4: Diagrama de energias do Er^{+3} . A seta violeta representa uma incidência de energia, que promove o elétron para o nível $P_{3/2}$. Através de emissões não radiativas, o elétron perde energia (setas cinzas) para, na transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ emitir um fóton de energia 0,81eV (seta preta).

Porém, nem todas as transições eletrônicas são possíveis devido à restrição associada à conservação de momento angular, sendo regidas pelas regras de seleção. De um modo geral, a regra de seleção de spin e a regra de seleção de Laporte determinam quais transições devem ou não ocorrer. A primeira impõe a manutenção no numero quântico de spin total S ($S = 0$) entre os estados eletrônicos fundamental e excitado. A segunda afirma que, em uma molécula centrossimétrica, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade das funções, como por exemplo, a transição f-d (os números quânticos secundários p e f são ímpares e, s e d pares). Dessa maneira, as transições intra-configuracionais são proibidas por Laporte, passando a ser permitidas quando a simetria do íon é removida com um campo externo antissimétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta [24].

Campo Cristalino e Efeito Stark

Os elétrons localizados nos átomos (ligantes) da matriz podem afetar os elétrons do íon quando esse é inserido na rede, com interações de natureza eletrostática também conhecidas como Efeito de Campo Cristalino. É importante ressaltar que, mesmo com a blindagem eletrostática do nível 4f, as transições eletrônicas do Er^{+3} ainda podem sofrer, mesmo que em menor escala, a influência do campo da matriz hospedeira [29]. Esse efeito pode ser observado na análise dos espectros do íon, que tendem a sofrer um alargamento nas linhas de emissão e absorção [30]. A imagem abaixo representa uma comparação entre transições ópticas de uma impureza em diferentes matrizes, como, por exemplo, um cristal (Figura 2.5a) e um material amorfo (Figura 2.5b).

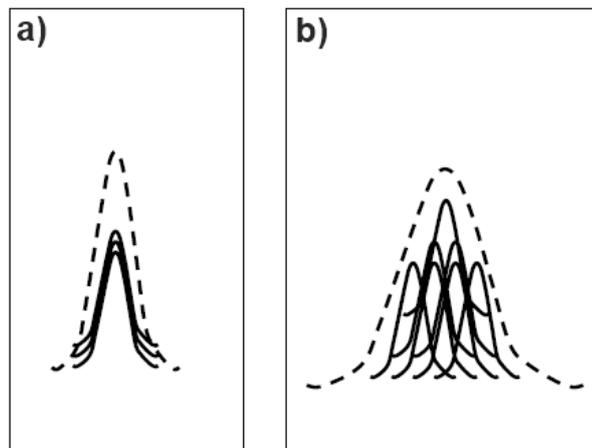


Figura 2.5: Espectro representando uma transição óptica em a) matriz com maior organização estrutural e b) menor organização. [30]

Pelas imagens podemos notar que, quanto maior a assimetria do campo, maior a existência de picos em diferentes posições que irão se sobrepôr, resultando no alargamento observado.

Outro efeito do campo cristalino da rede é a "quebra" dos níveis eletrônicos por Efeito Stark. Essa quebra dá origem a outros níveis (denominados níveis stark), que podem gerar bandas da ordem de $100 - 1000\text{cm}^{-1}$ ($0.012 - 0.12\text{eV}$) em materiais vítreos devido à distribuição aleatória dos ligantes. A geração desses níveis pode se dar por meio de efeito Stark quadrático ou efeito Stark linear [31], com cálculos envolvendo teoria da perturbação que fogem do propósito desse trabalho.

Capítulo 3

Óxido de Zinco (ZnO)

As motivações e as propriedades do ZnO que são exploradas no trabalho são abordadas nesse capítulo, além de uma introdução aos materiais semicondutores.

3.1 Semicondutores

Os semicondutores são os grandes responsáveis pelo rápido crescimento da indústria eletrônica desde meados dos século XX , indústria que hoje é a maior do mundo [32]. Isso se deve, principalmente, a aplicações desses materiais em dispositivos como os usados em circuitos integrados, que cada vez mais necessitam de sistemas com maior eficiência, velocidade e funcionalidade. Para isso, pesquisas em semicondutores estão sempre sendo realizadas, contando com mais de 300.000 artigos só nos primeiros anos do séc XXI [33], sendo o estudo desses materiais muito oportuno.

Com relação a sua condutividade, os semicondutores são definidos como tendo valores intermediários a dos condutores e isolantes, mas, sobretudo, o que diferencia esses tipos de materiais é a capacidade e flexibilidade de um semicondutor poder alterar suas propriedades em função da adição de impurezas externas (dopantes). Essa característica os divide em duas categorias: os semicondutores intrínsecos, que não possuem impurezas intencionais na sua rede cristalina, e os semicondutores extrínsecos, que passam pelo processo de dopagem (adição intencional de outro material na rede em baixas concentrações). A dopagem faz com que esses materiais apresentem novas propriedades, abrindo uma grande vantagem dado a possibilidade de mais tipos de aplicação.

Diferente do mostrado para os átomos isolados nos quais as energias permitidas para o elétron são quantizadas (níveis de energia), em um material com N átomos de qualquer

elemento, os níveis começam a se acoplar à medida que a distância atômica diminui (Figura 3.1a)), resultando em um desdobramento. Para N muito grande, esses estados quânticos são tão próximos que considera-se bandas de energia, que são regiões de estados permitidos separados por um intervalo de energias proibidas (E_g), ou *gap*, como mostrado na Figura 3.1b), que representa o diagrama de bandas do ZnO [34]. A banda com elétrons ligados é conhecida como banda de valência (BV) e a banda onde os elétrons estão livres é chamada de banda de condução (BC).

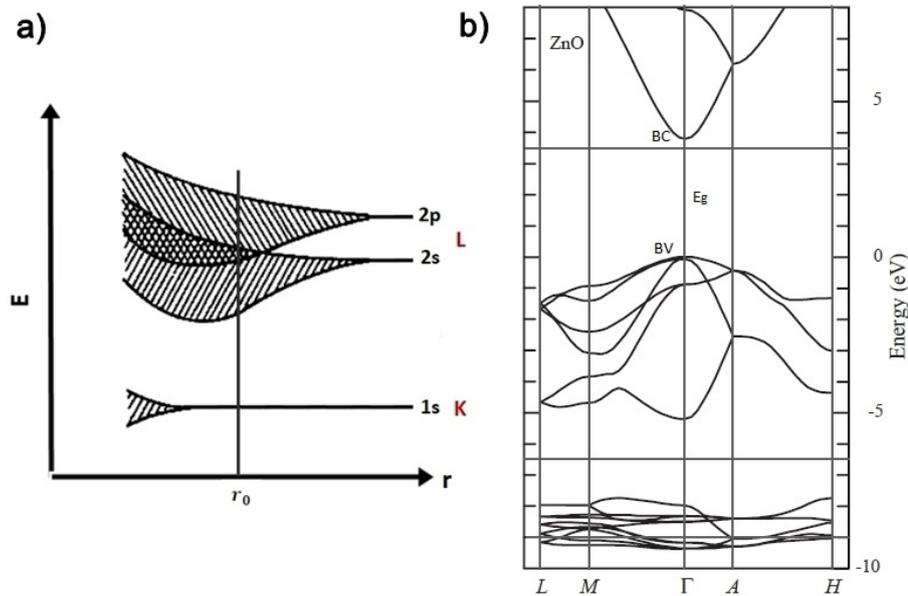


Figura 3.1: a) Representação da origem das bandas de energia em um sólido e b) estrutura de bandas do ZnO [34].

A vantagem em se dopar um semiconductor é a capacidade de gerar defeitos no material que podem criar níveis de energia permitidos dentro do gap, que agora pode ser ocupado pelos portadores a partir de ativação térmica, fornecendo uma condutividade moderada a temperatura ambiente [26]. Para temperaturas muito abaixo da ambiente, a probabilidade do elétron ocupar um desses níveis (ou a BC) é muito baixa, de modo que a condutividade nos semicondutores diminui com a temperatura, e, em $T = 0K$ tem-se o comportamento de um isolante. Existem muitos tipos de defeitos na rede cristalina do semiconductor que podem causar tal efeito, sendo alguns (defeitos pontuais), exibidos na Figura 3.2.

As impurezas substitucionais ocorrem quando o elemento dopante entra no lugar de algum elemento do semiconductor (que, nesse caso, também é chamado de matriz), substituindo-o na rede. As impurezas intersticiais, ao contrário, não substituem nenhum elemento na matriz – a ocupação de sítios intersticiais também pode ocorrer com os átomos da própria rede –, de maneira que não fazem ligações com os demais átomos. A vacância

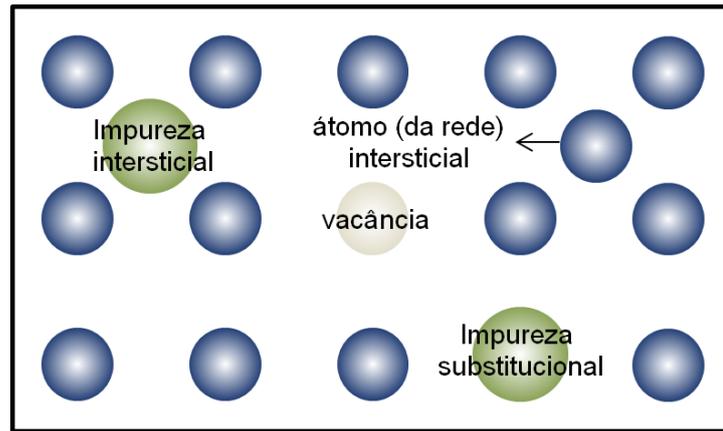


Figura 3.2: Alguns tipos de defeitos pontuais que podem ocorrer em um semiconductor: átomos que ocupam posições intersticiais, não fazendo ligações com os demais átomos da rede, impurezas substitucionais, onde o elemento dopante entra no lugar de um átomo da rede e a vacância, que é a falta de um átomo da rede cristalina.

é a falta de algum elemento da rede, e pode ser originada na própria formação do cristal ou pelas vibrações atômicas dependentes da temperatura (que podem quebrar as ligações químicas), podendo então, também existir no material puro.

3.2 Propriedades Gerais do ZnO

As primeiras pesquisas acerca do óxido de zinco (ZnO) remontam de 1935 com a determinação dos seus parâmetros de rede [35] e, desde então, trabalhos foram feitos na tentativa de descrever as propriedades gerais deste semiconductor, como o estudo de suas propriedades vibracionais por espalhamento Raman [36] e crescimento de camadas epitaxiais por transporte de vapor químico [37]. Dessa maneira, o ZnO vem sendo amplamente investigado ao longo das décadas, sendo que grande parte da nossa indústria e dia-a-dia utilizam aplicações desse material.

As propriedades [38] desse semiconductor justificam sua vasta aplicabilidade: o ZnO é um composto inorgânico, transparente à luz visível, com um gap largo e direto $E_g = 3,37eV$ (região UV), energia de ligação excitônica de 60 meV, muito estável em altas temperaturas, absorve radiação ultravioleta e é insolúvel em água e na maioria dos alcoóis. Além disso, possui emissões bastante conhecidas na região do amarelo-verde, oriundos de níveis de defeitos causados principalmente por vacância de oxigênio e zinco intersticiais. Tais características são bem conhecidas dentro da comunidade científica, e fazem deste óxido uma excelente proposta para uso em dispositivos ópticos como TCO's (óxidos con-

dutores transparentes) e DMS (semicondutores magnéticos diluídos). Este último é um dos exemplos do interesse renovado pelo ZnO , com destaque no trabalho de Dietl et. al. [39], que encontrou a temperatura de Curie para diversos semicondutores dopados com 5% de Mn . Como mostrado na Figura 3.3, o ZnO foi um dos únicos a possuir essa temperatura acima de 300K (marcada pela linha vertical), possibilitando o uso de dispositivos em condições ambientes.

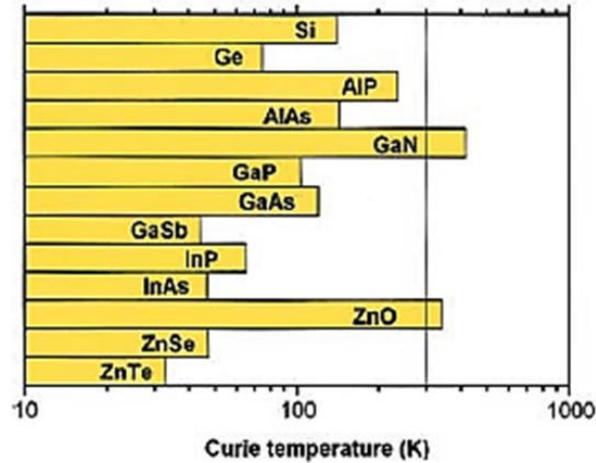


Figura 3.3: Temperaturas de Curie para diferentes semicondutores dopados com 5 % Mn . O ZnO apresentou temperatura acima da ambiente (300K) [39].

Esse resultado despertou um forte interesse no sistema de ZnO dopado com Mn , principalmente pela grande influência de suas propriedades com o método de deposição utilizado. Assim, o ZnO possui um grande potencial que, atualmente, é também ampliado pela disponibilidade de substratos de alta qualidade e desenvolvimento de tecnologias de crescimento que possibilitam a criação de LED's na região verde-azul-violeta, diodos laser azul-violeta, células solares, sensores e detectores UV. Ainda no ramo óptico, por ser um semicondutor de gap largo, esse óxido se apresenta como um forte candidato à matriz para dopagem com elementos terra-raras como o érbio (Er) e európio (Eu), que, como mencionado, são elementos conhecidos por suas propriedades luminescentes.

Estrutura Cristalina e Parâmetros de Rede

O ZnO é um composto binário do grupo II-IV, assim, seus elementos possuem uma maior diferença de eletronegatividade (que os semicondutores do grupo III-V, por exemplo), o que confere a esse material uma ionicidade na fronteira entre os semicondutores covalentes e iônicos, de valor $f_i = 0.616$ ($0 \leq f_i \leq 1$) na escala de ionicidade de Phillips

[40]. Dessa maneira, o oxigênio, sendo mais eletronegativo, entra como ânion (O^{-2}) e, o zinco, como cátion (Zn^{+2}) na estrutura cristalina.

Em condições normais de temperatura e pressão, o ZnO cristaliza-se na fase hexagonal wurtzita (portanto, a termodinamicamente estável), caracterizada por dois átomos interconectados de O^{-2} e Zn^{+2} , de modo que cada ânion é cercado por quatro cátions nos cantos de um tetraedro e vice-versa (Figura 3.4). Em condições altas de pressão ($\approx 10GPa$), o ZnO pode ser cristalizado na estrutura rocksalt (como NaCl), porém, não é estável epitaxialmente [41]. Quando crescido em substratos cúbicos, também pode apresentar estrutura blenda de zinco [42].

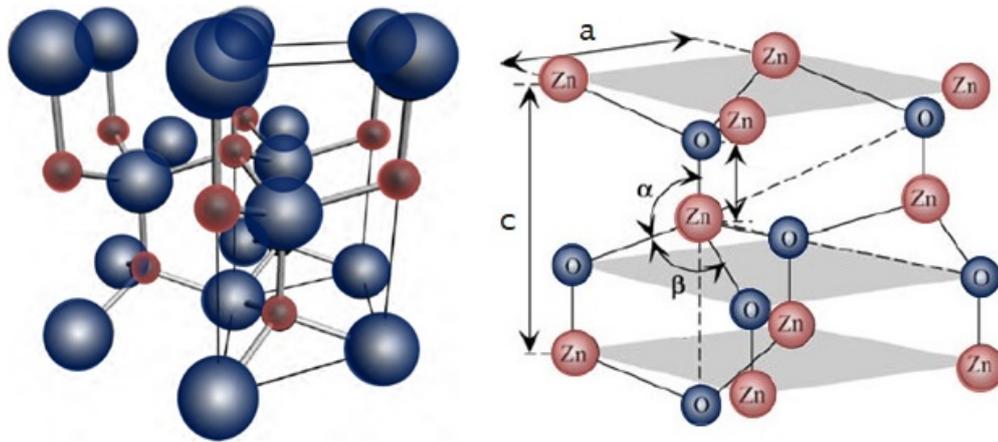


Figura 3.4: Imagem à esquerda: estrutura hexagonal wurtzita do ZnO com célula unitária indicada. À direita: os íons O^{-2} e Zn^{+2} interconectados de modo que cada íon de zinco é cercado por um tetraedro de íons de oxigênio e vice-versa. Também estão representados os parâmetros de rede a e c , assim como os ângulos α e β (109.47° em um cristal ideal).

Na Figura 3.4, a imagem à esquerda é uma representação da estrutura hexagonal do ZnO com a célula unitária indicada, que contém dois átomos de zinco e outros dois de oxigênio. Os parâmetros de rede são $a = 3,2495\text{\AA}$ e $c = 5,2069\text{\AA}$ com densidade de $5,605 \frac{g}{cm^3}$ [43]. Na imagem à direita, pode-se notar que os planos cristalinos orientados no eixo- c são polares e, os planos no eixo- a são não-polares, possuindo somente os íons de zinco ou somente os íons do oxigênio, que se intercalam entre si e contém o mesmo número do elemento. Assim, a coordenação tetraédrica gera uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, e essa polaridade é a responsável por várias propriedades no ZnO [38]: sua piezoelectricidade, polarização espontânea, geração de defeitos com o crescimento e a possibilidade de uma forte influência do campo cristalino em dopantes na rede.

Capítulo 4

Spray-Pirólise

Comparada a outras técnicas de síntese de filmes finos, a Spray-Pirólise (SP) –considerada um método de deposição químico com fase líquida–, possui diversas vantagens de aplicação. Devido à simplicidade do aparato técnico, a não exigência de reagentes e compostos sofisticados e, principalmente, à possibilidade do processo se realizar em atmosfera ambiente (sem uso de vácuo) no caso de óxidos, é uma técnica muito econômica, e, somada à alternativa de aplicações uniformes em grandes áreas sem a perda de qualidade, a SP é muito atrativa para a indústria.

Em termos gerais, a pirólise (do Grego *pyr*, *pyrós* = fogo + *lýsis* = dissolução), é uma reação química que ocorre pela ação de altas temperaturas. Dessa maneira, o princípio da técnica de Spray-Pirólise é a atomização (formação de pequenas gotas) de uma solução inicial via spray impulsionadas por gás pressurizado, seguido pelo aquecimento dessas gotas, que resulta na deposição de partículas sólidas ou filmes. Os resultados alcançados com esse método de crescimento dependem diretamente de fatores como características da solução precursora e diversas variáveis do equipamento, podendo ser considerada uma técnica empírica do ponto de vista laboratorial, mas que, uma vez com todas as condições ajustadas para obter o resultado desejado, consegue reproduzi-los de forma padrão e controlada. É interessante contrastar que, mesmo com a necessidade do domínio de muitos parâmetros experimentais, são eles que fornecem mais uma grande vantagem para o método da SP, pois o faz muito versátil [44, 45] devido ao vasto controle de parâmetros que afetam de formas diferentes o resultado final.

Com relação à solução precursora, sua molaridade e a solubilidade do soluto são fatores importantes pois afetam diretamente o material formado. Assim, os reagentes químicos são selecionados de forma que o solvente seja volátil à temperatura de deposição e o soluto

não reaja quimicamente com o solvente nem com o gás pressurizado (gás de arraste), mas consiga dissolver-se bem para produzir gotas uniformes e finas. A decomposição térmica dos reagentes precisa ser controlada, de maneira que as gotas percam a parte líquida continuamente. A Figura 4.1 mostra um esquema simples de como ocorre a pirólise do material:

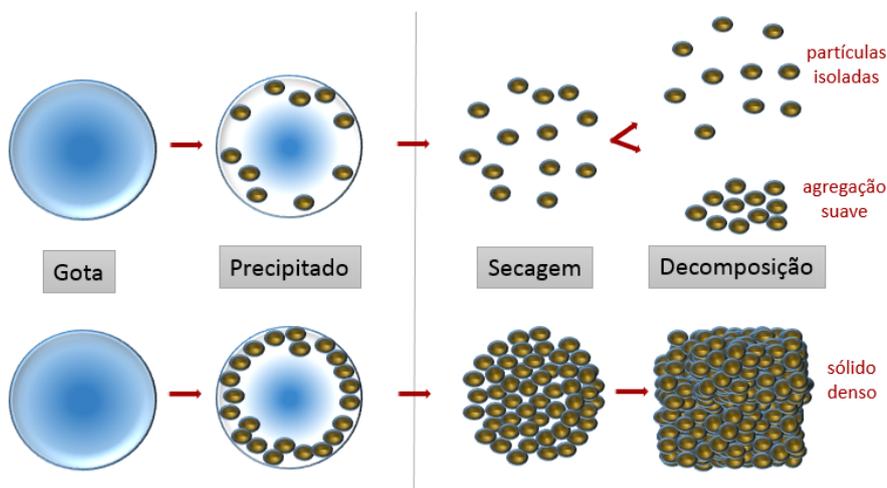


Figura 4.1: Rota simplificada do processo de pirólise: ao atingir o substrato quente, a gota começa o processo de evaporação, perdendo solvente da parte externa para a interna, resultando no precipitado, que possui ambas fases líquida e sólida. Na secagem, a fase líquida evapora-se completamente e, na decomposição, o material pode ser dividido de acordo com a agregação das partículas.

Como mostra a imagem, o processo é feito de forma sequencial (ou simultâneo em alguns casos), no qual a gota é formada pela mistura do soluto+solvente ainda no estado líquido. Ao entrar em contato com o calor temos uma mistura de fases, denominada precipitado, que possui a parte externa sólida e a interna ainda na fase líquida. A próxima etapa é a secagem, onde toda a parte líquida da gota inicial evaporou, restando apenas o soluto precipitado. Na decomposição, temos o recozimento do precipitado que, dependendo da relação entre a concentração do soluto e sua taxa de evaporação, pode resultar em nanopartículas isoladas (ou com agregação suave), ou sintetizar-se em um sólido denso como nos filmes [46]. O resultado final depende da dissolução e da taxa de evaporação da solução, assim, quanto maior a solubilidade do soluto e menor a taxa de perda do solvente, maior será a agregação entre as partículas.

Como mencionado, parâmetros relacionados aos equipamentos também afetam o resultado final obtido e, na SP, o equipamento tipicamente usado contém um atomizador com aparato contendo a solução precursora, aquecedor de substrato e controlador de temperatura. A deposição do material é resumida em três passos: 1º) a criação de um grande

número de pequenas gotas da solução precursora, 2º) seu transporte pelo gás de arraste e 3º) sua incidência e decomposição sobre o substrato aquecido. Para assegurar a qualidade cristalina dos filmes, os principais controles necessários são :

- **Temperatura do substrato:** um dos parâmetros de maior relevância uma vez que é responsável por controlar os processos ilustrados na Figura 4.1. Assim, dependendo do intervalo de temperatura utilizado para a pirólise da substância, diferentes processos podem ocorrer na formação do filme. Propostas relacionadas a como esses processos se dão podem ser encontradas na literatura [47], e um esquema baseado nesse estudo é ilustrado na Figura 4.2:

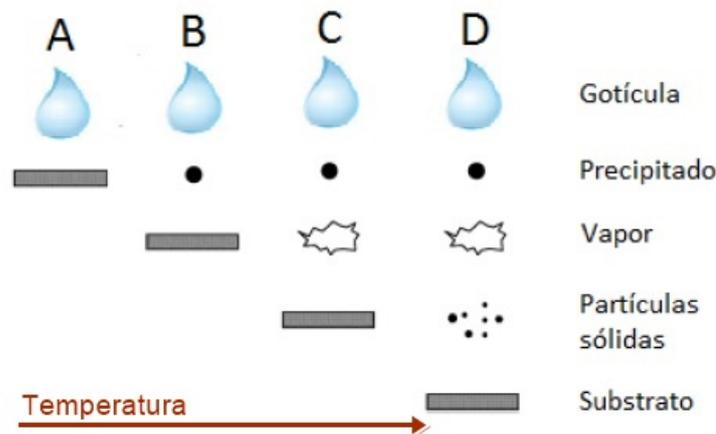


Figura 4.2: Deposição do material sobre o substrato (representado pelo retângulo cinza) em função da temperatura utilizada. Em (A), a temperatura utilizada não é suficiente para evaporar a parte líquida da gota. Com uma temperatura maior (B), é possível a formação do precipitado. No caso (C), o precipitado evapora-se pela ação de temperaturas ainda mais elevadas e, em (D), o vapor se solidifica em pequenas partículas a temperaturas muito elevadas.

Podemos considerar um regime de baixas temperaturas quando as gotas são pulverizadas em cima do substrato sem nenhuma evaporação do solvente (A), ocasionando formação de zonas com elevada tensão térmica e, conseqüentemente, o aparecimento de trincas e fissuras devido à contínua chegada dessas gotas ricas em solvente. Em (B), o solvente evapora-se parcialmente, sendo o precipitado quem atinge o substrato. Nessa condição, o filme pode apresentar regiões mais porosas. A uma temperatura ainda maior (C), o precipitado se funde e o vapor resultante se difunde ao substrato, sendo previstas maiores homogeneidades no filme. No regime de altas temperaturas (D), o precursor se decompõe antes mesmo de chegar ao substrato, resultando em partículas sólidas que criam regiões de material depositado com alta rugosidade.

- **Fluxo da solução e Pressão do gás de arraste:** Regulam o quão rápido é a secagem das camadas depositadas e o perfil das gotas formadas, como mostrado em um estudo [48] que relacionava a influência dessa pressão no tamanho e morfologia das partículas.
- **Distância entre o spray e o substrato:** Controla o tamanho da área de deposição, tornando esse método muito atrativo para produções de larga escala.
- **Tempo de deposição:** Define a espessura dos filmes através da quantidade de material que é depositado, dessa maneira, o filme pode ter camadas mais ou menos espessas conforme a duração do período de exposição ao spray.

Capítulo 5

Técnicas de Caracterização

Neste capítulo são explicados os fundamentos necessários para melhor compreensão das técnicas experimentais utilizadas: Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Absorbância Óptica e Espectroscopia de Fotoluminescência.

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A DRX é a técnica experimental mais empregada para a investigação das propriedades estruturais dos materiais, permitindo a determinação da fase (estrutura) cristalina, orientação de crescimento, tamanho de cristalito, entre outros. Ela baseia-se na interação da luz de comprimento de onda (Raios-X) de mesma ordem de grandeza da distância entre os planos cristalinos do material, permitindo que o fenômeno de difração ocorra.

Para melhor compreensão dessa interação, a Figura 5.1 simboliza os planos cristalinos do material analisado, que estão separados por uma distância d .

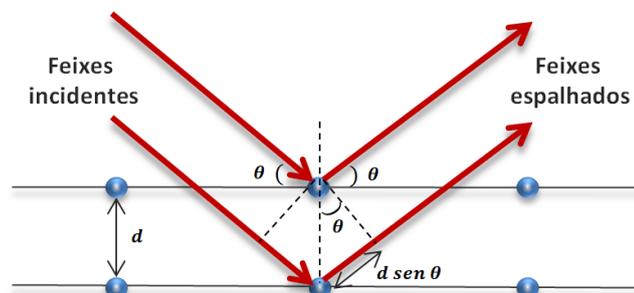


Figura 5.1: Esquema representando a interação dos Raios-X com os planos cristalinos do material.

Como no esquema, cada plano cristalino espalha uma porção da radiação incidente, e, como os feixes espalhados saem de diversos planos em profundidades diferentes no

material, uma série de interferências acontece. A condição de difração é caracterizada pela existência de interferências construtivas entre esses feixes, ou seja, quando a diferença de caminhos ópticos $2d \cdot \text{sen}\theta$ é igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), como expressado pela Lei de Bragg (Equação 5.1):

$$(n\lambda) = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (5.1)$$

Assim, λ é o comprimento de onda incidente, θ é o chamado ângulo de Bragg e $[hkl]$ são os índices de Miller, utilizados para identificar as direções e planos definidos pelos átomos da estrutura [49].

As medidas de DRX são feitas usando a geometria Bragg-Brentano (ou $\theta - 2\theta$), na qual a fonte de Raios-X é fixa e a amostra é rodada na chamada varredura 2θ , como ilustrado na Figura 5.2:

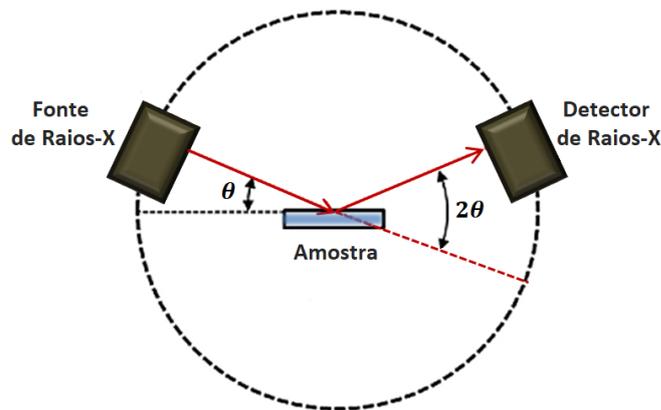


Figura 5.2: Esquema da montagem usada para coleta de dados na DRX.

Assim, a intensidade dos feixes difratados é medida em função de cada valor da posição 2θ do detector, resultando nos espectros de DRX, ou, difratogramas.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é uma técnica muito usada na área de física da matéria condensada devido a sua capacidade de produzir imagens de superfícies com alto poder de resolução, atingindo a ordem de nanômetros para os microscópios mais potentes.

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 5.3) é formado por uma coluna em alto vácuo, em que elétrons são emitidos por uma fonte e acelerados, de maneira a formarem um feixe. Esse feixe de elétrons, que recebe o nome de primário, é focalizado por uma

ou duas lentes condensadoras para ter um ponto focal muito fino e passar por pares de bobinas de varredura. As bobinas, juntamente com lentes objetivas, movimentam o feixe de elétrons horizontal e verticalmente para que varra uma área retangular na superfície da amostra.

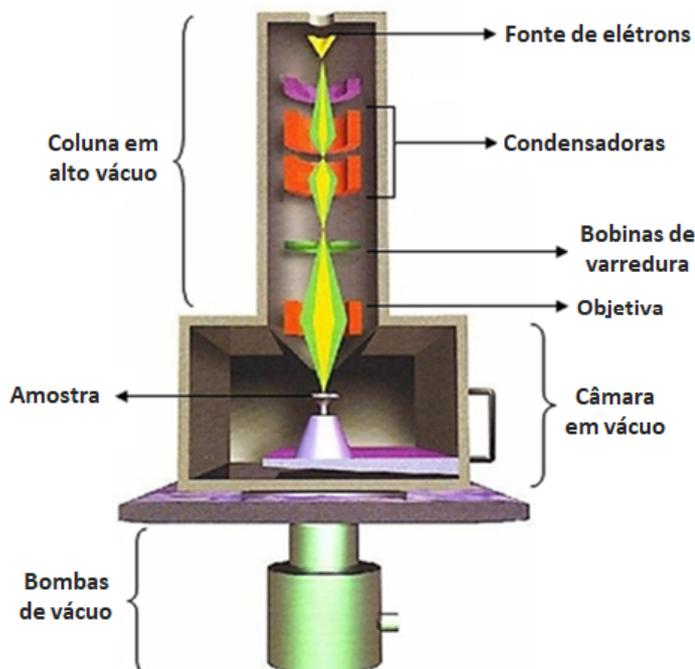


Figura 5.3: Representação do interior de um microscópio eletrônico de varredura.

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia através de múltiplas interações com a matéria, havendo a emissão de outro feixe (com elétrons que estavam localizados nas camadas internas dos átomos), também chamado de secundário. Esse novo feixe possui baixa energia e é gerado pela colisão inelástica dos elétrons do feixe primário com o núcleo atômico, ocorrendo perda substancial de energia. O sinal de elétrons secundários (modo SEI) permite obter imagens de alta resolução, ponto a ponto, da morfologia superficial do material. Além desse feixe, são emitidos elétrons retro-espalhados e fótons. Os elétrons retro-espalhados possuem alta energia (comparável a dos do feixe primário) e são resultantes da colisão elástica com o núcleo dos átomos. Esses elétrons também fornecem informações sobre a morfologia do material, com imagens em que zonas de diferentes números atômicos podem ser diferenciadas.

Dessa maneira, os feixes são captados eletronicamente, tendo sua energia transcodificada em imagens pelo computador.

5.3 Absorbância e Transmitância Ópticas

A absorção, transmissão e reflexão da radiação quando interage com a matéria pode ser medida através do experimento de espectrofotometria, que fornece espectros de absorção/transmissão de amostras através da incidência de luz em comprimentos de onda distintos. Com base nesses fenômenos, o uso dessa técnica é empregado, dentre outras coisas, para investigação da estrutura de bandas e determinação do *gap* do material, quantizar a transparência de amostras e identificar picos de absorção de elementos dopantes.

Como ilustrado na Figura 5.4, que representa um esquema simplificado do funcionamento da medida no interior de um espectrofotômetro, a luz gerada pela fonte (lâmpada) passa por um monocromador que varre o espectro separando os comprimentos de onda através de grades de difração. Antes de incidir na amostra, o feixe passa por um divisor que o separa para percorrer dois caminhos ópticos diferentes, de maneira a passar pela amostra e por uma referência (que, no caso, é o substrato). Esse tipo de aparelho é conhecido como espectrofotômetro de duplo feixe, em diferença ao espectrofotômetro de feixe simples no qual toda a radiação fornecida pela fonte atravessa a amostra. Depois do feixe passar pela amostra e pela referência, é coletado pelo detector, que envia os dados para leitura em um computador. Um software de aquisição de dados subtrai o sinal de referência do da amostra, resultando na quantidade de luz transmitida pelo material em função do comprimento de onda incidente.

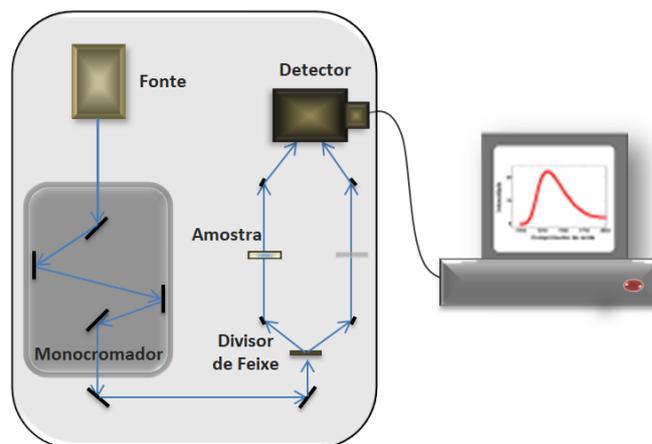


Figura 5.4: Esquema do interior de um espectrofotômetro de absorção: A luz sai da fonte e passa por um monocromador, varrendo o comprimento de onda que é incidido na amostra. Um divisor de feixe divide a luz em dois caminhos ópticos para atravessar a amostra e a referência, sendo finalmente coletado pelo detector para leitura do espectro em um computador.

A absorbância óptica é a quantidade de luz que um material pode absorver dado uma

energia, no caso de um semicondutor, por exemplo, essa energia precisa ser maior que seu *gap*. Ignorando efeitos de reflexão, se essa energia não é absorvida, será transmitida pelo material, assim, uma maior quantidade de luz absorvida equivale a uma quantidade menor de luz transmitida e vice-versa. Como a absorbância e a transmitância são dois aspectos do mesmo fenômeno (estão relacionadas logarítmica e inversamente), a quantidade de luz absorvida é facilmente obtida.

5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A PL é uma técnica usada para a investigação das emissões ópticas em um material através do fenômeno de fotoluminescência, em que ocorre emissão de luz devido à energia de excitação proveniente de uma radiação absorvida. Os fótons podem ser emitidos de átomos isolados ou de materiais semicondutores, como ilustrado na Figura 5.5: a incidência de radiação de energia superior ao *gap* do material promove os elétrons da BV para a BC, criando um par elétron-buraco. O elétron e o buraco, que estão com excesso de energia, decaem intrabanda através de transições não radiativas (emissão de fônons) até o mínimo da BC e o máximo da BV, respectivamente. Por fim, recombinam-se emitindo um fóton com energia característica da transição.

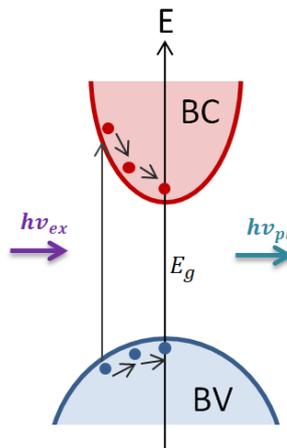


Figura 5.5: Representação da fotoluminescência em uma estrutura de bandas com gap direto. Fótons de energia maior que E_g excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução e, quando os portadores de carga relaxam para mínimos de suas respectivas bandas (através da emissão de fônons), recombinam-se emitindo um fóton.

A Figura 5.6 exhibe uma representação da montagem experimental típica de PL ($T = 300K$). O laser incide na amostra depois de passar por um conjunto de lentes e espelhos necessário para a focalização na mesma. Pelo fenômeno de fotoluminescência, radiação é

emitida e focalizada dentro do espectrômetro, passando pela fenda e grade de difração. Por fim, o sinal é coletado em função do comprimento de onda pelo detector e enviado para leitura em um computador.

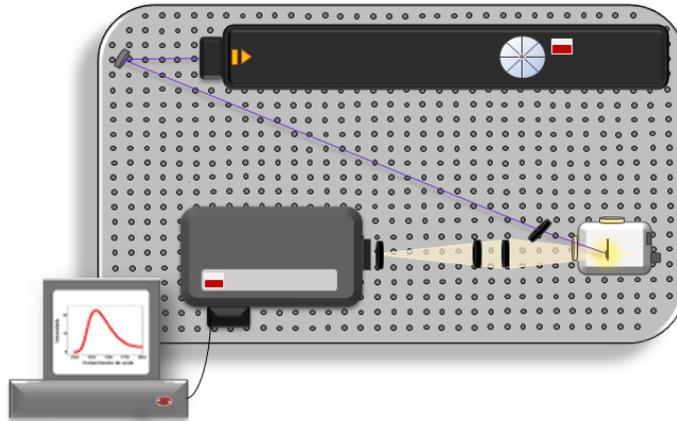


Figura 5.6: Esquema típico de uma montagem experimental PL: O laser passa por um arranjo de espelhos e lentes antes de excitar a amostra, que emite, sendo essa radiação focalizada dentro da fenda do espectrômetro por outro conjunto de lentes. O sinal óptico é convertido em elétrico pelo detector e enviado para leitura do espectro no computador.

Capítulo 6

Síntese e Propriedades Estruturais

Neste capítulo, as análises e discussões sobre os resultados obtidos com as caracterizações de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) são apresentadas, além de uma descrição sistemática do crescimento dos filmes feitos com a técnica de Spray-Pirólise.

6.1 A Síntese dos Filmes Finos por Spray-Pirólise

6.1.1 O Sistema Experimental

O sistema de Spray-Pirólise usado para o crescimento de todos os filmes presentes nesse trabalho foi montado e aprimorado ao longo dos anos conforme novos trabalhos eram desenvolvidos, de maneira a melhorar os resultados e dar mais comodidade e segurança aos crescedores. A Figura 6.1 representa o esquema da montagem dos equipamentos utilizados, que estão inseridos em uma capela com saída de ar através de um exaustor para evitar contaminações. Como na imagem, a solução precursora é enviada para o bico do atomizador em um fluxo ($0,5 \frac{ml}{min}$) previamente definido, controlado automaticamente por um fluxômetro que utiliza uma seringa para depósito da solução. Um compressor envia o gás para o bico através de uma outra entrada e, a pressão ($0,1MPa$) exercida pelo gás arrasta a solução até o substrato (formando um spray) por uma distância de $12,5\text{ cm}$. Uma chapa de cerâmica é a responsável por aquecer o porta-amostras que está sob o substrato, e a temperatura é aferida por um termopar no porta-amostras.

A configuração do atomizador varia bastante na literatura, sendo encontrado como simples spray de perfume [50, 51] passando por um vidro Pyrex, até equipamentos ul-

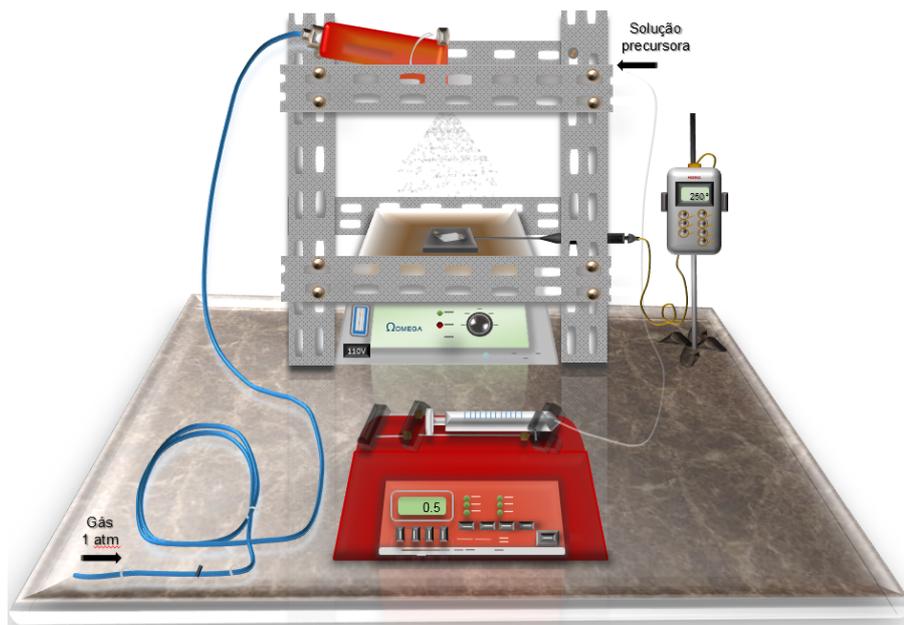


Figura 6.1: Representação do sistema Spray-Pirólise utilizado. A solução precursora é inserida dentro de uma seringa e enviada para o atomizador (em laranja) por um fluxômetro automático (em vermelho). Quando chega ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor (através do canal em azul) sobre o substrato, que está em altas temperaturas pelo contato com a chapa aquecedora. A temperatura é aferida dentro do porta-amostras (sob o substrato), por um multímetro.

trassônicos mais rebuscados [52]. Nosso sistema utiliza uma pistola pulverizadora (pintura) e compressor de uso odontológico. Para o substrato foi escolhida a lâmina de vidro, que é presa por dois parafusos para evitar sua locomoção com o jato do gás vindo de cima, além de proporcionarem o "degrau" necessário para a medida da espessura dos filmes através de perfilômetro. Como mostrado na Figura 6.1, o atomizador e a chapa de cerâmica estão presos dentro de uma gaiola de ferro, que mantém o spray e o substrato alinhados. O processo baseia-se em ciclos de pulverização, pois a temperatura do substrato cai devido ao fluxo de gás em temperatura ambiente durante a deposição, precisando de um mediador para ligar e desligar o fluxo da solução. O início de cada ciclo de pulverização é marcado pela temperatura T_{MAX} ($300^{\circ}C$), e finalizado ao decair até T_{MIN} ($230^{\circ}C$), limite da pirólise para o acetato de zinco, onde o fluxo é desligado até a chapa alcançar novamente T_{MAX} , iniciando um novo ciclo. Nesse trabalho, para o soluto e o gás de arraste foram usados água destilada e ar comprimido, respectivamente, por conseguirem fornecer os resultados esperados e serem de muito fácil obtenção, além de não serem tóxicos.

6.1.2 Preparo de Soluções

Como mencionado no Capítulo 4, um fator importante para o resultado final dos materiais crescidos por SP é a molaridade da solução precursora. Para a investigação dos possíveis efeitos que esse parâmetro de crescimento causa nas propriedades do ZnO dopado com Er , foram estabelecidas duas molaridades distintas: $M = 10^{-1}$ e $M = 10^{-3}$. A concentração escolhida para o érbio na matriz foi de 2% por ter sido a condição ótima encontrada para a emissão procurada (0.81eV) em um estudo de $ZnO:Er$ feito pela autora, no qual foi variada a concentração do dopante de 0,5% a 5%, em 7 valores diferentes [53]. Dessa maneira, duas amostras usando as diferentes molaridades de solução foram depositadas, sendo identificadas por $ZnO:Er_{2\%}$ ($M = 10^{-1}$) e $M-ZnO:Er_{2\%}$ ($M = 10^{-3}$). A escolha do prefixo "M" para a amostra que foi depositada usando uma solução precursora de menor molaridade é para diferenciá-la das demais amostras presentes no trabalho, que tiveram esse parâmetro fixo em $M = 10^{-1}$. Assim, a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ é a única que foi sintetizada através de uma solução precursora com molaridade distinta.

Para analisar a influência que a espessura dos filmes pode exercer nas emissões ópticas do érbio, mais três amostras de $ZnO:Er_{2\%}$ foram crescidas. Para isso, foi variado os ciclos usados na deposição de cada uma: 5 ciclos, amostra identificada por 5- $ZnO:Er_{2\%}$, 15 ciclos, amostra 15- $ZnO:Er_{2\%}$ e 30 ciclos, resultando na amostra 30- $ZnO:Er_{2\%}$. Nas demais amostras do trabalho, a quantidade de ciclos utilizada foi fixa em 15, na tentativa de igualar suas espessuras. Dessa maneira, os prefixos usados para identificação das amostras indicam qual parâmetro de crescimento foi alterado (com relação as demais) na sua sintetização.

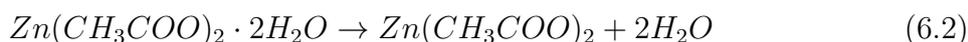
Além dos efeitos que diferentes molaridades de solução precursora e diferentes espessuras causam nas propriedades ópticas do Er , um estudo foi elaborado ao adicionar outro dopante na matriz ZnO (co-dopagem). Para isso, foram escolhidos mais dois elementos: um metal de transição (Mn) e outro terra-rara (Eu). Já foi verificada a luminescência do Er com a co-dopagem de Eu na matriz ZnO via método de precipitação químico, no qual a concentração usada foi mantida em 4% para o Eu e variada em 1% e 2% para o Er [54]. Visando também a luminescência desse elemento, agora empregando a técnica da SP, as concentrações escolhidas nesse trabalho para as co-dopagens foram então de 1%, 2% e 4% para o Eu . As mesmas concentrações foram usadas para o Mn , mantendo um padrão para permitir as comparações entre os dois co-dopantes. Duas amostras dopadas com Mn e Eu ($ZnO:Eu_{2\%}$ e $ZnO:Mn_{2\%}$) foram crescidas para serem usadas como referência.

Para o preparo das soluções, é necessário definir a molaridade (M) desejada e um volume (V) de solvente (água destilada) previamente. Dessa maneira, com o uso da Equação 6.1, é possível obter a massa de soluto que deve ser usada:

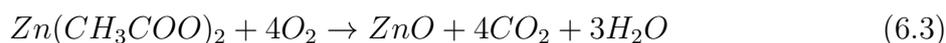
$$M = \frac{n^{\circ} \text{ de mols}}{V} = \frac{\text{massa}(g)}{MM \cdot V(l)} \quad (6.1)$$

Onde $MM = \text{massa molar} = \frac{\text{massa}}{n^{\circ} \text{ de mols}}$ e é encontrada através das fórmulas dos precursores utilizados: acetato de zinco di-hidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), acetato de manganês tetra-hidratado ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), acetato de európio hidratado ($Eu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) e cloreto de érbio hexa-hidratado ($Cl_3Er \cdot 6H_2O$). Dessa maneira, primeiramente são feitas as soluções utilizando os compostos químicos dados acima separadamente para, depois, serem misturados proporcionalmente de maneira a seguir à concentração escolhida. Para a maioria dos filmes depositados foi usado $V=30\text{ml}$, assim, no caso da amostra $ZnO:Er_{2\%}$, por exemplo, foram utilizados 26,4ml de solução com acetato de zinco mais 0,6ml de solução de cloreto de érbio. A exceção se deu para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ que, por sua solução precursora possuir molaridade muito menor, foi usada uma maior quantidade de solução ($V=1000\text{ml}$) na tentativa de aproximar sua espessura as demais. O uso de pipetas volumétricas com diferentes precisões foi empregado para uma medição e transferência mais rigorosa entre os volumes de cada solução. Depois do preparo, a solução resultante é agitada em temperatura ambiente por 30min e logo em seguida inserida na seringa para o início do processo de deposição.

Uma proposta para a reação química de acetato de zinco di-hidratado que ocorre com a pirólise na formação de ZnO é dada segundo o mecanismo apresentado na formação de NiO [55], devido a presença de oxigênio a altas temperaturas. A rota química (Equação 6.2) se inicia com a saída das duas moléculas de água da esfera de coordenação do íon metálico:



Após aquecimento, os íons orgânicos de acetato se transformam em dióxido de carbono e água, sendo eliminados do meio em forma gasosa, resultando no material depositado (Equação 6.3).



6.1.3 Filmes Crescidos

A Tabela 6.1 organiza todas os filmes crescidos, exibindo o respectivo código de controle usado no laboratório, a identificação da amostra, o tempo total de crescimento e a espessura do filme. Uma amostra de ZnO pura também foi crescida para referência.

Tabela 6.1: Código de controle usado no laboratório, Identificação das Amostras, Tempo total de crescimento e espessura (μm) das amostras

Código SP	Identificação da Amostra	Tempo de Crescimento	Espessura (μm)
SP220	ZnO	60min	42,97
SP244	$ZnO:Mn_{2\%}$	42min	8,15
SP245	$ZnO:Eu_{2\%}$	60	7,84
SP246	$ZnO:Er_{2\%}$	60min	14,04
SP219	$M-ZnO:Er_{2\%}$	20h	7,03
SP209	$5-ZnO:Er_{2\%}$	30min	5,69
SP208	$15-ZnO:Er_{2\%}$	60min	33,66
SP210	$30-ZnO:Er_{2\%}$	2h10min	47,07
SP240	$ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$	35min	11,93
SP241	$ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$	50min	24,97
SP242	$ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$	42min	13,66
SP237	$ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$	40min	2,86
SP238	$ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$	45min	8,09
SP239	$ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$	50min	17,81

As espessuras dos filmes foram medidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física Gleb Wataghin, da UNICAMP, utilizando um perfilômetro Veeco Dektak 150.

A Figura 6.2 exibe as fotografias das amostras crescidas. Da esquerda para direita, em a), temos os filmes ZnO puro e $M-ZnO:Er_{2\%}$. Em b), temos $ZnO:Er_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$ e $ZnO:Mn_{2\%}$ e, em c), as co-dopagens: $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$ e $ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$.

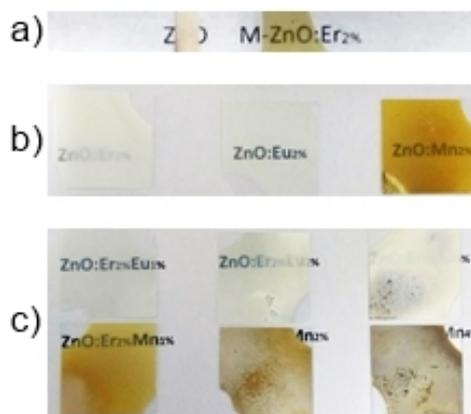


Figura 6.2: Filmes finos crescidos por Spray-Pirólise em vidro.

As amostras que contém *Mn* possuem uma cor amarelada que se intensifica a medida que a concentração do dopante aumenta, enquanto que as amostras dopadas com terras raras não apresentam coloração, mas também ficam mais opacas a medida que sua concentração aumenta. Além da maior opacidade com a concentração do dopante, observa-se que a amostra $ZnO:Er_{2\%}$ apresenta uma menor transparência que a de $M-ZnO:Er_{2\%}$.

Para melhor compreensão desse efeito, um estudo sobre a influência da molaridade da solução inicial na transparência ou opacidade dos filmes foi elaborado, uma vez que a obtenção de filmes transparentes de $ZnO:Er$ é uma característica atrativa ao considerar aplicações em óptica. Como a transparência do material é influenciada pela espessura do filme, realizamos uma comparação entre amostras de $5-ZnO:Er_{2\%}$, $15-ZnO:Er_{2\%}$ e $30-ZnO:Er_{2\%}$ e a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$. Os resultados são exibidos na Figura 6.3.

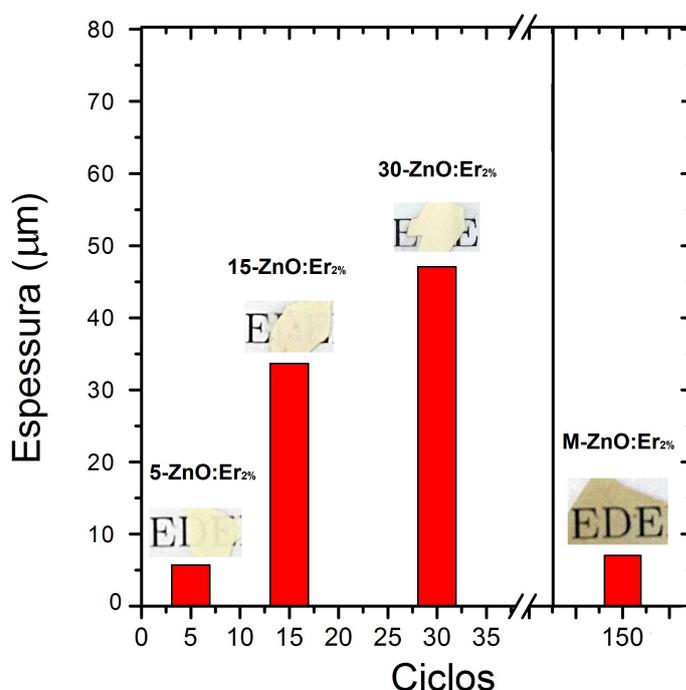


Figura 6.3: Gráfico da relação de amostras de $ZnO:Er$ crescidas com diferentes ciclos de deposição em função da espessura obtida. A variação de espessura/ciclos interfere pouco na transparência dos filmes, sendo esta maior dependente da molaridade empregada na solução precursora.

Comparando as imagens dos filmes $5-ZnO:Er_{2\%}$, $15-ZnO:Er_{2\%}$ e $30-ZnO:Er_{2\%}$, que possuem espessuras diferentes e foram crescidas usando soluções de mesma molaridade, notam-se apenas pequenas mudanças com relação a sua opacidade. Porém, a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ (crescida com uma solução de molaridade menor), mostra-se bem mais transparente que as demais. Assim, concluímos que a opacidade dos filmes depende fortemente

da molaridade da solução precursora empregada, o que abre a vantagem de conseguirmos sintetizar filmes com espessuras maiores mantendo a transparência do material.

6.2 Análises Estruturais e Morfológicas

De posse dos filmes crescidos, foram realizadas análises de caráter estrutural e morfológico para verificar a qualidade cristalina obtida com a técnica de Spray-Pirólise. Para isso, foram utilizadas as técnicas de DRX e MEV nas amostras de *ZnO* puro e nas amostras dopadas: *ZnO:Mn*_{2%}, *ZnO:Eu*_{2%}, *ZnO:Er*_{2%} e *M-ZnO:Er*_{2%}.

As medidas de DRX foram feitas com o difratômetro de raios-X Bruker (modelo D8 Advance ECO), um sistema do tipo $\theta-2\theta$ configurado na geometria de Bragg-Brentano. A fonte de raios-X é um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54Å(Cu-K α 1). Para o MEV, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura FEG (Field Emission Gun) marca FEI Magellan 400 L. Ambas as medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

6.2.1 DRX

Os difratogramas de raios-X para as amostras dopadas e a amostra de *ZnO* são mostrados na Figura 6.4. Com esses dados podemos obter informações como a fase do material, sua cristalinidade e a direção preferencial de crescimento, podendo assim, observar os resultados da técnica de síntese empregada de maneira analítica. Os índices de Miller indicam a direção cristalina em que ocorreu a difração, portanto, as direções de crescimento do material, de natureza policristalina.

Os picos de difração das amostras dopadas e do *ZnO* puro exibidos correspondem a estruturas cristalinas hexagonais wurtzita (ICSD código de referência: 005-5014), corroborando os resultados para esse material quando sintetizado a essas condições de temperatura e pressão e conforme esperado por ser a mais estável do *ZnO*.

A Figura 6.5 apresenta os difratogramas das amostras de *ZnO:Mn*_{2%}, *ZnO:Eu*_{2%} e *ZnO:Er*_{2%} com os respectivos padrões de referência para os óxidos dos dopantes, em sua estrutura mais estável. Essa comparação é importante pois mostra, no limite de precisão do equipamento, se a entrada dos dopantes na rede de *ZnO* altera sua estrutura cristalina. Caso isso aconteça, notamos a presença de picos relacionados a estrutura de óxidos do

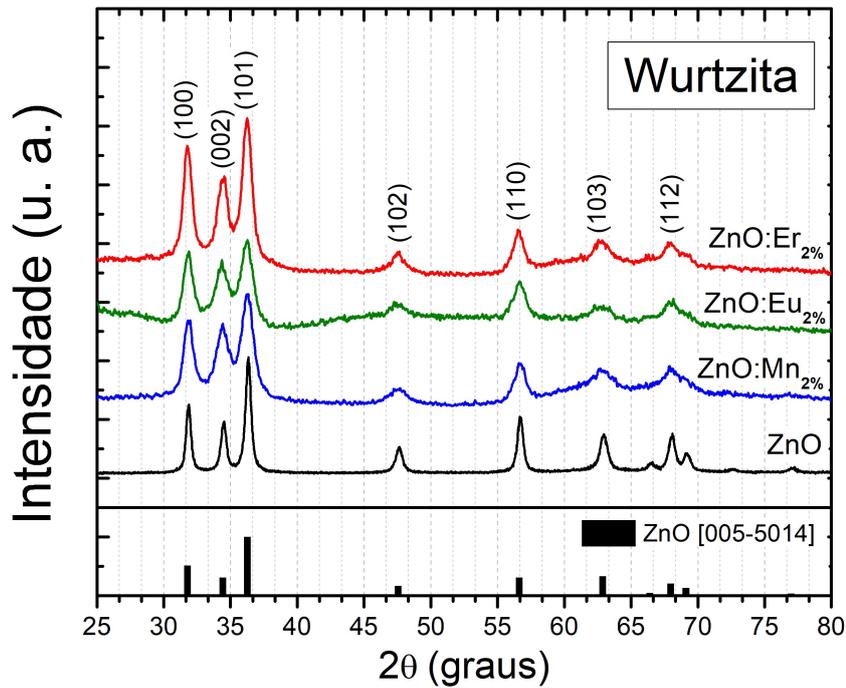


Figura 6.4: Difratoograma das amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e o padrão de difração para o ZnO [ICSD 005-5014]. Todas as amostras se encontram na mesma fase wurtzita do difratoograma padrão, uma vez que todos os picos experimentais presentes estão relacionados a este.

dopante, ou seja, fases secundárias no material.

Dentre os vários estados de oxidação do Mn , três são mais comuns (Mn^{+2} , Mn^{+3} e Mn^{+4}) [56] de serem encontrados na natureza, o que faz do óxido de Mn um material com estruturas complexas uma vez que pode se cristalizar em MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 e MnO_2 . De acordo com estudos anteriores [57] feitos pela autora, o óxido de Mn crescido nas mesmas condições que os filmes aqui analisados tem fórmula Mn_3O_4 e Mn_2O_3 (esse último obtido com tratamento térmico).

O íon de Eu , por sua vez, possui os estados Eu^{+2} ou Eu^{+3} , com óxidos podendo ser encontrados na forma EuO , Eu_2O_3 e Eu_3O_4 [58], sendo os mais estáveis na natureza Eu_2O_3 e Eu_3O_4 . Como a maioria dos terras-raras, o íon de Er possui espécie iônica trivalente Er^{+3} , e sua estrutura mais estável oxida em Er_2O_3 [25].

Dessa maneira, não foram identificadas a presença de fases secundárias nas amostras, o que indica uma boa diluição dos dopantes na matriz, ou seja, as condições usadas não ultrapassaram o limite de solubilidade do sistema (dentro do limite de detecção).

A Figura 6.6 exhibe o difratoograma para o filme de $M-ZnO:Er_{2\%}$. Essa amostra também possui estrutura hexagonal wurtzita (ICSD 005-5014) mas, como observação imediata, nota-se uma direção preferencial de crescimento em (002). O difratoograma

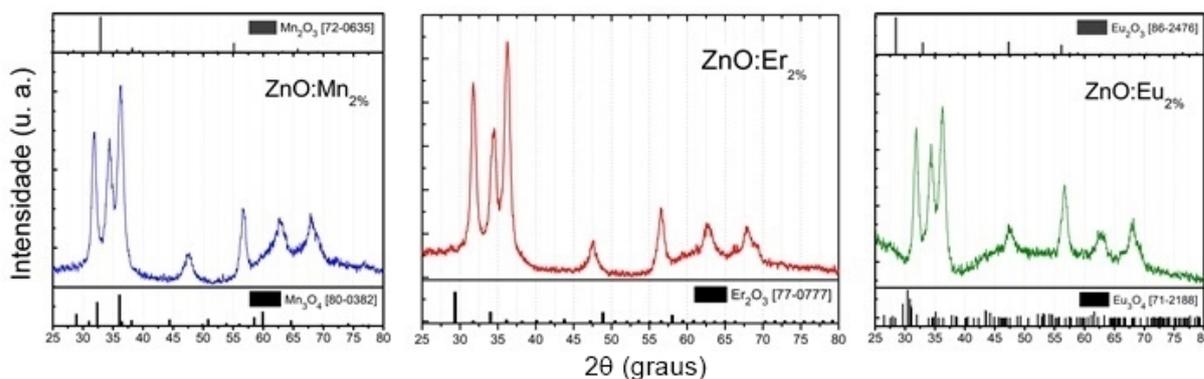


Figura 6.5: Da esquerda para direita: difratogramas do $ZnO:Mn_{2\%}$ com os padrões de difração do Mn_3O_4 [JCPDS 80-0382] e Mn_2O_3 [JCPDS 72-0635], do $ZnO:Er_{2\%}$ com o padrão de difração Er_2O_3 [JCPDS 77-0777] e do $ZnO:Eu_{2\%}$ com os padrões de difração Eu_3O_4 [JCPDS 71-2188] e Eu_2O_3 [JCPDS 86-2476].

padrão do Er_2O_3 [JCPDS 77-0777] também é mostrado, não havendo presença de fases secundárias.

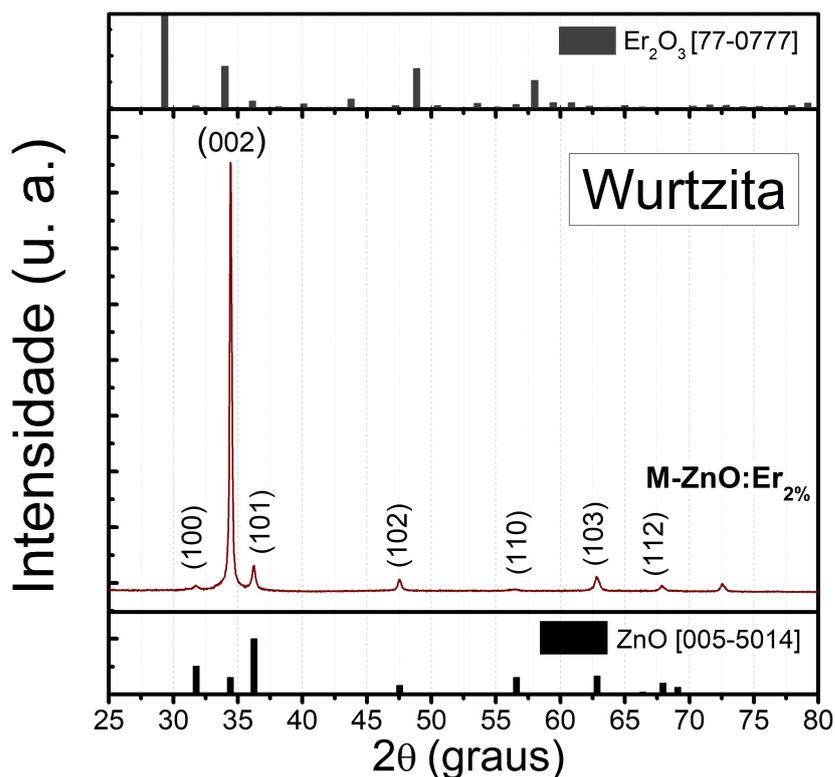


Figura 6.6: Difratograma da amostra de $M-ZnO:Er_{2\%}$, padrão de difração para o ZnO [ICSD 005-5014] e para o Er_2O_3 [JCPDS 77-0777]. O material está na fase wurtzita sem a presença de fases secundárias.

O aumento da direção preferencial nessa amostra em comparação as demais é um resultado interessante e que nos dá importantes informações adicionais a respeito da técnica de Spray-Pirólise, dado que essa resposta foi obtida quando empregada uma baixa

molaridade na solução precursora. Pode-se dizer que as diferentes molaridades usadas na solução de cada filme afetaram a microestrutura dos filmes sem chegar a modificar a fase cristalina.

Um fator interessante é a verificação do ordenamento cristalino através de uma direção preferencial. A existência dessa direção mostra que a estrutura cristalina está organizada na mesma orientação, não cristalizando em outras direções com relação ao eixo normal do substrato. Uma análise quantitativa foi feita nas amostras através do Fator de Textura (T_c), que nos fornece a orientação cristalina preferencial do material usando os picos mais intensos do difratograma:

$$T_{c(hkl)} = N \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}} \quad (6.4)$$

Onde I_{hkl} é a intensidade do pico (hkl), $I_{0(hkl)}$ é a intensidade do pico (hkl) referência (obtido para o pó), e N é o número de picos considerados, no caso, $N = 3$ (picos (100), (002) e (101)). O material terá uma direção preferencial caso $T_c > 1$. A intensidade foi encontrada através de um ajuste gaussiano nesses três picos de difração.

A Figura 6.7 mostra os valores de T_c para as amostras dopadas e ZnO puro. Como esperado, a amostra de $M-ZnO:Er_{2\%}$ apresentou a maior diferença entre os três picos analisados, com a direção (002) predominante ($\approx 2x$ maior). Com relação as demais amostras, a direção ao longo do eixo-c também foi a maior, com $T_c > 1$ para todos os casos, mesmo com a diferença de valores entre os picos sendo menor.

A direção preferencial (002) para o ZnO na fase wurtzita também foi encontrada em trabalhos do grupo [59, 60, 61] que usaram o mesmo sistema de SP em condições de baixa molaridade, mostrando que esse sistema está padronizado.

Outra maneira de avaliar a qualidade cristalina do filme é através do cálculo do tamanho médio de cristalito (D). Essa medida fornece o tamanho da porção do material que é formado por células unitárias com mesma orientação cristalográfica, ou seja, o quão longa é a periodicidade da estrutura. Então, quanto maior for D , maior será a coerência/organização da amostra crescida. Seu cálculo é feito usando a Equação de Scherrer (6.5):

$$D = \frac{0.94\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (6.5)$$

Onde $\lambda = 1.54\text{\AA}$, $FWHM$ (rad) é a largura a meia altura do pico analisado e θ (rad)

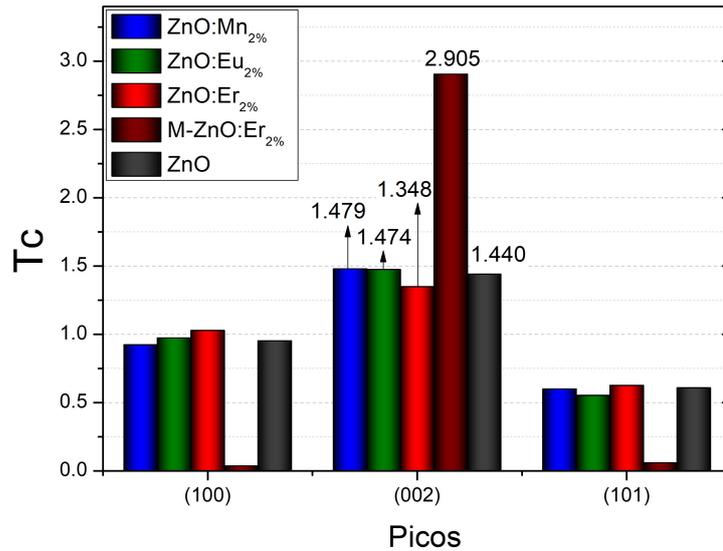


Figura 6.7: T_c para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ para cada pico considerado no difratograma. A direção (002) é preferencial de crescimento em todas as amostras analisadas.

é a posição de centro do pico. Para melhor aproximação do valor D real, geralmente é usado para os cálculos a direção preferencial do material (pico (002)). Os valores encontrados para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ são mostrados na Tabela 6.2 e o seu comportamento melhor visualizado na Figura 6.8.

Tabela 6.2: Posição e largura de linha ($^\circ$) para a direção (002) e os valores correspondentes do tamanho de cristalito (nm) e eixo- c (Å) para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$

Amostra	$2\theta(^\circ)$	$FWHM(^\circ)$	Cristalito (nm)	$c(\text{Å})$
ZnO	34.495	0.506	16.58	5.220
$ZnO:Mn_{2\%}$	34.415	1.177	7.11	5.232
$ZnO:Eu_{2\%}$	34.366	1.154	7.25	5.240
$ZnO:Er_{2\%}$	34.450	1.060	7.88	5.226
$M-ZnO:Er_{2\%}$	34.450	0.200	41.67	5.226

A Figura 6.8 e a Tabela 6.2 mostram que o tamanho médio de cristalito para as amostras dopadas foi o mesmo, na média de $7,5nm$, que está abaixo do valor para amostra de ZnO pura ($16,58nm$). Para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$, no entanto, temos um aumento em mais de 5x comparado às outras amostras dopadas, atingindo $41,67nm$ e superando o tamanho do cristalito para a amostra pura. Esse valor também é encontrado na literatura [16], no qual uma amostra de $ZnO:Er$ crescido por SP apresentou $D \approx 41nm$ para a mesma concentração de dopante.

Podemos concluir, portanto, que a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ possui qualidade cristalina superior as demais. Essa constatação mostra que o uso de uma molaridade maior

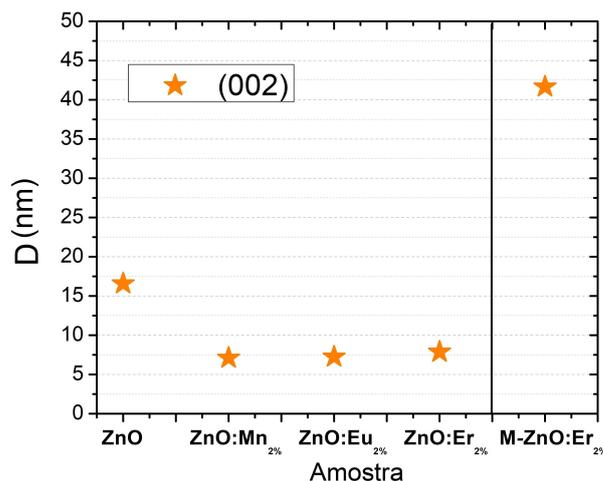


Figura 6.8: Tamanho do cristalito para as amostras de ZnO , $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ para a direção preferencial (002). A amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ apresenta um D aproximadamente 5x maior do que as demais amostras dopadas.

para solução precursora causou uma deterioração da cristalinidade, com átomos ocupando posições na rede de maneira mais desorganizada. O mesmo comportamento foi observado em estudos com ZnO puro utilizando o mesmo sistema de crescimento [59], sendo sugerido que as soluções precursoras com maior molaridade minimizam o espaço disponível para o rearranjo dos átomos, criando mais defeitos. Portanto, em soluções de baixa molaridade como na amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$, há maior probabilidade dos íons de Zn^{+2} encontrarem um mínimo de energia ao ligar-se a íons de O^{-2} , favorecendo uma ordem cristalina de maior alcance quando comparadas às soluções em que o número de moléculas é grande o suficiente para que o processo de cristalização se encerre antes de encontrar um mínimo de energia.

Pela Tabela 6.2, comparando a posição dos picos entre as amostras ZnO e $ZnO:Mn_{2\%}$, temos que a última sofreu um pequeno desvio para menores ângulos (de $34,495^\circ$ para $34,415^\circ$). Temos ainda que, a amostra $ZnO:Eu_{2\%}$ também apresentou esse desvio em relação ao ZnO , que foi ainda maior (de $34,495^\circ$ para $34,366^\circ$). Tal diferença pode ser explicada através dos raios iônicos de cada elemento: Zn^{+2} (0.74 \AA), Mn^{+2} (0.83 \AA), Er^{+3} (0.89 \AA), e, com maiores raios, o Eu^{+3} (0.95 \AA) e Eu^{+3} (1.17 \AA) [62, 63]. Assim, como o íon do Eu possui maior raio, é natural que ocasione um aumento no parâmetro de rede c ($5,240 \text{ \AA}$ para o Eu em comparação com $5,232 \text{ \AA}$ do Mn), deslocando o pico para valores de ângulo menores que o do Mn . Esses valores poderiam ser um indício de que os dopantes realmente estão inseridos dentro da rede, porém, esses deslocamentos são muito pequenos, o que pode estar relacionado a baixa concentração de dopantes que foi usada

e/ou tendo em conta as incertezas da técnica. Dessa maneira, tais valores não podem apoiar evidências de modificações estruturais locais do ponto de vista quantitativo.

6.2.2 MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi usada neste trabalho para dar suporte às análises empreendidas aos filmes crescidos pela SP, complementando o resultado da DRX sob a perspectiva morfológica. Essa técnica é necessária para avaliar características como rugosidade, homogeneidade e demais diferenças entre as superfícies dos materiais crescidos. Todas as imagens obtidas usando a técnica MEV foram feitas no modo *SEI* e mostram as mesmas regiões da amostra em estudo utilizando cinco ampliações diferentes: 1.000x, 10.000x, 20.000x, 50.000x e 100.000x, permitindo a exploração de superfícies com resolução microscópica.

A Figura 6.9 mostra a superfície dos filmes para *ZnO* puro, *ZnO:Mn*_{2%}, *ZnO:Eu*_{2%}, *ZnO:Er*_{2%} e *M-ZnO:Er*_{2%} na ampliação de 1.000x –a menor usada–, e que revela, portanto, a maior parcela do filme (escala 100 μ m).

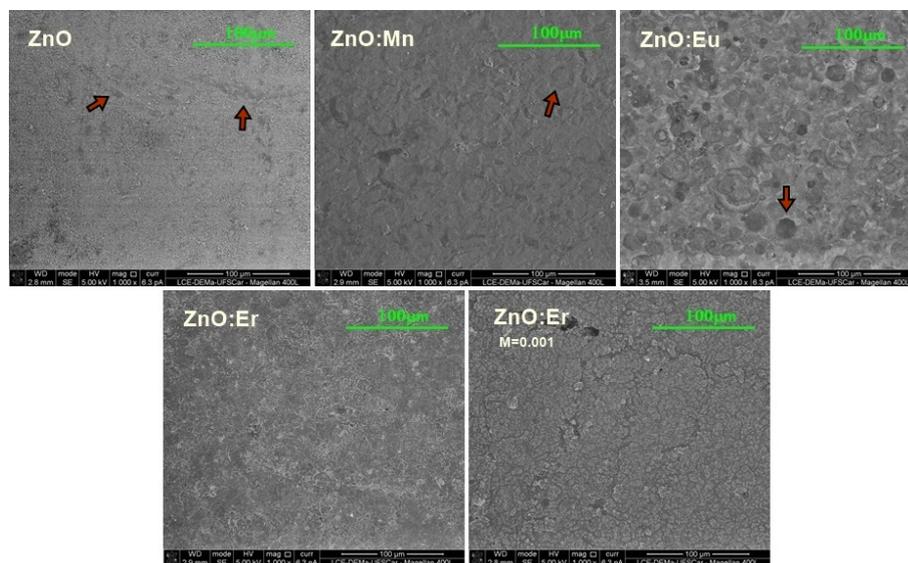


Figura 6.9: Imagens MEV das amostras de *ZnO* puro, *ZnO:Mn*_{2%}, *ZnO:Eu*_{2%}, *ZnO:Er*_{2%} e *M-ZnO:Er*_{2%}. Todas as imagens contém a mesma ampliação (1.000x) para comparação entre a superfície dos filmes.

Pelas imagens, verifica-se que a morfologia para cada um dos filmes é uniforme em uma área de $\approx 300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ e a superfície do filme de *ZnO* puro é a mais homogênea. Nesse caso, a uniformidade é quebrada somente pela presença (ainda que não acentuada), de ”traços” passando pelo material que foram identificados como consequentes do manuseio

do filme durante as medidas experimentais. A amostra contendo *Eu*, por sua vez, é a que apresenta superfície mais multiforme, na qual a forma das gotas iniciais da solução ainda estão aparentes mesmo depois da sua total secagem. Também é possível ver os vestígios da forma de algumas gotas na amostra de $ZnO:Mn_{2\%}$. As setas são usadas para evidenciar as características citadas em cada superfície.

Analisando, agora, cada material mais detalhadamente, a Figura 6.10 mostra o filme de *ZnO* para as ampliações maiores: 10.000x, 20.000x, 50.000x e 100.000x, com escalas de $10\mu m$, $5\mu m$, $2\mu m$ e $1\mu m$, respectivamente .

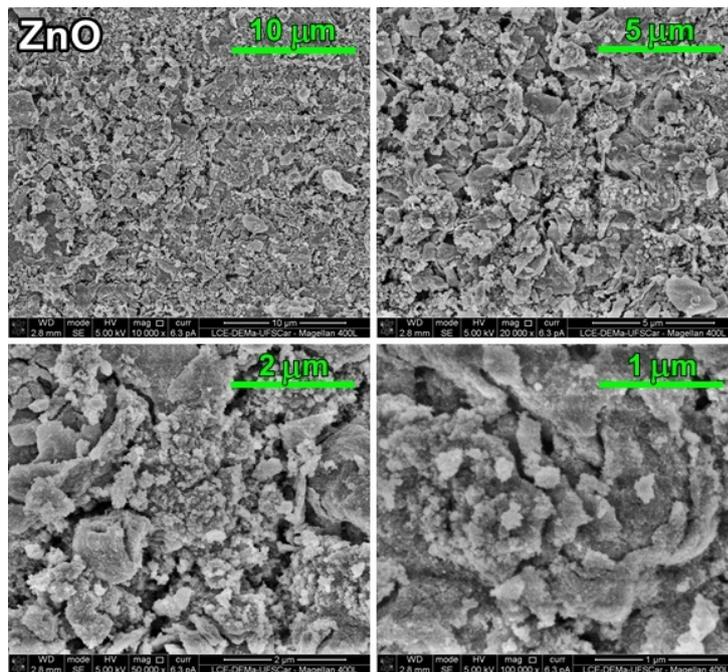


Figura 6.10: Imagens MEV da amostra de *ZnO* puro com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).

Pelas imagens, temos uma superfície bastante porosa que pode indicar que as gotas atingem o substrato principalmente na forma de precipitado, que possui uma concentração alta de solvente. Esse efeito corrobora o observado durante o crescimento das amostras, onde a temperatura necessária para pirólise do óxido não foi suficiente para tornar a solução vapor antes de atingir o substrato. Assim, acreditamos que a temperatura usada na pirólise esteja entre os limites (A) e (B) da Figura 4.1. Essa explicação foi generalizada para a maioria das deposições feitas por SP em um trabalho sobre os efeitos dos parâmetros de crescimento, principalmente da temperatura, na qualidade dos filmes [46]. É concluído que raramente é possível obter a vaporização da solução antes do contato com o substrato, pois a temperatura utilizada para a pirólise dos materiais (em sua maioria) será mais baixa que a exigida para que essa vaporização ocorra. Em vista disso, geralmente os

filmes crescidos por SP apresentam irregularidades superficiais.

A Figura 6.11 exibe as mesmas ampliações para o filme de $ZnO:Mn_{2\%}$, com suas respectivas escalas.

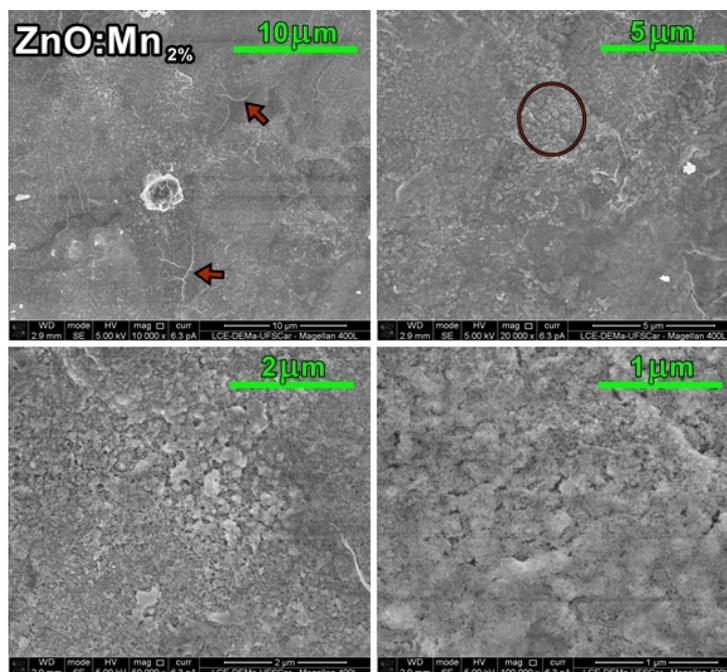


Figura 6.11: Imagens MEV da amostra de $ZnO:Mn_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).

Ao contrário do material sem dopagens, a superfície do filme não apresenta tantos poros, porém, é possível ver algumas trincas (setas) e algumas regiões com certas irregularidades. Foi escolhida uma dessas regiões (círculo) para ampliação, onde é concluído referir-se a partes mais porosas do ZnO (mesmo que não tão fortes como no material puro). As trincas surgem quando as gotas da solução precursora atingem o substrato na forma líquida (Figura 4.1 (A)), mostrando que a temperatura média usada nessa amostra pode ter sido um pouco menor da utilizada na amostra pura.

As imagens para o $ZnO:Eu_{2\%}$ são apresentadas na Figura 6.12. Com as ampliações maiores, é possível ver as gotas iniciais que atingem o substrato distintamente, revelando variados diâmetros no intervalo aproximado entre $3\mu m$ e $15\mu m$. Também é identificada algumas trincas e fissuras nessas ampliações. Nas escalas de $2\mu m$ e $1\mu m$, partículas de aproximadamente $200nm$ são distinguidas, provavelmente devidas ao dopante Eu , uma vez que não são mais identificadas em nenhum outro filme. A disposição dessas partículas varia na superfície do filme, estando presente de maneira mais concentrada na região externa as gotas formadas ao caírem no substrato. A Figura 6.13 mostra a região em que uma gota caiu, com ampliação de 50.000x. Nessa imagem é possível visualizar a borda

da gota por causa da presença dessas partículas, como indicado pelas setas.

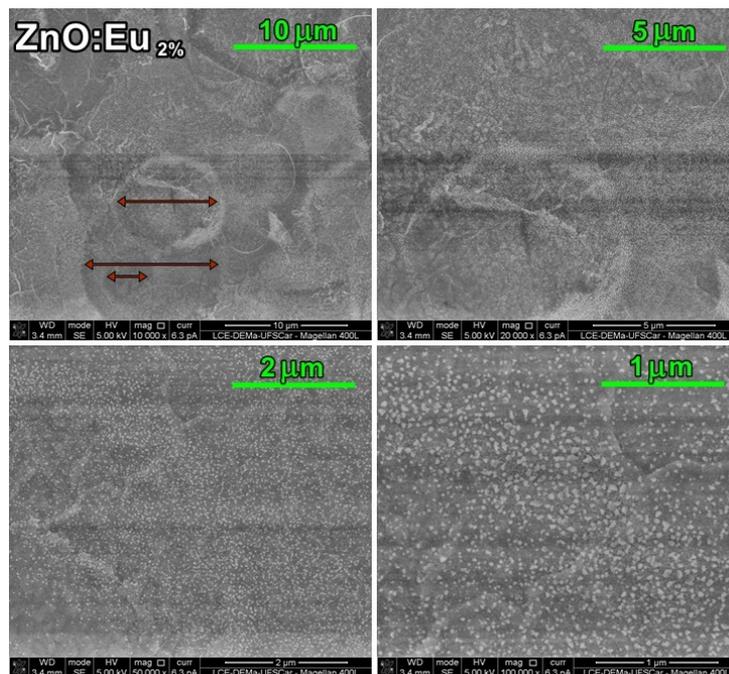


Figura 6.12: Imagens MEV da amostra de $ZnO:Eu_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).

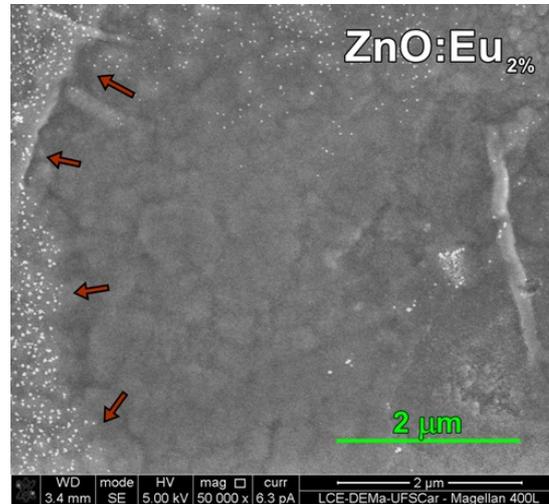


Figura 6.13: Imagem MEV do $ZnO:Eu_{2\%}$ com ampliação de 50.000x ($2\mu m$), onde é possível ver uma parte da gota que caiu sobre o substrato graças a presença de partículas em sua borda.

Por possuir uma superfície bastante heterogênea, também foram feitas medidas em outro local da amostra, mostrado na Figura 6.14. A área circulada indica uma região mais porosa, na qual foi feita as ampliações.

Para o filme de $ZnO:Er_{2\%}$, temos a Figura 6.15 com as imagens usando as resoluções mencionadas. A superfície desse filme apresentou as mesmas características que as demais

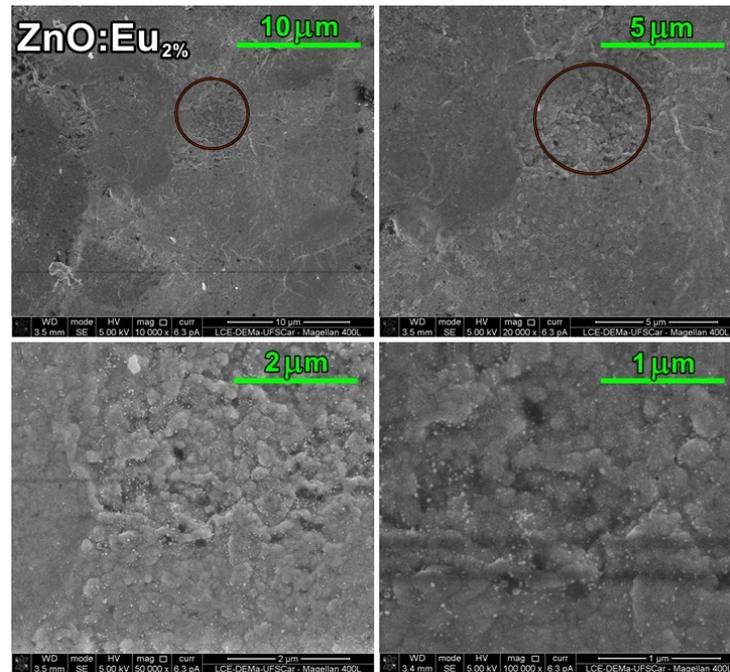


Figura 6.14: Imagens MEV da amostra de $ZnO:Eu_{2\%}$ em regiões porosas, com ampliações de 10.000x ($10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).

amostras dopadas, com alguma trincas e regiões pontuais de maior porosidade. Nessas regiões, porém, os poros se parecem mais com os encontrados na amostra pura, mesmo que não se estendendo por toda superfície, como no filme de ZnO .

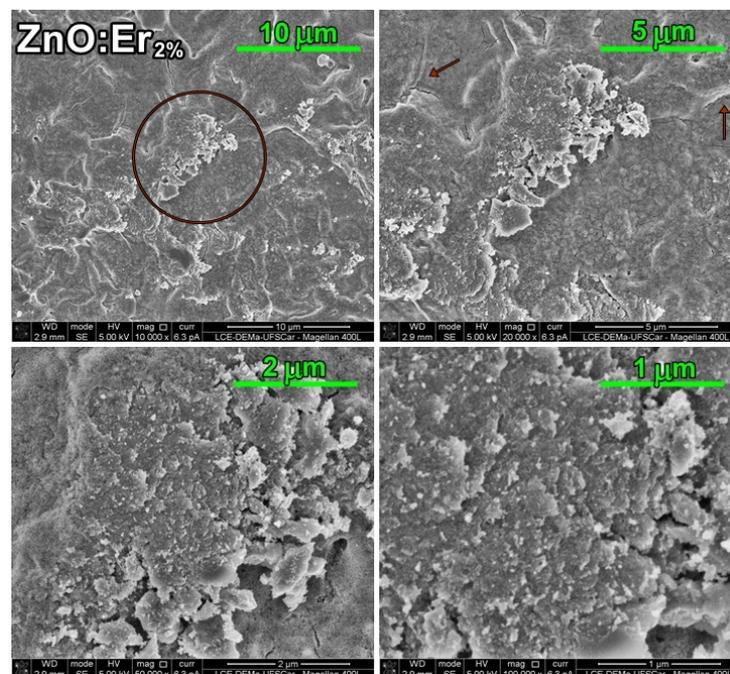


Figura 6.15: Imagens MEV da amostra de $ZnO:Er_{2\%}$ com ampliações de 10.000x (escala $10\mu m$), 20.000x ($5\mu m$), 50.000x ($2\mu m$) e 100.000x ($1\mu m$).

A Figura 6.16 apresenta as imagens MEV para o filme de $M-ZnO:Er_{2\%}$. Essa amostra

não possui nenhuma trinca ou porosidade pontual como nas amostras crescidas usando solução de molaridade maior, apresentando a mesma morfologia em toda superfície. O padrão exibido pode ser associado com buracos presentes em cada camada depositada, dado que alguns parecem estar mais superficiais e outros mais profundos.

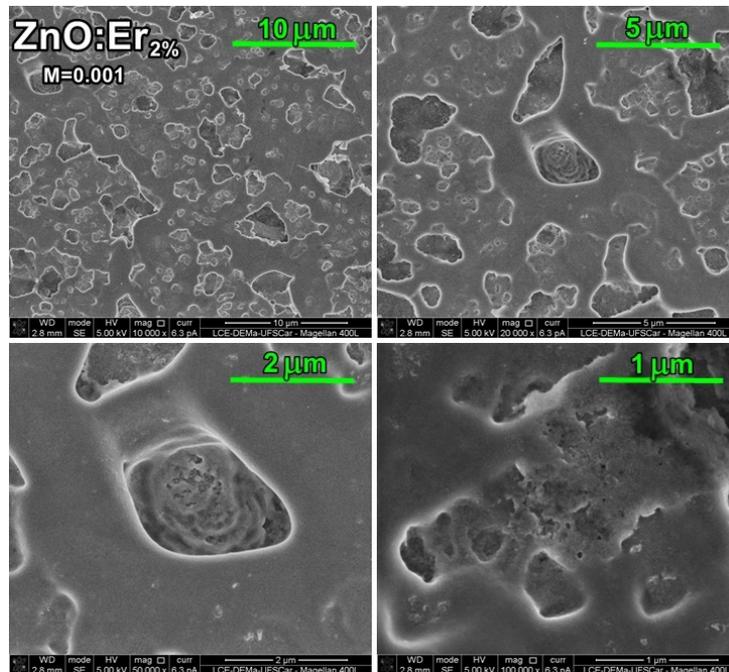


Figura 6.16: Imagens MEV da amostra de $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ com ampliações de 10.000x ($10\mu\text{m}$), 20.000x ($5\mu\text{m}$), 50.000x ($2\mu\text{m}$) e 100.000x ($1\mu\text{m}$).

As irregularidades encontradas nesse filme podem ser justificadas pela sua longa exposição ($\approx 20\text{h}$) a variações de temperatura durante seu crescimento, já que nesse caso foram utilizados ≈ 150 ciclos de deposição (enquanto que, nos demais filmes, foram usados 15 ciclos). No interior de alguns buracos foi possível identificar a presença de regiões pouco porosas, como mostra as imagens com resolução de $2\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$, porém essa condição não foi comum.

Capítulo 7

Propriedades Ópticas

A investigação óptica dos filmes foi realizada pelas técnicas de Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Espectroscopia de Absorção. A primeira seção apresenta uma análise das absorções e emissões do Er^{+3} nas amostras de ZnO dopados somente com érbio. Depois, as análises são repetidas considerando a co-dopagem com Eu e Mn para a verificação de possíveis mudanças nessas características do íon. Por fim, é exibida uma breve investigação da emissão do Eu no visível.

Os dados de PL no infravermelho ($T = 10K$) foram obtidos com o espectrômetro *Triax 320* (Horiba) usando um detector de germânio (Ge), medidos no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. Para as medidas de Absorbância óptica ($T = 300K$), foi utilizado o espectrofotômetro *Cary 5000 UV-VIS-NIR* (Agilent Technologies), sendo realizadas no Departamento de Física da UFSCar.

7.1 A dopagem com Er

7.1.1 PL

As medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência forneceram as emissões ópticas para o íon Er^{+3} na região do infravermelho.

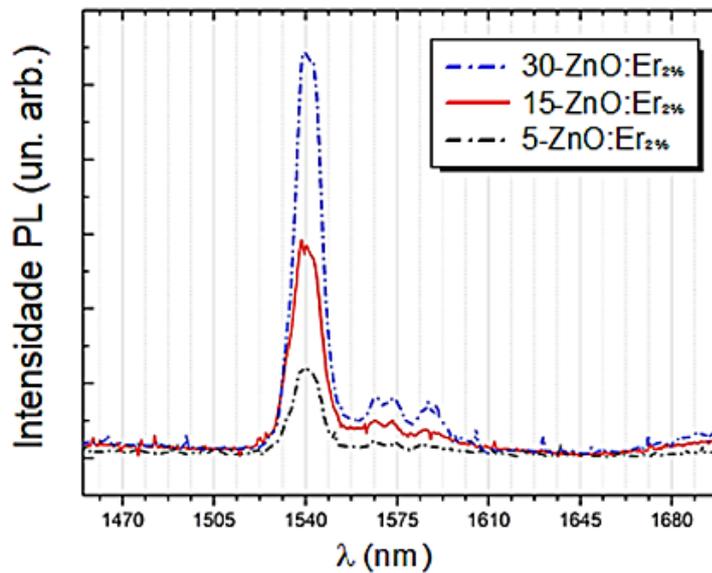
A linha do laser utilizada para excitação foi a 442nm (HeCd), que é ressonante com o nível de energia $F_{5/2}$ do érbio.

Primeiramente foi realizada a investigação dos espectros PL das amostras crescidas em diferentes ciclos de deposição, possuindo, assim, valores com uma maior diferença de espessura (Tabela 7.1).

Tabela 7.1: Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.

Código SP	Identificação da Amostra	Espessura (μm)
SP209	5-ZnO:Er _{2%}	5,69
SP208	15-ZnO:Er _{2%}	33,66
SP210	30-ZnO:Er _{2%}	47,07

A Figura 7.1 exibe os picos encontrados usando a abertura da fenda do espectrômetro em $1000\mu\text{m}$. Nota-se que o padrão do espectro é semelhante para as três amostras, com um pico de maior intensidade centrado em 1540nm e outros três picos menos intensos em 1567nm , 1573nm e 1587nm .

Figura 7.1: PL das amostras de 5-ZnO:Er_{2%}, 15-ZnO:Er_{2%} e 30-ZnO:Er_{2%}.

O pico em 1540nm se deve a emissão do Er^{3+} quando o elétron faz transição radiativa entre o primeiro estado excitado ($I_{13/2}$) e o nível fundamental ($I_{15/2}$), emitindo um fóton de $\approx 0,81\text{eV}$ [10, 29, 64]. Os outros três picos estão localizados em uma região de menores energias, com emissões relacionadas a transições entre estados excitados. A emissão em $0,781\text{eV}$ geralmente é associada a transição $S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$ [26, 65].

A diferença entre os espectros de cada amostra está na intensidade do sinal coletado, que aumenta à medida que a espessura dos filmes aumenta. Como a concentração de Er é igual nos três casos, esse resultado pode estar relacionado a uma maior difusão do laser com a espessura. Com uma maior difusão assume-se que o laser alcança uma área maior de material, conseguindo excitar mais íons de érbio e, conseqüentemente, levando ao aumento do número de fótons emitidos.

A Figura 7.2 representa o diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} , com as emissões

encontradas indicadas pelas setas em preto, assim como a absorção do laser indicada pela seta em azul.

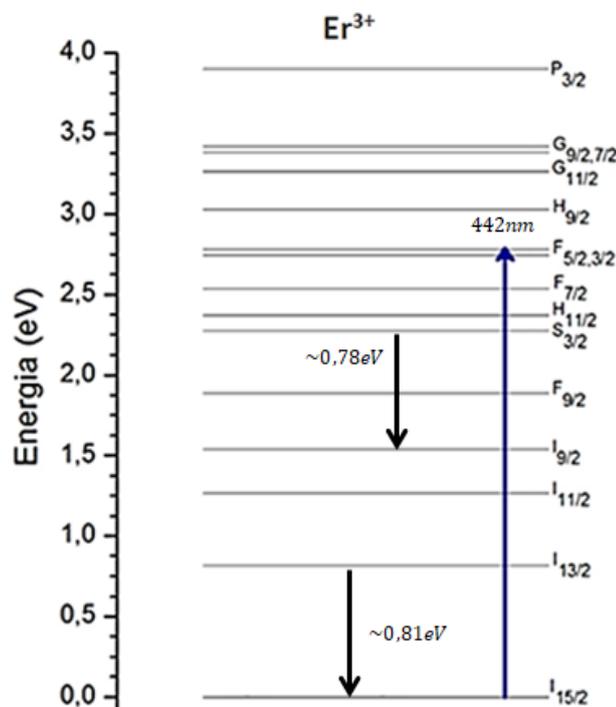


Figura 7.2: Diagrama de energias do Er^{+3} com as emissões encontradas nas amostras crescidas com diferentes ciclos de deposição.

Para a investigação das emissões do érbio em função da molaridade empregada na solução precursora, serão analisadas as amostras $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$ (Tabela 7.2). Lembrando que, para a primeira, foi usada a molaridade padrão $M = 10^{-1}$ e, para a segunda, $M = 10^{-3}$.

Tabela 7.2: Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.

Código SP	Identificação da Amostra	Espessura (μm)
SP246	$ZnO:Er_{2\%}$	14,4
SP219	$M-ZnO:Er_{2\%}$	7,03

A Figura 7.3 exibe os espectros de PL das duas amostras para diferentes aberturas de fenda: $1000\mu\text{m}$ (linha tracejada) e $500\mu\text{m}$ (linha preenchida). Comparando o espectro PL com a fenda em $1000\mu\text{m}$ do $ZnO:Er_{2\%}$ (em vermelho) com os da Figura 7.1, temos as mesmas emissões presentes. Nesse caso, é válido notar que a molaridade usada nas soluções para o crescimento dessas amostras foi o mesmo.

Ainda para essa amostra é interessante notar que, quando a abertura da fenda é reduzida para $500\mu\text{m}$, maior é a resolução dos picos. Esse ganho acontece pois ao diminuir

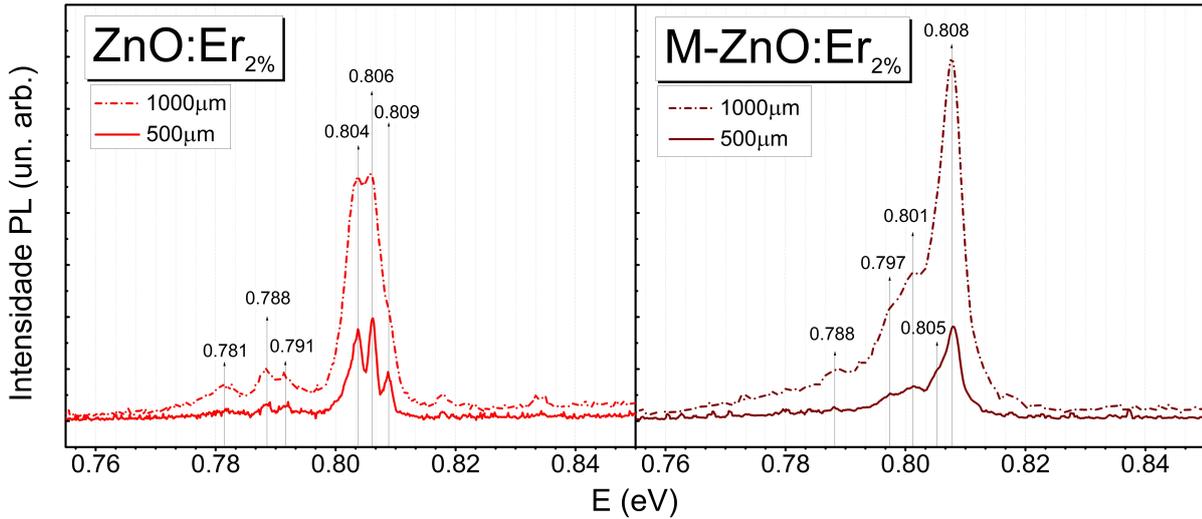


Figura 7.3: PL das amostras de $ZnO:Er_{2\%}$ (à esquerda) e $M-ZnO:Er_{2\%}$ (à direita) com fenda aberta em $1000\mu m$ (linha tracejada) e $500\mu m$ (linha preenchida).

a abertura da fenda, também diminuimos a diferença entre essa e o comprimento de onda do sinal, ou seja, aumentamos a difração da luz. Porém, menor é a coleta do sinal vindo da amostra e, conseqüentemente, perde-se a intensidade dos picos, como observado.

Pelo espectro dessa amostra é possível definir duas regiões: a primeira, com picos mais intensos em $0,804eV$, $0,806eV$ e $0,809eV$ e, a segunda, com picos em $0,781eV$, $0,788eV$ e $0,791eV$. Os três picos encontrados para a primeira região são centrados em $0,805eV$ e apresentam largura de aproximadamente $0,012eV$, sendo originados de emissões entre níveis stark da transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$. Emissões entre níveis stark do Er^{3+} também foram reportados em um estudo usando como matriz um composto de $ZnO-SiO_2$ dopado com $3\%Er^{3+}$, no qual picos na região em torno de $0,81eV$ com a mesma largura foram atribuídos a emissões devido a quebra dos níveis $I_{13/2}$ e $I_{15/2}$ pelo Efeito Stark [65]. Emissões entre níveis stark relacionadas a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ podem ser encontradas na literatura [29, 64, 65, 12, 66] para diferentes matrizes e diferentes condições de síntese de amostras. As pequenas divergências entre os valores é devida às diferentes forças do campo cristalino dos ligantes em torno dos íons Er^{3+} [67].

Dessa maneira, as emissões do Er^{3+} encontradas para a amostra $ZnO:Er_{2\%}$ são representadas na Figura 7.4 pelas setas em vermelho, com a absorção do laser evidenciada pela seta em azul.

Para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ (em vinho), é destacado um pico intenso em $0,808eV$, causado pela transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$. É possível identificar, ainda, emissões em $0,788eV$, $0,797$ e $0,801eV$.

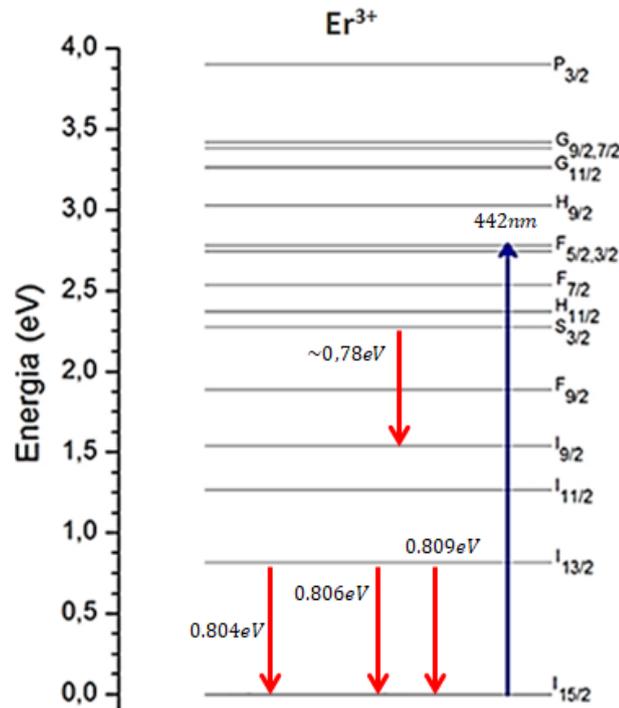


Figura 7.4: Diagrama de energias do Er^{+3} com as emissões encontradas nas amostras crescidas com diferentes molaridades de solução.

A Figura 7.5 mostra o espectro de PL normalizado para melhor comparação das emissões entre as amostras analisadas, com zoom na região relacionada a transição do primeiro estado excitado com o nível fundamental do Er^{+3} .

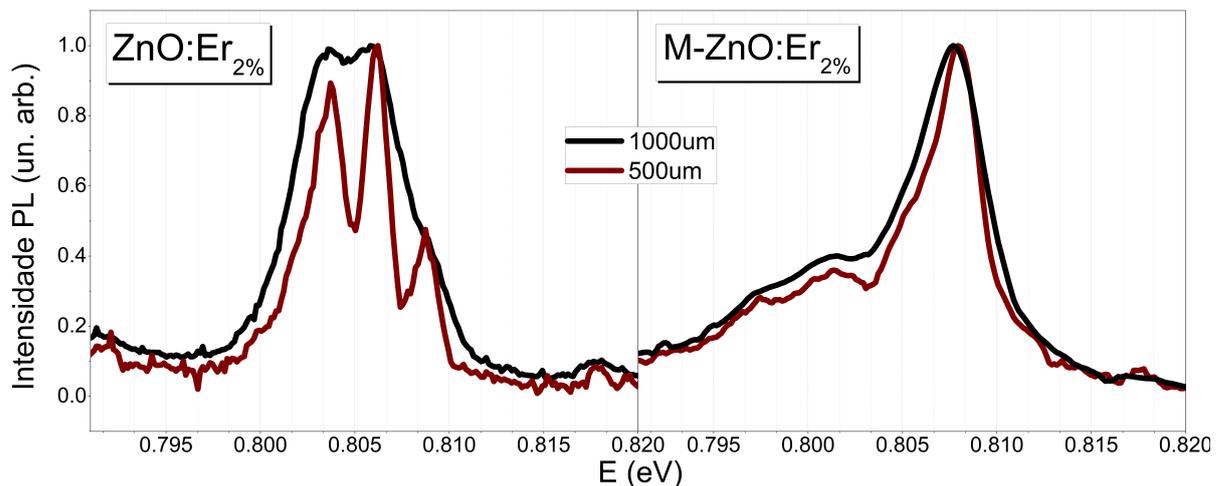


Figura 7.5: Espectro PL normalizado de $ZnO:Er_{2\%}$ (à esquerda) e $M-ZnO:Er_{2\%}$ (à direita) com fenda aberta em 1000 μm (preto) e 500 μm (vinho).

Ao comparar as imagens, temos que mesmo com a fenda em 500 μm , a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ não exibe as três emissões mencionadas bem resolvidas, mantendo o mesmo perfil das medições com a fenda em 1000 μm . Esse resultado é bastante relevante ao considerar estudos que mostram que a presença do Efeito Stark é um indicador sensível

da simetria em torno dos íons Er^{+3} da matriz hospedeira [68]: quanto mais níveis Stark, menor a simetria. Essa afirmação também foi verificada no trabalho anteriormente citado, no qual a simetria em torno dos íons de érbio é diminuída pela co-dopagem com Li^+ , sendo essa diminuição atribuída a verificação de níveis Stark nas medidas de fotoluminescência [65].

Dessa maneira, é sugerido no presente trabalho que a presença mais efetiva do Efeito Stark nos picos relacionados a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ da amostra $ZnO:Er_{2\%}$ evidencia uma menor simetria em torno dos íons Er^{+3} nesse sistema. Assim, o fato do mesmo não ocorrer para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ (usando o mesmo limite de detecção do aparelho), é um indicativo de que a simetria do campo cristalino da matriz é maior do que na amostra $ZnO:Er_{2\%}$. De fato, como concluído na DRX, a amostra crescida usando a solução precursora de molaridade menor apresenta melhor qualidade cristalina que as amostras crescidas usando solução precursora de molaridade $M = 10^{-1}$; Como exemplo o tamanho de cristalito, que é aproximadamente 5,3x maior, o que pode resultar em um campo cristalino mais homogêneo/simétrico dado que a periodicidade da rede é mais longa. Assim, a menor efetividade do Efeito Stark nessa amostra é condizente com o descoberto nas análises estruturais e corrobora o encontrado em estudos sobre o tema [65, 68].

Variação da Intensidade de Excitação Óptica

Foi realizada uma investigação das emissões do érbio em função da potência do laser incidente nos valores 30mW, 20mW, 15mW, 10mW, 5mW e 1mW. As amostras $M-ZnO:Er_{2\%}$ e $5-ZnO:Er_{2\%}$ foram escolhidas por possuírem a maior semelhança de espessuras e a abertura da fenda ficou fixa em $500\mu m$. A atual análise se reterá a identificar os três picos mais intensos encontrados em cada amostra por Picos 1, 2 e 3.

A Figura 7.6 exhibe os espectros PL para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ em cada potência citada.

Notamos que, à medida que a potência do laser incidente diminui, a intensidade dos picos também cai. Essa relação é esperada uma vez que, com um menor número de fótons enviados a amostra por unidade de tempo, menor é o número de elétrons promovidos a níveis de energia superiores no íon e, conseqüentemente, menor o número de fótons emitidos. Para a potência em 5mW o Pico 1 desaparece e, no extremo de 1mW só é possível identificar o Pico 3, que é o mais intenso em todos os casos.

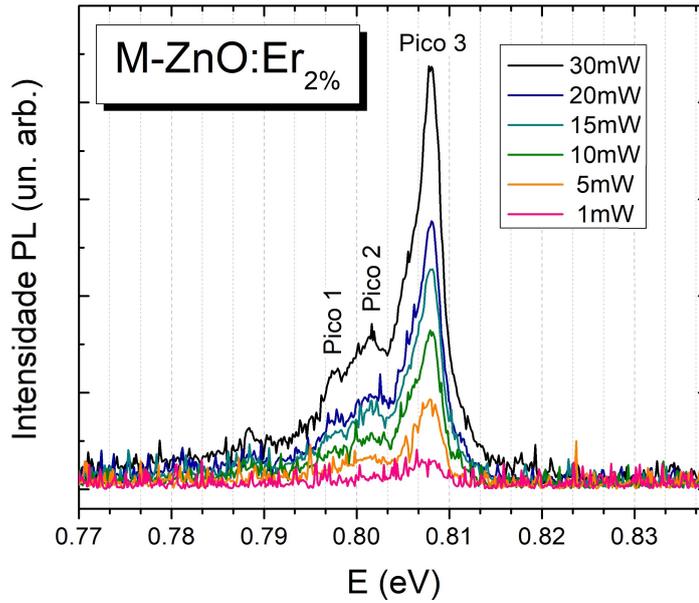


Figura 7.6: Espectros PL da amostra $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ para as potências de 30mW, 20mW, 15mW, 10mW, 5mW e 1mW. A intensidade das emissões diminui com a redução da potência do laser incidente, como esperado.

A saturação de cada emissão pode ser encontrada usando a Lei de Potência (7.1):

$$A = A_0 \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^n \quad (7.1)$$

A Lei de Potência é expressa por uma reta em um gráfico log-log, pois a equação anterior pode ser escrita como na Equação 7.2:

$$\text{Log}A = \text{Log}A_0 + n \cdot \text{Log} \frac{P}{P_0} \quad (7.2)$$

Onde A e A_0 são a área integrada e área integrada inicial, respectivamente, P a potência e P_0 a potência 5mW. Dessa maneira, n pode ser obtido com um ajuste linear da função (inclinação da reta), e pode ser usado como uma medida da saturação do sistema.

A Figura 7.7a mostra a área integrada em função da potência para cada pico e, a Figura 7.7b, exhibe o gráfico log-log dessa medida, fornecendo a mensuração da saturação para cada pico em função da razão $\frac{P}{P_0}$ através de ajustes lineares.

Dessa maneira, com o ajuste linear nos gráficos da Figura 7.7a foi encontrado o valor de $n = 0,71 \pm 0,06$ para o Pico 3, $n = 0,51 \pm 0,15$ para o Pico 2 e $n = 0,56 \pm 0,24$ para o Pico 1. Temos que, quanto menor n , ou seja, a inclinação da reta, mais saturada é a emissão. Com esses valores, então, é possível inferir que a emissão em 0,808eV (Pico 3)

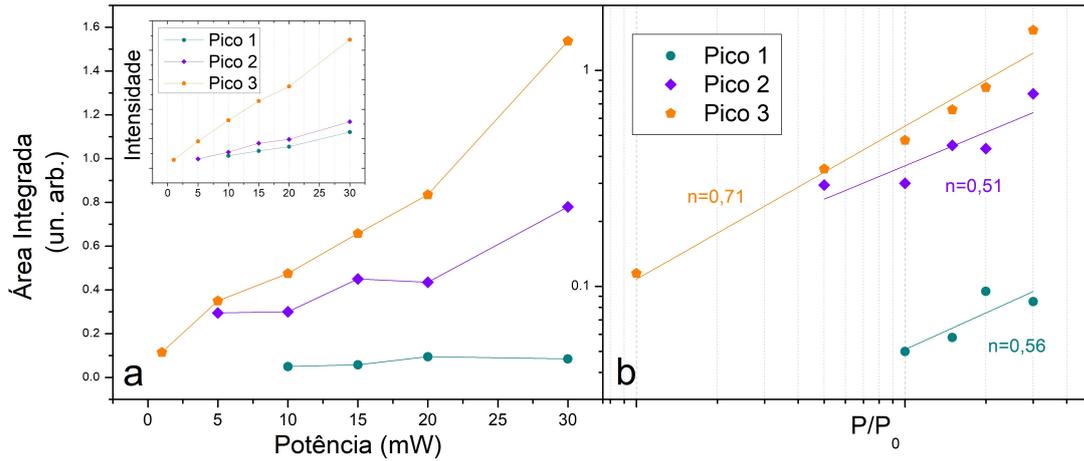


Figura 7.7: a) Área Integrada em função da Potência para a amostra de $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ e inset com a Intensidade de cada pico estudado em função da Potência e b) Ajuste linear para obtenção de n . Para o Pico 3: $n = 0,71$, Pico 2: $n = 0,51$ e, para o Pico 1: $n = 0,56$.

tende a saturar depois que as emissões em $0,707\text{eV}$ (Pico 1) e $0,801\text{eV}$ (Pico 2), indicando que a emissão em $0,808\text{eV}$ é mais provável frente as outras emissões, que saturam primeiro.

A Figura 7.8 exhibe os resultados encontrados para a amostra $5\text{-ZnO:Er}_{2\%}$, na qual apresentou sinal muito fraco para a potência em 1mW , não sendo considerado.

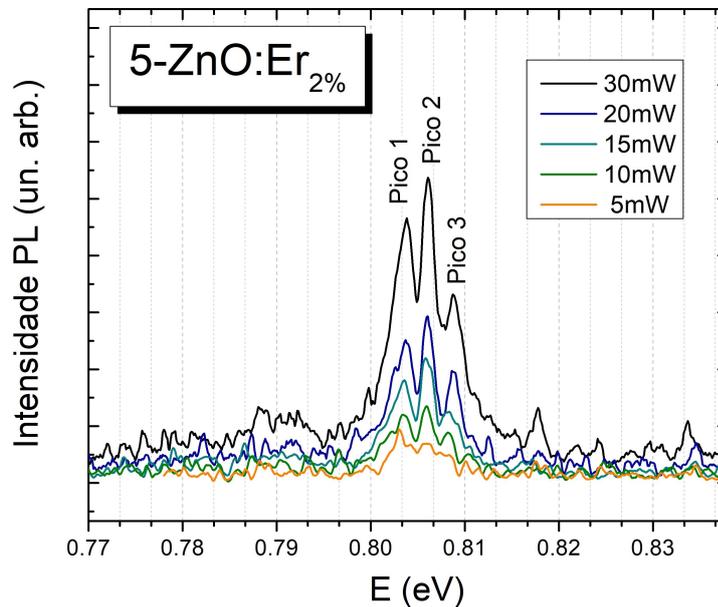


Figura 7.8: Espectros PL da amostra $5\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ para as potências de 30mW , 20mW , 15mW , 10mW e 5mW .

A Figura 7.9a mostra a área integrada em função da potência para cada pico da amostra $5\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ e, a Figura 7.9b, o gráfico log-log dessa medida com os ajustes lineares.

Portanto, para essa amostra, a emissão que satura primeiro é a de energia $0,804\text{eV}$

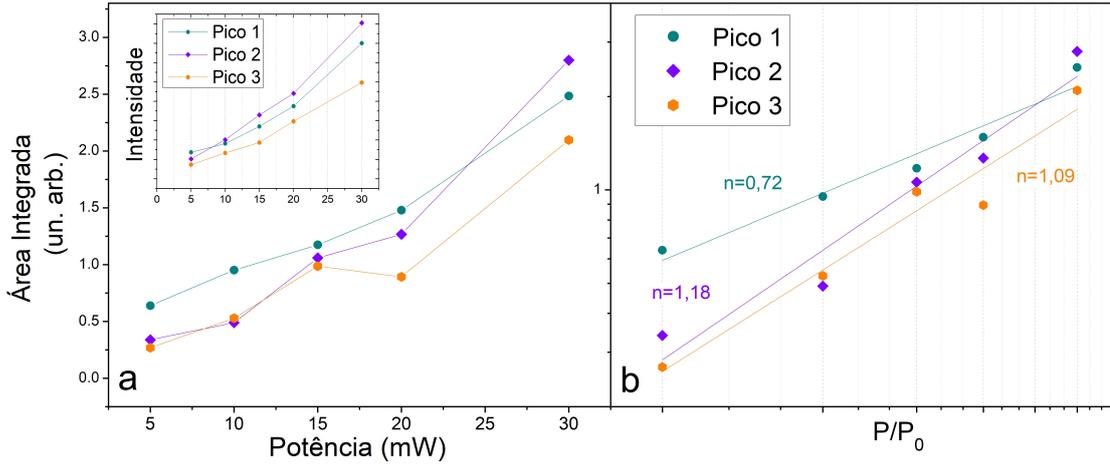


Figura 7.9: a) Área Integrada em função da Potência para a amostra de 5- $ZnO:Er_{2\%}$ e inset com a Intensidade de cada pico estudado em função da Potência e b) Ajuste linear para obtenção de n . Para o Pico 3: $n = 1,09$, Pico 2: $n = 1,18$ e, para o Pico 1: $n = 0,72$.

(Pico 1), com $0,72 \pm 0,09$. Para os demais picos, não houveram diferenças consideráveis ($1,18 \pm 0,17$ e $1,09 \pm 0,14$). Todos os valores encontrados são exibidos na Tabela 7.3.

Tabela 7.3: Saturação das emissões para cada pico das amostras $M-ZnO:Er_{2\%}$ e 5- $ZnO:Er_{2\%}$.

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
$M-ZnO:Er_{2\%}$	$0,56 \pm 0,24$	$0,51 \pm 0,15$	$0,71 \pm 0,06$
5- $ZnO:Er_{2\%}$	$0,72 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,17$	$1,09 \pm 0,14$

7.1.2 Absorbância óptica

As medidas de Absorbância forneceram as absorções ópticas para o íon Er^{+3} na região do visível até o IR. A Figura 7.10a mostra a porcentagem de luz transmitida pelos filmes em função do comprimento de onda incidente (λ). É evidente que, quanto maior a espessura dos filmes, menor é a porcentagem de luz transmitida. O gráfico foi colocado em escala logarítmica para melhor visualização das respostas para todas as amostras, dado que a diferença entre a transmitância é significativa para a maior parte do espectro.

Podemos notar que, para as amostras 5- $ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$, que possuem espessuras similares, há uma transmissão equivalente (ligeiramente maior para 5- $ZnO:Er_{2\%}$) na região do infravermelho ($\lambda > 1000nm$) até $\approx 1250nm$. Nesse valor, há o início de uma queda exponencial na transmitância para a amostra 5- $ZnO:Er_{2\%}$, enquanto que para $M-ZnO:Er_{2\%}$, a transmissão de luz mantém-se praticamente constante na região espectral do visível. Pela Figura 6.3 também é possível observar esse fato, onde essa amostra apresenta

menor opacidade. Para as amostras 15- $ZnO:Er_{2\%}$ e 30- $ZnO:Er_{2\%}$, é possível identificar algumas absorções relacionadas ao Er^{+3} . O gráfico de transmitância inserido (em escala linear) da amostra 30- $ZnO:Er_{2\%}$ é para melhor visualização de tais absorções, com as correspondentes transições (relativas ao nível fundamental $I_{15/2}$) exibidas.

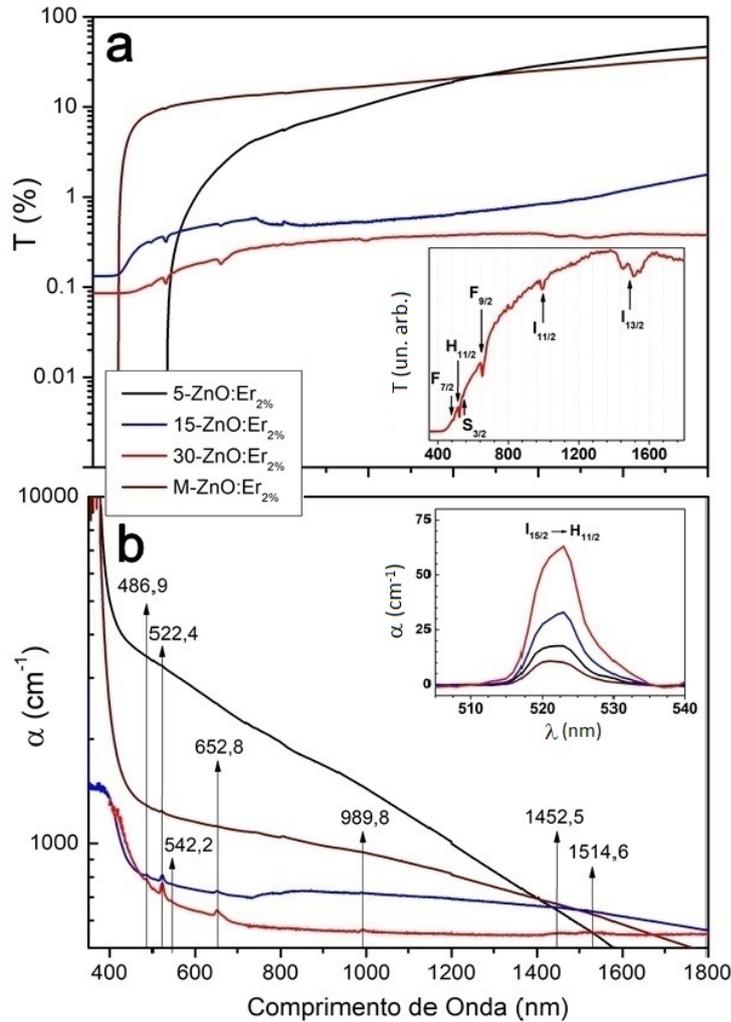


Figura 7.10: a) Porcentagem de luz transmitida através dos filmes 5- $ZnO:Er_{2\%}$, 15- $ZnO:Er_{2\%}$, 30- $ZnO:Er_{2\%}$ e M- $ZnO:Er_{2\%}$. O gráfico inset exibe a Transmitância (T) em escala linear do filme 30- $ZnO:Er_{2\%}$, para melhor visualização das absorções encontradas. b) Coeficiente de absorção (α) para as mesmas amostras, com os picos relacionados as absorções do érbio destacados. O gráfico inset mostra um zoom na região do pico correspondente a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$.

A Figura 7.10b mostra o coeficiente de absorção óptico (α) em função do comprimento de onda, encontrado dividindo a absorbância (A) pela espessura do filme correspondente (d): $\alpha = \frac{A}{d}$, com os picos de absorção do Er^{+3} destacados. Foram identificados valores em 486,9nm (2,55eV), 522,4nm (2,37eV), 652,8nm (1,9eV), 542,1nm (2,29eV), 989,8nm (1,25eV), 1452,5nm (0,85eV) e 1514,6nm (0,82eV), com picos mais aparentes para filmes mais espessos. O gráfico inserido representa um "zoom" na região relacionada a absorção

$I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ (mais intensa), no qual foi excluída a absorção da matriz através da subtração da linha de base, confirmando a relação de absorções mais intensas quanto maior a quantidade de íons de érbio presentes. As absorções encontradas e suas relações com os níveis de energia do érbio também foram verificadas em trabalhos usando matrizes vítreas [29, 64, 69], nos quais o pico correspondente a transição para o nível $H_{11/2}$ também foi um dos mais intensos. Temos, então, que essa absorção tende a ser uma das mais eficientes para o Er^{3+} .

A Tabela 7.4 relaciona as absorções encontradas com o nível de energia do Er^{3+} correspondente, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 7.11.

Tabela 7.4: Picos de absorção encontrados a partir do nível fundamental $I_{15/2}$ e nível de energia correspondente ao diagrama do Er^{3+} .

Absorção (nm)	Nível de energia
486.9	$F_{7/2}$
522.4	$H_{11/2}$
542.1	$S_{3/2}$
652.8	$F_{9/2}$
989.8	$I_{11/2}$
1452.5	$I_{13/2}$
1514.6	$I_{13/2}$

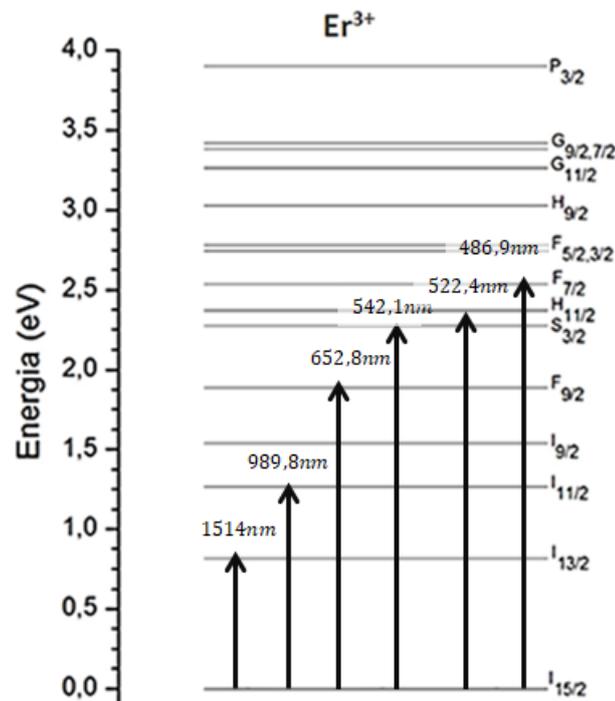


Figura 7.11: Diagrama de energias do Er^{3+} com as absorções encontradas. As setas indicam as transições a partir do nível fundamental $I_{15/2}$ para os níveis correspondentes.

É interessante apontar que, a amostra 5- $ZnO:Er_{2\%}$ apresenta uma "cauda" intensa em

menores energias (também chamada cauda de Urbach [70]), que é associada a defeitos no material. Esse fato é relevante ao comparar com a amostra $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$, que apresenta uma cauda menos acentuada para o coeficiente de absorção óptico, correlacionando com os dados de DRX em que essa amostra revelou uma qualidade cristalina superior as demais.

Com os espectros de absorbância é possível encontrar a energia de *gap* (E_g) do ZnO usando a Equação de Tauc (Equação 7.3), que faz a relação entre o coeficiente de absorção e a energia do feixe incidente ($h\nu$):

$$(\alpha h\nu) = C \cdot (h\nu - E_g)^n \quad (7.3)$$

Onde: C é uma constante de proporcionalidade e n é uma constante de valor 0,5 (para transições diretas permitidas), 2 (transições indiretas permitidas), 1,5 (transições direta proibida) e 3 (transições indiretas proibidas), portanto, no caso do ZnO , $n = 0,5$.

Dessa maneira, o valor do *gap* é estimado a partir do gráfico que leva em consideração o coeficiente de absorção $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia ($h\nu$), onde encontra-se E_g a partir de uma extrapolação linear dos dados. O valor procurado é a energia na interceptação da reta extrapolada com o eixo $h\nu$.

Pela pouca transparência dos filmes, não foi possível encontrar E_g para as amostras de $15\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ e $30\text{-ZnO:Er}_{2\%}$. As amostras de $5\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ e $M\text{-ZnO:Er}_{2\%}$ possuem E_g de 3,15eV e 3,16eV, respectivamente. Trabalhos usando filmes finos de $ZnO:Er$ crescidos por spin-coating e dip-coating apontam valores de *gap* em 3,31eV (2%Er) [71] e 3,28eV (1%Er) [72], respectivamente. Um gráfico dos valores de E_g para todas as amostras pode ser encontrado na seção 7.2, com a consideração também dos filmes co-dopados.

7.2 A co-dopagem com Eu e Mn

A co-dopagem com Eu e Mn no sistema $ZnO:Er$ foi investigada usando as técnicas de Espectroscopia de Fotoluminescência (T=10K) e Absorção óptica (T=300K), sendo que, para a PL, além da linha 442nm do laser de HeCd ressonante com o nível $F_{5/2}$ do Er^{+3} , também foi usada a linha 325nm.

A Tabela 7.5 apresenta as amostras investigadas nessa seção, na qual as dopadas com Er , Eu e Mn foram usadas como referência. Como descrito na seção 6.1.2, para síntese de todas essas amostras foram fixados 15 ciclos de deposição e a molaridade padrão da solução $M = 10^{-1}$, como na amostra $ZnO:Er_{2\%}$.

Tabela 7.5: Código usado na SP, Identificação da amostra e Espessura correspondente.

Código SP	Identificação da Amostra	Espessura (μm)
SP240	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{1\%}$	11,93
SP241	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{2\%}$	24,97
SP242	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Mn}_{4\%}$	13,66
SP237	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{1\%}$	2,86
SP238	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{2\%}$	8,09
SP239	$\text{ZnO:Er}_{2\%}\text{Eu}_{4\%}$	17,81
SP244	$\text{ZnO:Mn}_{2\%}$	8,15
SP245	$\text{ZnO:Eu}_{2\%}$	7,84
SP246	$\text{ZnO:Er}_{2\%}$	14,04

Os resultados das medidas de fotoluminescência da linha do laser ressonante com a absorção do Er (442nm) são exibidos na Figura 7.12, para a fenda em $1000\mu\text{m}$.

Os espectros PL da Figura 7.12a mostram os resultados para a co-dopagem com Eu e, a Figura 7.12b, para o Mn . O sinal da amostra $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ foi adicionado para sua comparação com os demais espectros, permitindo assim a verificação da influência que as co-dopagens causam na emissão dos íons de Er^{3+} .

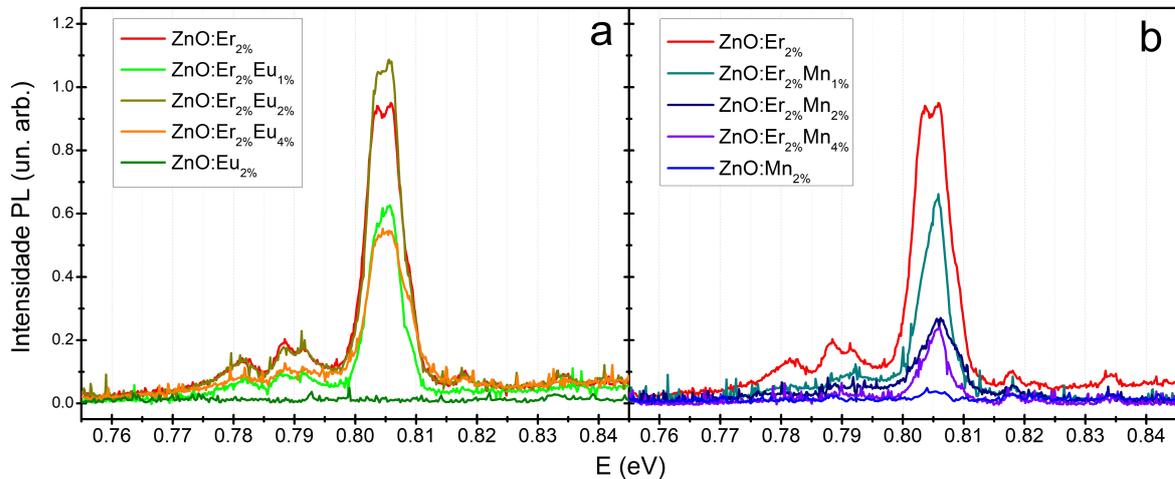


Figura 7.12: Espectros PL (linha 442nm do laser) com a fenda em $1000\mu\text{m}$ para a amostra de $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ e a) co-dopagem com Eu e b) co-dopagem com Mn .

Pela Figura 7.12, é possível notar que as amostras de referência $\text{ZnO:Eu}_{2\%}$ (verde escuro) e $\text{ZnO:Mn}_{2\%}$ (azul) não exibem emissões mensuráveis nessa região do espectro, dado que não é identificada a presença de picos. Assim, todos os picos evidentes são devidos a emissões do Er^{3+} .

Pela Figura 7.12a, nota-se que o padrão do espectro de emissões para a amostra $\text{ZnO:Er}_{2\%}$ não sofre grandes alterações com a co-dopagem do terra-rara, com todos os picos também presentes nas demais amostras e sem sofrerem deslocamentos. Dessa maneira,

temos os mesmos picos encontrados para o $ZnO:Er_{2\%}$ (Figura 7.3), com as emissões entre níveis excitados 0,781eV, 0,788eV e 0,791eV em todas as co-dopagens. A emissão relacionada a transição entre o primeiro estado excitado e o nível fundamental ($I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$), na região de maiores energias, também possui maior intensidade para as amostras co-dopadas quando comparada as emissões entre estados excitados e, para a concentração de 2%Eu, a emissão relacionada a essa transição foi mais intensa que a da amostra dopada somente com Er . Para as demais concentrações, no entanto, houve queda da intensidade quando comparada a amostra $ZnO:Er_{2\%}$. Essa queda pode ser verificada na Figura 7.12b para todas as amostras de Mn , com picos que diminuem de intensidade a medida que a concentração de Mn aumenta. Nesse caso, as emissões entre os níveis excitados não podem ser distinguidos dos ruídos, e a emissão do estado fundamental $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ possui apenas um pico largo centrado em 0,806eV.

A Figura 7.13 exhibe os espectros para as mesmas amostras excitadas com a mesma linha do laser, mas agora usando a fenda em $500\mu m$. Dessa maneira, na Figura 7.13a estão os resultados obtidos com a co-dopagem de Eu e, na Figura 7.13b, para a co-dopagem com Mn . Para essa abertura da fenda, foi analisada a região do espectro relacionada apenas a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$, com o objetivo de verificar melhor as emissões entre os níveis stark do érbio. Em vista disso, o gráfico da amostra de $ZnO:Er_{2\%}$ foi deslocado verticalmente para cima e todos os gráficos das amostras co-dopadas tiveram a intensidade duplicada.

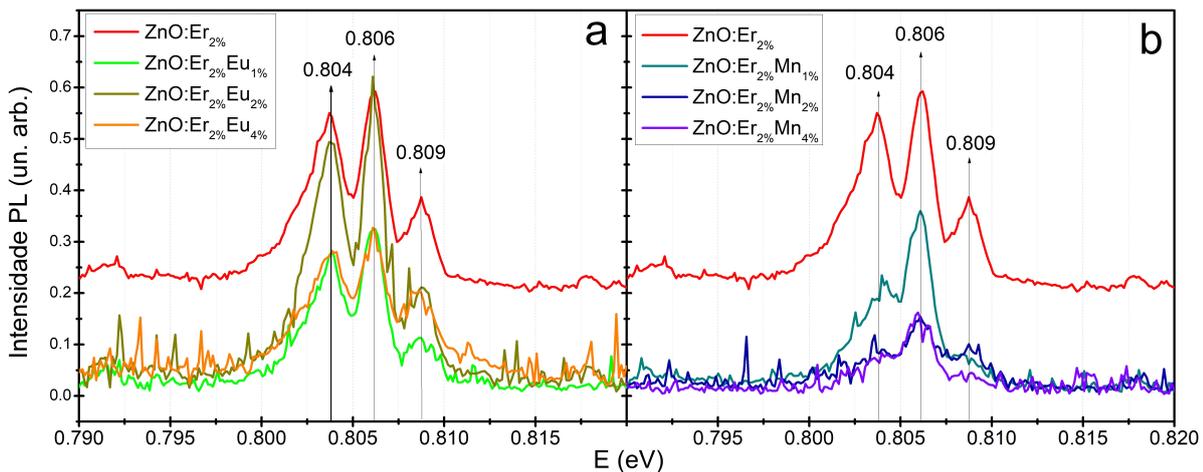


Figura 7.13: Espectros PL (linha 442nm do laser) com a fenda em $500\mu m$ para a amostra de $ZnO:Er_{2\%}$ e a) co-dopagem com Eu e b) co-dopagem com Mn .

Com a Figura 7.13 fica evidente a diferença no sinal para cada co-dopante, uma vez que, no caso do Mn (Figura 7.13b), a intensidade relativa entre as emissões em 0,804eV, 0,806eV e 0,809eV muda consideravelmente. O pico em 0,809eV quase desaparece para as

três concentrações e o mesmo ocorre para o pico em 0,804eV nas amostras com 2%Mn e 4%Mn. Para as co-dopagens com *Eu*, no entanto, os três picos característicos de emissões stark continuam bem resolvidos para todas as concentrações, indicando que o Efeito Stark mantém sua efetividade nas amostras co-dopadas com esse terra-rara .

A maior queda na intensidade do sinal com a co-dopagem de *Mn* e a menor efetividade entre emissões stark da transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ indicam que esse elemento prejudica a emissão do *Er* no infravermelho na matriz *ZnO*. A co-dopagem com *Eu* mostra fracas mudanças na simetria do campo cristalino, dado que não houveram diferenças consideráveis nos níveis stark. Uma possível explicação para isso é que, como o *Mn* "distorce" menos a rede que o *Eu* (o que pode ser verificado através do parâmetro de rede *c*, na Tabela 6.2), os efeitos do campo cristalino sentidos pelo érbio não são tão intensos como na co-dopagem com o outro terra-rara, diminuindo a eficiência das emissões entre os níveis stark. Porém, maiores conclusões requerem investigações que permanecem como perspectivas futuras.

Como explicitado na Figura 7.2, a linha 442nm do laser de HeCd é ressonante com um dos níveis do Er^{+3} . A linha 325nm (3,81eV) do laser, no entanto, possui energia um pouco abaixo do nível $P_{3/2}$, porém, por causa dos efeitos de campo cristalino que podem afetar os níveis eletrônicos dos íons, é possível haver absorção nessa linha. Além disso, essa energia também pode excitar elétrons no Mn^{+2} e no Eu^{+3} , possibilitando uma transferência de energia entre esses íons e o Er^{+3} via casamento óptico. Em vista disso, foi investigada a emissão do *Er* também para essa energia de excitação. Por existir uma diminuição considerável do sinal emitido pela amostra (uma vez que não estamos excitando o íon com uma energia ressonante), as medidas em 325nm foram realizadas somente para a fenda em 1000 μ m.

Os espectros de PL para as amostras dopadas de *ZnO:Eu*_{2%} (verde), *ZnO:Er*_{2%} (vermelho) e *ZnO:Mn*_{2%} (azul) são mostrados na Figura 7.14.

Dessa maneira, somente a amostra contendo o íon Er^{+3} apresentou uma emissão em 0,805 eV, relacionada a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$. Como discutido acima, usando essa linha do laser, os sinais medidos apresentam bastante ruído dado o baixo sinal coletado.

Os resultados para as amostras co-dopadas com *Mn* são encontrados na Figura 7.15a, e, na Figura 7.15b, para as amostras co-dopadas com *Eu*.

Como no caso da incidência com o laser em 442nm, as amostras co-dopadas com *Eu* apresentaram, no geral, emissões de maior intensidade comparadas as emissões com a co-dopagem de *Mn*. O pico em 0,805eV está presente em todas as amostras (exceção as

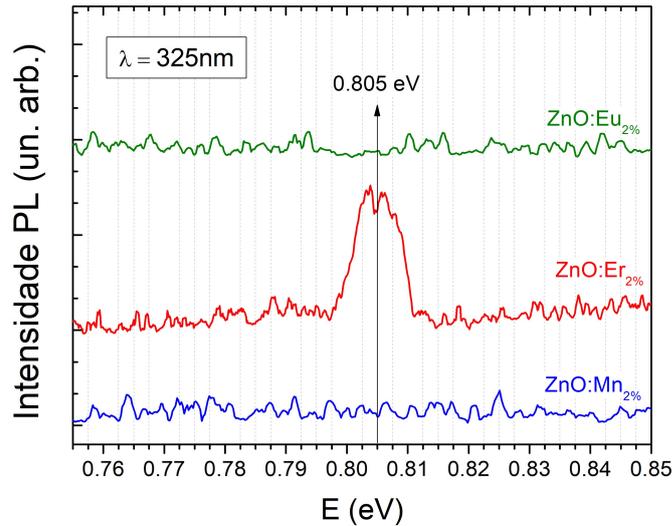


Figura 7.14: Espectros PL para as amostras $ZnO:Eu_{2\%}$ (verde), $ZnO:Er_{2\%}$ (vermelho) e $ZnO:Mn_{2\%}$ (azul), com linha 325nm do laser. A amostra de $ZnO:Er_{2\%}$ apresentou uma fraca emissão em 0,805 eV, enquanto as demais não possuem picos relacionados.

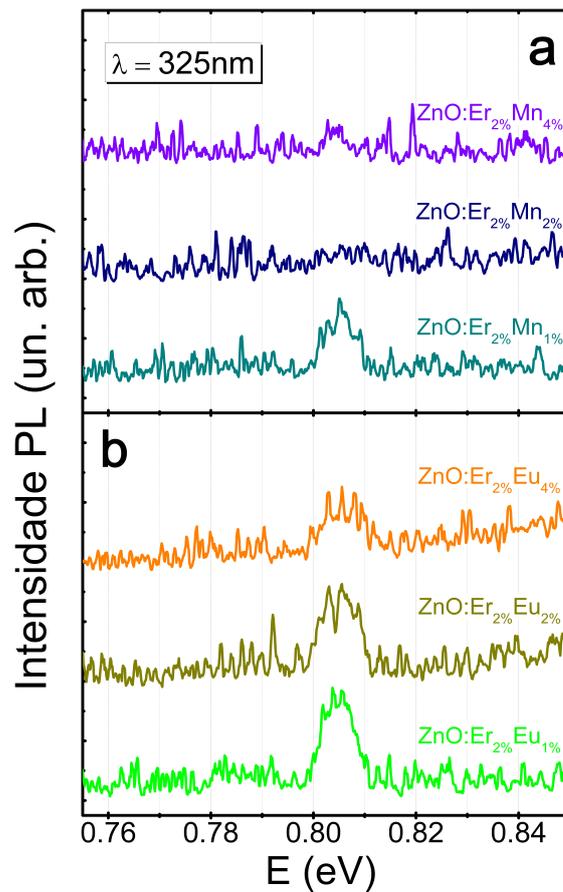


Figura 7.15: Espectros PL com laser em 325nm para a) $ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$ e b) $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$. Como no caso da amostra dopada com Er , um pico em 0,805eV pode ser observado, que é mais intenso para as amostras co-dopadas com Eu .

de $ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$ e $ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$) e sua intensidade diminui a medida que a concentração dos co-dopantes aumenta, mostrando que não existe transferência de energias efetiva entre os co-dopantes e o érbio. A diminuição do sinal do Er^{+3} com o aumento da concentração de Eu e Mn pode vir do fato de que, com a maior quantidade de dopantes na rede, maior é a desordem causada nesta, contribuindo para a perda do sinal emitido pelo íon.

As curvas de absorvância das amostras são exibidas na Figura 7.16. Apesar do Er^{3+} possuir uma transição em torno de 810nm ($I_{15/2} \rightarrow I_{9/2}$) [64], há um comprometimento da medida devido à mudança de grade de difração VIS-NIR no espectrômetro, que inviabiliza uma análise nesta região (destacada no gráfico).

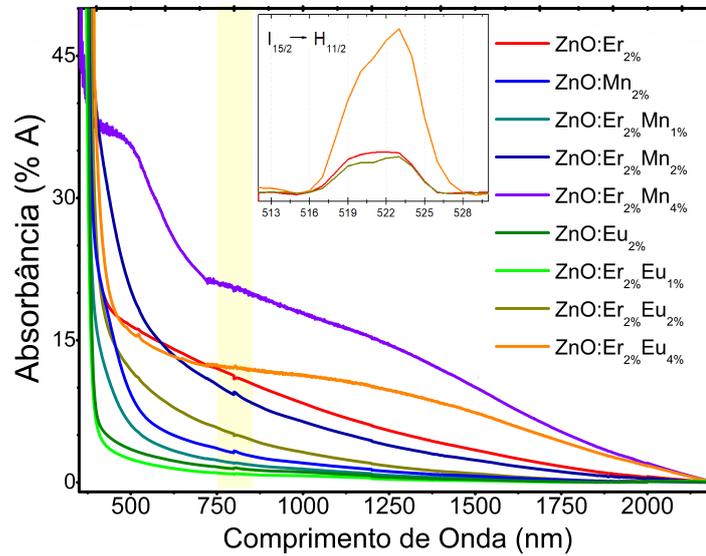


Figura 7.16: Absorvância para as amostras $ZnO:Er_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$, $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$. O gráfico inset mostra um zoom na região do pico correspondente a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$.

Os espectros mostram um pequeno pico de absorção relacionado a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ (Tabela 7.4) para as co-dopagens com Eu nas concentrações 2% e 4%, como mostrado no gráfico inserido para essa região (absorção da matriz excluída). A maior eficiência dessa absorção também foi encontrada nas análises anteriores para os filmes dopados somente com érbio, assim como nos trabalhos [29, 69]. A presença de picos de absorção do Er^{3+} nas amostras com Eu somado aos resultados de PL indicam que a co-dopagem com o terra-rara, em comparação ao Mn , é mais indicada para obter maior eficiência de emissão do érbio no IR.

A Tabela 7.6 e a Figura 7.17 exibem os valores de gap encontrados usando a Equação

de Tauc (Equação 7.3) para as amostras analisadas no trabalho. Devido a pouca transparência, não foi possível encontrar E_g para a amostra $ZnO:Er_{2\%}Mn_{4\%}$ e ZnO puro.

Tabela 7.6: Gap da matriz ZnO para todas as amostras analisadas.

Amostra	E_g (eV)
$ZnO:Er_{2\%}$	3,20
$ZnO:Eu_{2\%}$	3,21
$ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$	3,25
$ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$	3,12
$ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$	2,95
$ZnO:Mn_{2\%}$	3,26
$ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$	3,30
$ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$	3,22
5- $ZnO:Er_{2\%}$	3,15
M- $ZnO:Er_{2\%}$	3,16

Pela Figura 7.17, temos que a co-dopagem com Eu influenciou mais a região de absorção óptica próxima ao bandgap da matriz de ZnO (3,37eV), que aumentou com a concentração do co-dopante. Esse aumento com a concentração também é observado para as amostras com Mn , e pode ser explicado pela maior presença de defeitos no material dado o maior acréscimo de impurezas, que diminuem o valor do *gap* da matriz. A literatura também reporta desvios no *gap* em amostras de ZnO quando dopadas com Er , sendo tais desvios atribuídos a deficiência de oxigênio na matriz [71].

7.3 Emissões do Eu no visível

O európio no estado neutro tem distribuição eletrônica dada por $[Xe]4f^76s^2$, sendo que, para os íons, temos $[Xe]4f^7$ para o Eu^{+2} e $[Xe]4f^6$ para o Eu^{+3} . Essa diferença na densidade eletrônica faz com que esses dois íons possuam configurações de níveis de energia muito diferentes [29]. Enquanto o Eu^{+3} pode apresentar diversas emissões na região do visível, relacionadas com as transições 4f dos terras-raras trivalentes, o Eu^{+2} possui emissões somente em maiores energias relacionadas as transições 4f-5d, não sendo observadas no espectro visível. Como mostrado no espectro da Figura 7.18, a amostra $ZnO:Eu_{2\%}$ (verde escuro) apresentou diversos picos na região do visível, assim, foi possível concluir que esse íon apresenta estado de oxidação +3.

Para explorar as emissões desse elemento, as amostras de $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$ e $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$ foram excitadas usando uma energia próxima ao nível

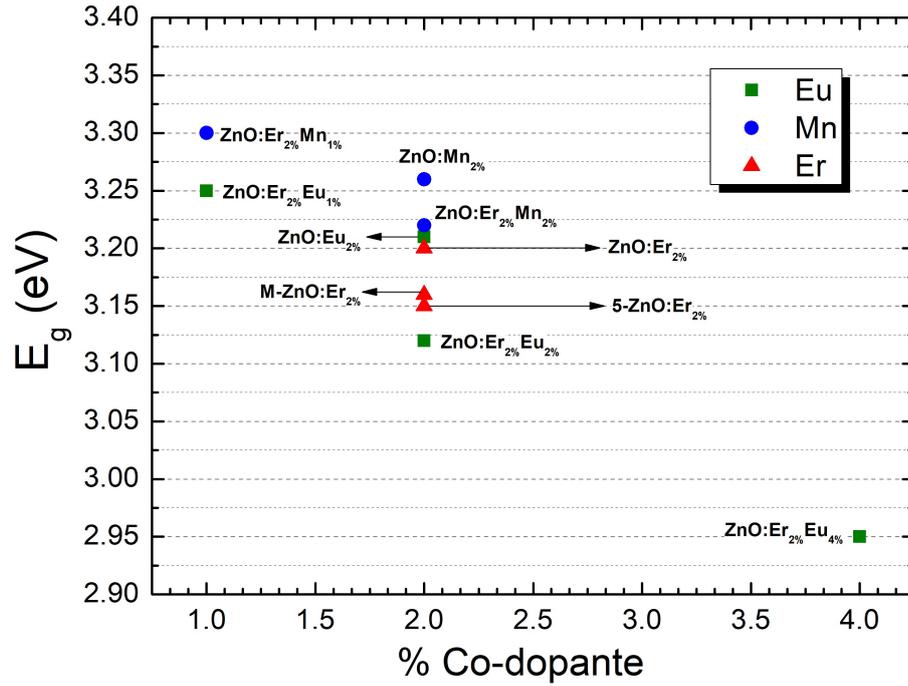


Figura 7.17: Gap encontrado para a matriz ZnO nas amostras $ZnO:Er_{2\%}$, $ZnO:Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$, $ZnO:Mn_{2\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{1\%}$, $ZnO:Er_{2\%}Mn_{2\%}$, $5-ZnO:Er_{2\%}$ e $M-ZnO:Er_{2\%}$.

D_2 do íon Eu^{+3} , a linha 488nm do laser de argônio (Ar). Também foram medidos, para referência, as amostras de ZnO pura e $ZnO:Er_{2\%}$. Todos os espectros de μ PL foram coletados a temperatura ambiente, e são exibidos na Figura 7.18.

Os picos destacados são as emissões atribuídas ao európio através da comparação com as amostras de referência. Podem ser encontrados valores em 1,77eV e 1,80eV (na região do vermelho), relacionadas a transição $D_0 \rightarrow F_4$; Em 1,90eV e 2,01eV (\approx região do laranja), para as transições $D_0 \rightarrow F_3$ e $D_0 \rightarrow F_2$, respectivamente; E em 2,09eV (região amarela), relacionada a transição $D_0 \rightarrow F_1$. Emissões nas mesmas energias relacionadas as transições dos níveis F_3 , F_2 e F_1 ao nível D_0 também foram reportadas para o Eu^{+3} dopado em ZnO em nanocolunas crescidas por eletrodeposição [8]. Todas emissões mencionadas são representadas no diagrama de energias para o Eu^{+3} na Figura 7.19, onde a seta em azul indica a absorção do laser.

Com relação a co-dopagem de Er^{+3} e Eu^{+3} em ZnO , foi encontrado na literatura um trabalho com emissões somente entre as transições $D_0 \rightarrow F_1$ e $D_0 \rightarrow F_2$ [54], que diminuiram de intensidade ao aumentar a concentração de co-dopagem. Nesse trabalho, além de mais emissões serem identificadas, a intensidade não parece sofrer grandes mudanças com a concentração de co-dopantes, com exceção apenas da amostra com 1%Eu, que não apresentou picos relevantes. A banda larga observada na amostra com 4%Eu

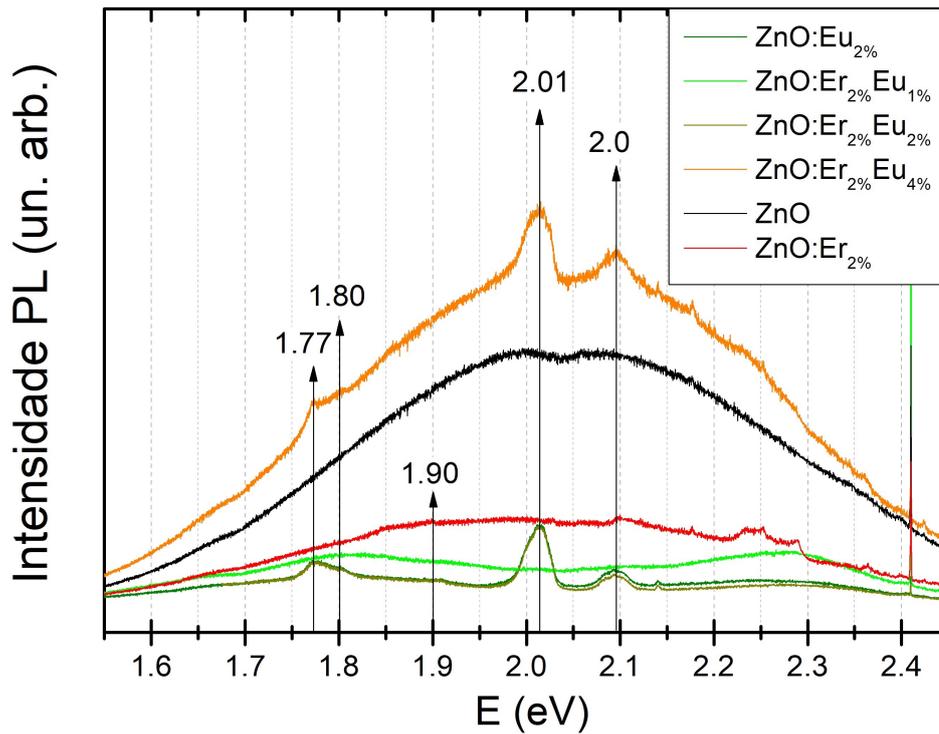


Figura 7.18: Espectros PL das amostras de $ZnO:Eu_{2\%}$ (verde escuro), $ZnO:Er_{2\%}Eu_{1\%}$ (verde claro), $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$ (amarelo escuro), $ZnO:Er_{2\%}Eu_{4\%}$ (alaranjado), ZnO puro (preto) e $ZnO:Er_{2\%}$ (vermelho). Os picos destacados são relacionados as emissões do íon Eu^{+3} .

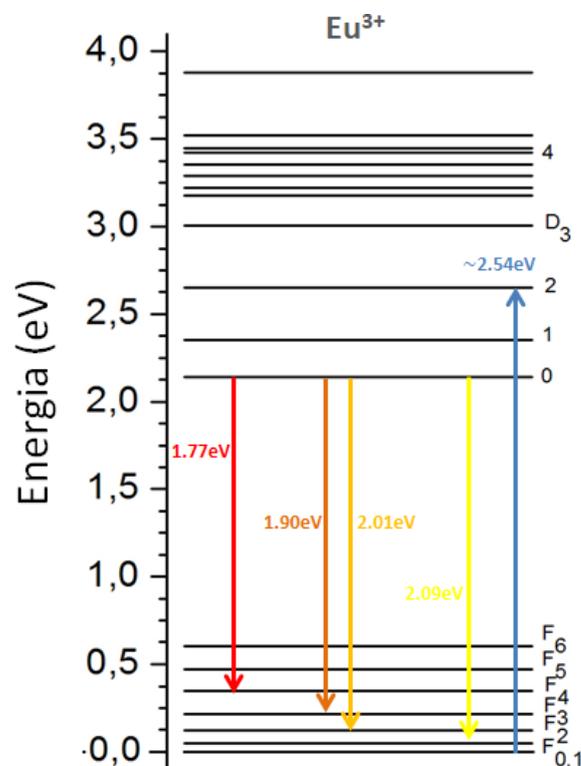


Figura 7.19: Diagrama de energias do Eu^{+3} com as emissões encontradas nas amostras dopadas e co-dopadas. A seta em azul indica a absorção do laser. Todas as emissões estão na região amarelo-vermelho e se devem a transições $D_0 \rightarrow F_n$.

se deve provavelmente a defeitos da matriz, que aumenta de intensidade em comparação com a observada no ZnO puro possivelmente devido a alta concentração de impurezas (6%) utilizada. Esse resultado também pode ser observado na Figura 7.16 para o espectro de absorbância dessa amostra, que na região próxima a 488nm apresenta uma maior porcentagem de absorção da luz pela matriz que as demais co-dopadas com Eu . O espectro obtido entre as amostras de $ZnO:Eu_{2\%}$ e $ZnO:Er_{2\%}Eu_{2\%}$ foram semelhantes, sobrepondo-se em vários pontos. Essas amostras não apresentaram a banda de defeitos da matriz, o que pode indicar uma menor quantidade de defeitos e, além disso, foram as únicas a apresentar a emissão (mesmo que fraca, comparada as demais) em 0,90eV. Assim, a concentração de 2% Eu pode apresentar a condição ótima para esse co-dopante.

Como mencionado, a banda larga na emissão da matriz ZnO , no intervalo aproximado 1,2eV - 2,8eV, está associada a defeitos cristalinos no material [73], principalmente relacionada a vacâncias e sítios intersticiais (Figura 3.2). As emissões da matriz ocorrem em 2,0eV e 2,08eV, as quais possuem natureza controversa na literatura, sendo principalmente associados a vacâncias de oxigênio (V_0), zinco intersticial (Zn_i) e oxigênio intersticial (O_i) [74]. É interessante notar que o *gap* do semiconductor está em torno de 3,4eV enquanto a energia do laser que incide na amostra é 2,54eV, porém, a matriz consegue absorver essa energia devido a grande quantidade de defeitos do material.

É válido notar, analisando o espectro para a amostra $ZnO:Er_{2\%}$, que o íon Er^{+3} também possui algumas emissões no visível, na região em torno de 2,25eV. Segundo relatado em [54, 64], essas emissões são devido a transição $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ desse íon.

Capítulo 8

Conclusões

Este trabalho apresentou um estudo sistemático de filmes finos de $ZnO:Er$ desde sua produção, pelo método de Spray-Pirólise (SP), até a investigação de suas propriedades estruturais e morfológicas, com a caracterização dos filmes por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, também, as propriedades ópticas, utilizando as técnicas de Absorção óptica e Fotoluminescência. Todas as amostras analisadas foram sintetizadas usando a concentração de 2%Er (em substrato de vidro) e utilizando diferentes parâmetros de crescimento: molaridade da solução precursora, espessura dos filmes e a co-dopagem com diferentes elementos em diferentes concentrações. Os filmes possuem espessura que variam da ordem de $7\mu\text{m}$ a $25\mu\text{m}$, sendo que a molaridade utilizada na solução precursora é o parâmetro mais determinante na transparência dos filmes. Os resultados de DRX indicaram que os filmes têm estrutura cristalina do tipo wurtzita e são preferencialmente crescidos no plano (002). Não foram identificadas a presença de fases secundárias em nenhuma das amostras dopadas, indicando que os íons (impurezas) estão bem diluídos na rede.

Com relação a molaridade da solução precursora, duas amostras foram produzidas, $ZnO:Er_{2\%}$ ($M = 10^{-1}$) e $M-ZnO:Er_{2\%}$ ($M = 10^{-3}$). De acordo com os resultados encontrados na DRX, a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ apresentou um fator de textura duas vezes maior que para a amostra $ZnO:Er_{2\%}$, indicando uma preferência pelo crescimento no eixo c quando há maior diluição do elemento precursor. Além disso, para a amostra crescida usando solução de menor molaridade, o tamanho de cristalito foi 41,7 nm enquanto que, no outro caso, foi encontrado o valor de 7,9 nm. Isso indica que a SP possui forte dependência com as características da solução precursora, que influenciam diretamente na qualidade cristalina do material. É sugerido que, o fato da amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ ser

provida de maior ordem estrutural está relacionado com a menor quantidade de soluto empregada durante seu crescimento, que possibilita um tempo maior para o ordenamento cristalino durante a sintetização do material. Esse resultado também pode ser observado macroscopicamente através das imagens MEV, nas quais é possível identificar a presença de trincas e regiões porosas quando a solução precursora utilizada foi a de maior molaridade, consequência de uma solidificação mais caótica.

As medidas de transmitância óptica revelaram que a amostra $ZnO:Er_{2\%}$ deixa passar aproximadamente 0.1% da luz visível, enquanto que, na amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$, esse valor sobe para aproximadamente 10% na mesma região do espectro. Mesmo nas fotografias de cada filme é possível constatar que a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$ possui maior transparência enquanto que a outra é branca e opaca. A influência da espessura dos filmes foi estudada fixando-se a molaridade da solução precursora em $M = 10^{-1}$ e variando-se a quantidade de ciclos usada na deposição em 5 ciclos ($5 - ZnO:Er_{2\%}$), 15 ciclos ($15 - ZnO:Er_{2\%}$) e 30 ciclos ($30 - ZnO:Er_{2\%}$), resultando em uma transmitância menor quanto maior a espessura do filme. Pelos espectros de absorbância, foram identificados picos em 2,55eV, 2,37eV, 1,9eV, 2,29eV, 1,25eV, 0,85eV e 0,82eV, todos relacionados à absorção do íon Er^{3+} nas transições do estado fundamental $I_{15/2}$ para os níveis $F_{7/2}$, $H_{11/2}$, $S_{3/2}$, $F_{9/2}$, $I_{11/2}$ e $I_{13/2}$, respectivamente, com a última transição $I_{15/2} \rightarrow I_{13/2}$ responsável pelas duas absorções com energia 0,85eV e 0,82eV (infravermelho). A absorção em duas energias diferentes entre os mesmos níveis se deve ao Efeito Stark, que "quebra" cada nível $I_{15/2}$ e $I_{13/2}$ em outros níveis devido a influência do campo cristalino da matriz. A quebra de níveis fica mais evidente nas medidas de PL, sendo encontradas emissões do érbio para as duas amostras na região do infravermelho em torno de 0,81eV ($1,5\mu m$). Para a amostra $ZnO:Er_{2\%}$ foram encontrados picos em 0,781eV, 0,788eV e 0,791eV, relacionados a emissões entre níveis excitados $S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$ e, valores em uma região de maiores energias, com picos em 0,804eV, 0,806eV e 0,809eV, relacionadas a transições entre níveis stark do primeiro estado excitado e o nível fundamental $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$. Para a amostra $M-ZnO:Er_{2\%}$, no entanto, mesmo com a redução da fenda do espectrômetro pela metade (na tentativa de aumentar a resolução dos picos), só foi medido um valor em 0,808eV na região do espectro relacionada a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$. Esse resultado mostra que a assimetria do campo cristalino da matriz é maior na amostra $ZnO:Er_{2\%}$, dado que a presença de Efeito Stark é um indicador dessa simetria ao redor dos íons de érbio. De fato, como concluído na DRX, essa amostra apresenta menor ordem estrutural, que pode

levar a um maior efeito de campo cristalino.

A influência da co-dopagem com *Eu* e *Mn* no sistema *ZnO:Er* mostra diferentes resultados nas propriedades ópticas do material. Nos espectros da absorbância, somente a absorção do Er^{3+} em 2,37eV ($I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$) foi identificada nas amostras co-dopadas com *Eu*, nas concentrações de 2% e 4%. Um resultado semelhante foi encontrado quando analisado a influência da co-dopagem nas emissões do érbio, que se mostraram menos intensas, indicando que a adição de mais impurezas na rede foi prejudicial as propriedades ópticas desse íon no infravermelho. Dentre os dois elementos comparados, o *Eu* revelou-se melhor que o *Mn* no sentido de que todas emissões encontradas no sistema sem a co-dopagem estavam presentes também nas amostras com *Eu*, inclusive as relacionadas a níveis stark. Com o outro co-dopante, a quebra dos níveis devido a esse efeito não foi tão efetiva, conclusão chegada ao comparar os espectros de ambas co-dopagens nas mesmas configurações experimentais. Explicações para essa diferença requerem esforços e investigações que não se fazem presentes neste trabalho, permanecendo como perspectivas futuras.

A análise das emissões ópticas, no visível, para o íon de európio indicam que ele possui estado de oxidação +3. Isso se deve a característica emissão desse íon na região do visível, com picos em 1,77eV ($D_0 \rightarrow F_4$), 1,90eV ($D_0 \rightarrow F_3$), 2,01eV ($D_0 \rightarrow F_2$) e em 2.09eV ($D_0 \rightarrow F_1$), todos relacionados ao Eu^{+3} . Para a concentração de 4%*Eu*, uma forte banda de emissão da matriz foi verificada, possivelmente por que, como essa concentração fornece uma quantidade maior de impurezas na rede, o *ZnO* consegue absorver a linha 488nm do laser, emitindo.

A observação da emissão do Er^{+3} no infravermelho mostra que a SP é um método eficiente para deposição de filmes finos de *ZnO:Er* visando a luminescência desse íon no NIR. A luminescência encontrada em 0.81eV casa com a menor faixa de atenuação do sinal em comunicações via fibra óptica e, a investigação em função de diferentes parâmetros de crescimento mostra que a molaridade usada na solução precursora é a melhor maneira de aumentar a qualidade cristalina do material. Esse parâmetro mostrou exercer maior influência nas propriedades ópticas do sistema, uma vez que também controla, por consequência, a influência do campo cristalino da rede nas emissões do íon. Assim, é concluído que, mesmo com as camadas eletrônicas externas do érbio blindando as transições 4f, essas ainda podem ser afetadas pelo campo externo através da quebra dos níveis eletrônicos por Efeito Stark. Nossa contribuição mostra a possibilidade de, através

do controle da qualidade cristalina da matriz, produzir efeitos diversos nas propriedades de emissão intratômica do érbio na região do infravermelho. Adicionalmente, mostramos a possibilidade de co-dopagem com outros elementos, como o *Mn* e o *Eu*, que podem ser empregados para estudos futuros no campo da fotônica.

Referências Bibliográficas

- [1] KEISER, G. Comunicações por fibras ópticas, AMGH Editora Ltda, 2014.
- [2] HWANG, D.K.; KANG, S. H.; LIM, J. H.; YANG, E. J.; OH, J. Y.; YANG, J. H.; PARK, S.J. p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 86, n. 22, p. 222101, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.1940736>.
- [3] HE, J. H.; HO, S. T.; WU, T. B.; CHEN L. J.; WANG, Z.L. Electrical and photoelectrical performances of nano-photodiode based on ZnO nanowires, *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 435, p. 119-122, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.12.061>.
- [4] HUANG, M. H.; MAO, S., H.; FEICK, H.; YAN, H.; WU, Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P.D. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers, *Science*, AAAS, v. 292, p. 1897, 2001. DOI: 10.1126/science.1060367.
- [5] WOLF, S.A.; AWSCHALOM, D.D.; BUHRMAN, R.A.; DAUGHTON, J.M.; von MOLNAR, S.; ROUKES, M.L.; CHTCHELKANOVA, A.Y.; TREGGER, D.M. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science*, AAAS, v. 294, p. 1488-1495, 2001. DOI: 10.1126/science.1065389.
- [6] RENSMO, H.; KEIS, K.; LINDSTRÖM, H.; SÖDERGREN, S.; SOLBRAND, A.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S-E.; WANG, L.N.; MUHAMMED, M. High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 101, n. 14, p. 2598-2601, 1997. <https://doi.org/10.1021/jp962918b>.
- [7] LAW, M.; GREENE, L.E.; JOHNSON, J.C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells, *Nature Materials*, Springer Nature, v. 4, n. 6, 2005. DOI: 10.1038/nmat1387.

- [8] NOURI, A.; BENIAICHE, A.; BERNABÉ, M.S.; GUESSAS, H.; AZIZI, A. Photoluminescence study of Eu^{+3} doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method, *Optik*, Elsevier, v. 139, p. 104-110, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.075>.
- [9] FARHAT, S.; REKABY, M.; AWAD, R. Synthesis and Characterization of Er-Doped Nano ZnO Samples, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer Verlag, v. 31, n. 9, p. 3051-3061, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4548-9>.
- [10] YANG, W.; WANG, C.; HE, J., CHANG, Y., WANG, J.; CHEN, L.; CHEN, H.; GWO, S. Facile synthesis of large scale Er-doped ZnO flower-like structures with enhanced $1.54\mu m$ infrared emission , *Physica status solidi A*, Wiley-VCH Verlag, v. 205, n. 5, p. 1190-1195, 2008. DOI: 10.1002/pssa.200723476.
- [11] PATIL, P.S. Versatility of chemical Spray Pyrolysis technique, *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 59, n. 3, p. 185-198, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8).
- [12] DE HERVAL, L.K.S; ARSLANLAR, Y.T.; AYVACIKLI, M.; IIKAWA, F.; NOBREGA, J.A.; PIZANI, P.S; GOBATO, Y.G.; CAN, N.; HENINI, M.; DE GODOY, M.P.F. Enhancement of the luminescence intensity by co-doping Mn^{+2} into Er^{+3} -doped $SrAl_2O_4$, *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 163, p. 17-20, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.031>.
- [13] YU, N.; LIU, F.; LI, X.; Pan, Z. Near infrared long-persistent phosphorescence in $SrAl_2O_4$: Eu^{+2} , Dy^{+3} , Er^{+3} phosphors based on persistent energy transfer, *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 95, p. 231110, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3272672>
- [14] BUBENDORFF, J.; EBOTHÉ, J.; EI HICHOU A.; DOUNIA R.; ADDOU, M. Luminescent spectroscopy and imaging of textured sprayed Er-doped ZnO films in the near ultraviolet and visible regions, *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 100, p. 014505, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2211347>.
- [15] CHOI, M.H.; MA, T.Y. Erbium concentration effects on the structural and photoluminescence properties of ZnO:Er films, *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 12, p. 1835-1838, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.014>.

- [16] LAMRANI, M. A.; ADDOU, M.; SOFIANI, Z.; SAHRAOUI, B.; EBOTHÉ, J.; EL HICHOU, A.; FELLAHI, N.; BERNÈDE, J.C.; DOUNIA, R. Cathodoluminescent and nonlinear optical properties of undoped and erbium doped nanostructured ZnO films deposited by spray pyrolysis, *Optics Communications*, Elsevier, v. 277, p. 196-201, 2007. DOI:10.1016/j.optcom.2007.04.033.
- [17] SOFIANI, Z.; SAHRAOUI, B.; ADDOU, M.; ADHIRI R.; LAMRANI, M. A.; DGHOUGHI, L.; FELLAHI, N.; DERKOWSKA, B.; BALA, W. Third harmonic generation in undoped and X doped ZnO films (X: Ce, F, Er, Al, Sn) deposited by spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 101, n. 6, p. 063104, 2007. <https://doi.org/10.1063/1.2711143>.
- [18] PANATARANI, C.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K. The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu^{2+} and Eu^{3+} ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier. v. 65, n. 11, p. 1843-1847, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.008>.
- [19] WANG, X.; ZHANG, H.; LI, J.; MIAO, L.; Yang, Y. Effect of Eu doping concentration on the morphologies and optical properties of ZnO film prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 24, n. 6, p. 1883-1887, 2012. DOI: 10.1007/s10854-012-1029-6.
- [20] NKOSI, S.S.; KORTIDIS, I.; MOTAUNG, D.E.; MALGAS, G.F.; KEARTLAND, J.; SIDERAS-HADDAD, E.; FORBES, A.; MWAKIKUNGA, B.W.; SINHA-RAY, S.; KIRIAKIDIS, G. Orientation-dependent low field magnetic anomalies and room-temperature spintronic material – Mn doped ZnO films by aerosol spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 579, n. 5, p. 485-494, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.090>.
- [21] SHUANG, D.; ZHU, X.X.; WANG, J.B.; ZHONG, X.L.; HUANG, G.J.; HE, C. The influence of Mn content on luminescence properties in Mn-doped ZnO films deposited by ultrasonic spray assisted chemical vapor deposition, *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 14, p. 6085-6088, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.001>.
- [22] HAXEL, G.B.; HEDRICK, J.B.; ORRIS, G.J. Rare earth elements: critical resources for high technology, US Geological Survey fact sheet 087-02, Technical report, 2002. DOI: 10.3133/fs08702

- [23] CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T. Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC Recommendations, IUPAC, RSC Publishing, 2005.
- [24] FRANCISCO, C.S. Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.
- [25] SANSONE, A.E.S. Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios-X no Sistema $UO_2-Er_2O_3$. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, 2018.
- [26] HERVAL, H.K.S. Engenharia de Defeitos em Semicondutores de Gap Largo. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, UFSCar, 2016.
- [27] BECQUEREL J. Influence des variations de température sur l'absorption dans les corps solides, *Journal de Physique Archives*, v. 4, n. 9, p. 328-339, 1907. <https://doi.org/10.1051/radium:0190700409032801>.
- [28] JUSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, Wiley-VCH, v. 37, n. 22, p. 3084-3103, 1998.
- [29] VIANA, J.R.M. Influência da composição e condições de preparo de vidros aluminossilicato de cálcio na formação de diferentes valências do európio e na transferência de energia entre érbio e itérbio. Tese (Doutorado) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [30] BARRETO, P.G. Estudo da Influência do Itérbio na Conversão Ascendente de Frequências do Praseodímio em Nanocristais com Base e Óxido de Alumínio. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [31] COURTEILLE, P.W. Mecânica Quântica - Instituto de Física de São Carlos, USP, 2017.
- [32] SZE, S.M.; KWOK, K.NG. Physics of Semiconductor Devices, 3 ed., Wiley, New Jersey, 2007.
- [33] KWOK, K.NG. Complete Guide to Semiconductor Devices, 2 ed., Wiley, New Jersey, 2002.

- [34] VOGEL, D.; KRUGER, P.; POLLMANN, J. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials, *Physical Review B: Condensed Matter, APS Physics*, v. 52, n. 20, 1995. DOI: 10.1103/physrevb.52.r14316.
- [35] BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide, *Proceedings of the Physical Society, IOP Publishing*, v. 47, n. 5, p. 835-842, 1935. DOI: 10.1088/0959-5309/47/5/307.
- [36] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide, *Physical Review, APS Physics*, v. 142, n. 2, 1966, p. 570-574, 1966. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.570>.
- [37] GALLI, G.; COKER, J. E. Epitaxial ZnO on Sapphire, *Applied Physics Letters, AIP Publishing*, v. 16, n. 9, p. 439-441, 1970. <https://doi.org/10.1063/1.1653058>.
- [38] JAGADISH, C.; PEARTON S. J. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, 1 ed, Elsevier Science, 2006.
- [39] DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science, American Association for the Advancement of Science*, v. 287, n. 5455, p. 1019-1022, 2000. DOI: 10.1126/science.287.5455.1019.
- [40] PHILLIPS, J. C. Ionicity of the Chemical Bond in Crystals, *Reviews of Modern Physics, APS Physics*, v. 42, n. 3, p. 317-356, 1970. DOI: 10.1103/RevModPhys.42.317.
- [41] JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Physical Review B, APS Physics*, v. 48, n. 11, p. 7903, 1993. DOI: 10.1103/physrevb.48.7903.
- [42] GERWARD, L.; OLSEN, J. S. The High-Pressure Phase of Zincite, *Journal of Synchrotron Radiation, Wiley-Blackwell*, v. 2, p. 233-235, 1995. <https://doi.org/10.1107/S0909049595009447>.
- [43] LIDE, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 ed., CRC Press, New York, 1992.
- [44] MESSING, G.L., ZHANG, S.C.; JAYANTHI, G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society, Wiley-Blackwell*, v. 76, n. 11, p. 2707-2726, 1993. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>.

- [45] VERGNIÈRES, L.; ODIER, P.; WEISS, F.; BRUZEK, C.-E.; SAUGRAIN, J.-M. Epitaxial thick films by spray pyrolysis for coated conductors, *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 25, n. 12, p. 2951-2954, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.169>.
- [46] PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L.J. Thin film deposition using spray pyrolysis, *Journal of electroceramics*, Springer, v. 14, n. 2, p. 103-111, 2005.
- [47] VIGUIE, J.; SPITZ, J. Chemical vapor deposition at low temperatures, *Journal of the Electrochemical Society*, The Electrochemical Society, v. 122, n. 4, p. 585-588, 1975.
- [48] KANG, Y.C.; PARK, S.B.; KANG, Y.W. Preparation of high surface area nanophase particles by low pressure spray pyrolysis, *Nanostructured Materials*, Elsevier, v. 5, n. 7, p.777-791, 1995. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00289-Q](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00289-Q).
- [49] CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed., Editora Pearson, 2001.
- [50] SAWADA, Y.; KOBAYASHI, C.; SEKI, S.; FUNAKUBO, H. Highly conducting indium-tin-oxide transparent films fabricated by spray CVD using ethanol solution of indium (III) chloride and tin (IV) chloride, *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 409, n. 1, p. 46-50, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00102-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00102-5).
- [51] FUKANO, T.; MOTOHIRO, T. Low-Temperature Growth of Highly Crystallized Transparent Conductive Fluorine-Doped Tin Oxide Film by Intermittent Spray Pyrolysis Deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Elsevier, v. 82, n. 4, p. 567-575, 2004. DOI: 10.1016/j.solmat.2003.12.009.
- [52] BENHAOUA, B.; ABBAS, S.; RAHAL, A.; BENHAOUA, A.; AIDA, M.S. Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of $SnO_2:F$ thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications, *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 83, p. 78-88, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.017>.
- [53] IANHEZ-PEREIRA, C. Dopagem de érbio em Óxido de Zinco para Aplicações em Fotônica. Relatório IC PIBIC – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2017.

- [54] LANG, J., LI, X.; YANG, J.; YANG, L.; ZHANG, Y.; YAN, Y.; HAN, Q.; WEI, M.; GAO, M.; LIU, X., WANG, R. Rapid synthesis and luminescence of the Eu^{3+} , Er^{3+} co-doped ZnO quantum-dot chain via chemical precipitation method, *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 22, p. 9574-9577, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.067>.
- [55] FUKUI, T.; OHARA, S.; NAITO, M.; NOGI, K. Synthesis of NiO -YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis, *Powder technology*, Elsevier, v. 132, n. 1, p. 52-56, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00044-5).
- [56] LEE, J.D. *Concise Inorganic Chemistry*, 4 ed., Chapman-Hall, London, 1991.
- [57] IANHEZ-PEREIRA, C.; ONOFRE, Y.J.; RODRIGUES, A.G.; DE GODOY, M.P.F. Growth and characterization of Mn -doped ZnO thin films. DOI: 10.17648/bwsp-2017-70009.
- [58] KALLARACKEL, T.J.; RAJPUT, A. Gibbs Energy of Formation of Eu_3O_4 and EuO , *Journal of Chemical and Engineering Data*, ACS Publications, v. 61, n. 5, p. 1710-1717, 2016. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00728.
- [59] ONOFRE, Y.J. Síntese e caracterização de filmes do sistema $Zn_{(1-x)}Co_xO$ obtidos por spray pirólise. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- [60] SCOLFARO, D. Filmes Finos do sistema $Zn_{1-x}Cu_xO$ crescidos por Spray-Pirólise. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- [61] DOS REIS, S.L. Spray-Pirólise de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio e estanho. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- [62] SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- [63] JIA, Y.Q. Jia, Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions, *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v.95, n. 1, p. 184-187, 1991. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90388-X.

- [64] ROMÃO, R.M.; Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopados com Er^{+3} . Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 2011.
- [65] XIAO, F.; CHEN, R.; SHEN, Y.Q.; DONG, Z.L.; WANG, H.H.; ZHANG, Q.Y.; SUN, H.D. Efficient Energy Transfer and Enhanced Infrared Emission in Er-Doped $ZnO-SiO_2$ Composites, *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 24, p. 13458-13462, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp304075g>.
- [66] DESURVIRE, E.; SIMPSON, J.R. Evaluation of $I_{15/2}$ and $I_{13/2}$ Stark-level energies in erbium-doped aluminosilicate glass fibers, *Optics Letters*, OSA Publishing, v. 15, n. 10, p. 547-594, 1990. <https://doi.org/10.1364/OL.15.000547>.
- [67] TIAN, Y.; XU, R.; HU, L.; ZHANG, J. Spectroscopic properties and energy transfer process in Er^{+3} doped ZrF_4 -based fluoride glass for $2.7\mu m$ laser materials, *Optical Materials*, Elsevier, v. 34, n. 1, p. 308-312, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.09.004>.
- [68] MIYAKAWA, T.; DEXTER, D.L. Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids, *Physical Review B: Solid State*, APS Physics, v. 1, n. 117, 1970. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2961>.
- [69] WEI, T.; TIAN, Y.; TIAN, C.; JING, X.; ZHANG J.; ZHANG L.; XU, S. Optical spectroscopy and population behavior between $I_{11/2}$ and $I_{13/2}$ levels of erbium doped germanate glass, *Optical Materials Express*, Optical Society of America, v. 4, n. 10, 2014. DOI:10.1364/OME.4.002150.
- [70] SCOLFARO, D.; ONOFRE, Y.J.; TEODORO, M.D.; DE GODOY, M.P.F. Atmosphere-Dependent Photoconductivity of ZnO in the Urbach Tail, *International Journal of Photoenergy*, Hindawi, v. 1, n. 8, 2018. DOI: 10.1155/2018/8607247.
- [71] VETTUMPERUMAL, R.; KALYANARAMAN, S.; THANGAVEL, R. Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol-gel thin films, *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 158, p. 493-500, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.09.047>
- [72] BOUHOUCHE, S.; BENSOUICI, F.; TOUBANE, M.; AZIZI, A.; OTMANI, A.; CHEBOUT, K; KEZZOULA, F.; TALA-IGHIL, R.; BOUOUDINA, M. Ef-

- fect of Er^{+3} doping on structural, morphological and photocatalytical properties of ZnO thin films, *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 5, 2018. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac4e8>.
- [73] HEO, Y.; NORTON, D.; PEARTON, S. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 7, p. 073502, 2005. DOI: 10.1063/1.2064308.
- [74] ONOFRE, Y.J.; de CASTRO S.; DE GODOY, M.P.F. Effect of traps localization in ZnO thin films by photoluminescence spectroscopy, *Materials Letters*, Elsevier, v. 188, n. 1, p. 37-40, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.081>.