

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Alyne Marques Aragão das Neves

**Caracterização de Filmes Finos de ZnO:Ho  
Crescidos por Spray-Pirólise**

São Carlos

2023

Alyne Marques Aragão das Neves

## **Caracterização de Filmes Finos de ZnO:Ho Crescidos por Spray-Pirólise**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção do grau de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos

2023



*Dedico este trabalho a todos que me acompanharam, apoiaram e orientaram nessa jornada da graduação.*

*“A natureza está escrita neste magnífico livro que continuamente se abre diante de nossos olhos - isto é, o universo - e que não se pode compreender antes de aprender a linguagem e os caracteres com os quais está escrito. O livro está escrito em linguagem matemática, e os caracteres são triângulos, círculos e outras formas geométricas, sem os quais é impossível compreender uma palavra sequer; sem os quais se vagueia, em vão, por um labirinto escuro.”*

*(Galileu Galilei)*

# Resumo

A pesquisa relatada neste trabalho se propôs à investigação dos efeitos de dopagem de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) com o íon terra-rara hólmio ( $\text{Ho}^{3+}$ ) e à determinação de uma condição ótima de dopagem para a luminescência do elemento dopante. Para a deposição dos filmes, foi empregada a técnica de spray-pirólise, considerando diferentes concentrações nominais do terra-rara dentro do intervalo de 1 a 5%. As propriedades estruturais dos filmes foram estudadas por meio da técnica de Difração de Raios-X (DRX), ao passo que as características morfológicas e de composição foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Para a investigação das propriedades ópticas, foram empregadas a Espectroscopia de Absorção UV-Vis e a Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), nesta última considerando excitações nos comprimentos de onda 450 nm e 325 nm e temperaturas em torno de 77 K. Os resultados de DRX revelaram que os filmes são policristalinos na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, sem uma orientação preferencial de crescimento e que os tamanhos dos cristalitos nas orientações (002) e (101) apresentaram valores de 6,9 a 18 nm, aumentando com o aumento da concentração do dopante. Das micrografias de MEV, obteve-se aspectos da superfície das amostras e que o tamanho médio dos grãos variou de 1,0 a 2,75  $\mu\text{m}$ . Os espectros de EDS, por sua vez, proporcionaram as concentrações reais do terra-rara. Os resultados de Absorção UV-Vis mostraram picos de absorção do terra-rara nas amostras de 3 a 5%, que se encontravam nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro. Foram calculadas também as bandas de absorção  $E_g$  da matriz de ZnO, que assumiu valores entre 3,10 e 3,19 eV. Os espectros de PL evidenciaram emissões da matriz, na região do UV, e do dopante, em regiões do visível. Além disso, foi observado o efeito de diminuição da intensidade da luminescência do terra-rara com o aumento da temperatura, atribuído ao aumento de interações elétron-fônon. Foi observado também o levantamento de degenerescência nos níveis do  $\text{Ho}^{3+}$ , causado pela interação com o campo cristalino do ZnO.

**Palavras-chave:** óxido de zinco, terras-raras, hólmio, fotoluminescência, filmes finos, spray-pirólise.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura de bandas típica de um semicondutor. Para que os elétrons da banda de valência ocupem estados na banda de condução, é necessário fornecer energia de valor igual ou maior que $E_g$ (energia do <i>gap</i> ). . . . .	13
Figura 2 – Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita (ESCUADERO; ESCAMILLA, 2011) . . . . .	15
Figura 3 – Níveis de Energia do Holmio trivalente. Adaptado de (DIEKE; CROSSWHITE, 1963) . . . . .	17
Figura 4 – Aberturas de nível causadas por interações coulombianas, spin-órbita e com campo cristalino. Adaptado de (RISEBERG; WEBER, 1977) . . . . .	18
Figura 5 – Representação esquemática do sistema experimental utilizado na deposição dos filmes de ZnO:Ho. . . . .	20
Figura 6 – Filmes finos de ZnO puro e dopado com $\text{Ho}^{3+}$ nas porcentagens indicadas. As amostras foram cortadas para submissão aos procedimentos de medida. No caso das amostras de ZnO puro e dopado com 3%, alguns fragmentos foram arranjados para tirar a fotografia . . . . .	22
Figura 7 – Representação do fenômeno da difração de raios-X em planos atômicos paralelos de um cristal. As setas brancas representam os feixes de raios-X e as linhas pretas horizontais representam os planos cristalinos (KITTEL, 1996). . . . .	23
Figura 8 – Representação esquemática da geometria de coleta de medidas em um espectrômetro de Raios-X (CULLITY; STOCK, 2001). . . . .	24
Figura 9 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. . . . .	25
Figura 10 – Esquema dos componentes básicos de um espectrofotômetro. . . . .	26
Figura 11 – Diagrama da montagem experimental utilizada na espectroscopia de fotoluminescência. . . . .	27
Figura 12 – Difractogramas das amostras de ZnO puro e dopado com Ho, em comparação com o padrão de difração do ZnO conforme a referência JCPDS 36-1451. No topo da figura, o padrão de difração do $\text{Ho}_2\text{O}_3$ conforme a referência ICSD 033655. . . . .	28
Figura 13 – Fatores de textura ( $T_c$ ) das orientações cristalográficas das amostras de ZnO puro e dopadas. . . . .	30
Figura 14 – Tamanho do cristalito nas orientações (002) e (101) em função da porcentagem de Ho de cada amostra. . . . .	31
Figura 15 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 100 $\mu\text{m}$ (1.000x de magnificação). . . . .	32

Figura 16 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 20 $\mu\text{m}$ (5.000x de magnificação). . . . .	33
Figura 17 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 5 $\mu\text{m}$ (20.000x de magnificação). Em verde, temos as formas em hastes mencionadas no texto. . . . .	33
Figura 18 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 5 $\mu\text{m}$ (20.000x de magnificação). . . . .	34
Figura 19 – Gráficos de (a), (c) Absorbância e (b), (d) Transmitância. . . . .	35
Figura 20 – (a) Picos de absorção ressaltados. (b) Diagrama de níveis de energia do Ho trivalente. As setas representam as transições a partir do nível fundamental ( $^5\text{I}_8$ ) coerentes com às absorções observadas. . . . .	36
Figura 21 – Gráficos de $dT/d\lambda$ para os filmes de (a) ZnO puro e dopado com 1 e 2% de Ho e (b) dopado com 3 a 5% de Ho. Em (c), temos a sobreposição das curvas de Transmitância e de $dT/d\lambda$ para o filme de ZnO, ilustrando a relação entre a inversão na concavidade da curva de Transmitância (ponto de inflexão) e o máximo da derivada correspondente a $E_g$ . . . . .	37
Figura 22 – Espectros de emissão das amostras de ZnO puro e dopado com 1 a 3% de Ho, com $\lambda_{exc} = 450\text{nm}$ . . . . .	38
Figura 23 – Espectros de emissão das amostras de ZnO dopado com 4 e 5% de Ho, com $\lambda_{exc} = 450\text{nm}$ . . . . .	39
Figura 24 – (a) Comparação entre os espectros de absorção e de PL da amostra de ZnO:Ho(5%). Em (b), temos o mesmo espectro de PL sugerindo uma banda de absorção em 660 nm. . . . .	39
Figura 25 – Transições representadas no diagrama de níveis do $\text{Ho}^{3+}$ . A seta a azul indica a excitação fornecida pelo laser em 450 nm, que promove os elétrons do estado fundamental ao estado excitado $^5\text{G}_6$ . As setas verdes e vermelhas representam as transições de decaimento compatíveis com as emissões observadas. . . . .	40
Figura 26 – . . . . .	41
Figura 27 – Espectros de PL das amostras de ZnO puro e dopado, com $\lambda_{exc} = 325$ nm. . . . .	42
Figura 28 – Espectros de PL das amostras de ZnO puro e dopado, na região 440-600 nm. . . . .	43
Figura 29 – Espectro de fotoluminescência do ZnO para $\lambda_{exc}=325$ nm tomado em $T=300\text{K}$ , onde estão assinaladas a emissão do <i>gap</i> da matriz, na região do UV, e a emissão dos defeitos da estrutura cristalina, na região do visível. . . . .	44
Figura 30 – Comparação entre espectros de absorção e PL das amostras de (a) ZnO:Ho(3%) e (b) ZnO:Ho(5%). . . . .	45

Figura 31 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 50 $\mu\text{m}$ (2.000x de magnificação). . . . .	51
Figura 32 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 10 $\mu\text{m}$ (10.000x de magnificação). . . . .	51
Figura 33 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 2 $\mu\text{m}$ (50.000x de magnificação). . . . .	52

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Código identificador de cada amostra, juntamente com os volumes $Vol_{AZn}$ e $Vol_{AHo}$ das soluções iniciais de acetato de zinco e acetato de hólmio, respectivamente, e número de ciclos de deposição. . . . .	21
Tabela 2 – Posição central do pico, $FWHM$ e tamanho de cristalito para a orientação (002) de cada amostra. . . . .	31
Tabela 3 – Posição central do pico, $FWHM$ e tamanho de cristalito para a orientação (101) de cada amostra. . . . .	31
Tabela 4 – Tamanhos médios de grão dos filmes e desvio padrão $\sigma$ . . . . .	34
Tabela 5 – Concentrações nominais $x_{nom}$ de hólmio, concentrações médias experimentais $x_{exp}$ e o desvio padrão $\sigma$ da média calculadas para cada amostra. . . . .	34
Tabela 6 – Transições e respectivos comprimentos de onda e energia para as absorções observadas. . . . .	36
Tabela 7 – Energia do $gap$ ( $E_g$ ) e comprimento de onda correspondente ( $\lambda$ ). . . . .	37
Tabela 8 – Transições compatíveis com as emissões observadas nos respectivos comprimentos de onda e energias. . . . .	40
Tabela 9 – Transições de absorção do Ho trivalente observadas nos espectros de PL, com $\lambda_{exc}=325$ nm, e respectivos comprimentos de onda e energias. . . . .	44

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>13</b>
<b>3.1</b>	<b>Semicondutores</b>	<b>13</b>
3.1.1	Defeitos Pontuais e Dopagem	14
3.1.2	Óxido de Zinco	14
<b>3.2</b>	<b>Terras-Raras</b>	<b>15</b>
3.2.1	Hólmio Trivalente	16
<b>4</b>	<b>SÍNTESE DE AMOSTRAS</b>	<b>19</b>
<b>4.1</b>	<b>Spray-Pirólise</b>	<b>19</b>
<b>4.2</b>	<b>Deposição dos Filmes Finos de ZnO:Ho</b>	<b>20</b>
<b>5</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>5.1</b>	<b>Difração de Raios-X</b>	<b>23</b>
<b>5.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>24</b>
<b>5.3</b>	<b>Espectroscopia de Absorção Óptica</b>	<b>25</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>ANÁLISE DE RESULTADOS</b>	<b>28</b>
<b>6.1</b>	<b>Propriedades Estruturais e Morfológicas</b>	<b>28</b>
6.1.1	Difração de Raios-X	28
6.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
<b>6.2</b>	<b>Propriedades Ópticas</b>	<b>35</b>
6.2.1	Absorção Óptica	35
6.2.2	Fotoluminescência	38
6.2.2.1	Fotoluminescência: 450 nm	38
6.2.2.2	Fotoluminescência: 325nm	42
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>46</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>48</b>
	<b>APÊNDICE A – MICROGRAFIAS</b>	<b>51</b>



# 1 Introdução

O óxido de zinco (ZnO) é um material semiconductor de *gap* direto e largo, de  $\approx 3,37$  eV (POPA et al., 2021) e amplamente empregado na aplicação em dispositivos eletrônicos, em virtude de aspectos como não-toxicidade, baixo custo de produção e a possibilidade de ajustar suas propriedades por meio de diversas técnicas de fabricação e dopagem. Caracterizado por uma absorção óptica na região do UV, é possível utilizar o ZnO na confecção de semicondutores transparentes e torna-se interessante a dopagem com íons terras-raras, dado que esses elementos apresentam linhas estreitas de absorção e emissão dentro do espectro visível (HUFNER, 1978). Os elementos terras-raras, também conhecidos como lantanídeos, pertencem ao período 6 da tabela periódica e, atualmente, são matéria-prima essencial na indústria tecnológica, com aplicações variando desde dispositivos optoeletrônicos de comunicação a equipamentos de medicina (BALARAM, 2019). O hólmio (Ho) é o elemento terra-rara de número atômico 67 e seu íon trivalente emite emissões ópticas na região do infravermelho, característica que consolidou sua aplicação em lasers cirúrgicos (KRONENBERG; TRAXER, 2015). O íon possui também emissões ópticas nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro visível, tornando-o atrante para fabricação de diodos emissores de luz e lasers de comprimentos de onda visíveis (SINGH et al., 2020).

Existem poucos trabalhos sobre filmes finos de ZnO dopado com Ho, dentre os quais alguns relatam a síntese de amostras com concentrações de 1 a 10% (MEREU et al., 2013) (POPA et al., 2021) (RAI et al., 2011). Nesses trabalhos, houve concordância de que, para concentrações de até 5% de Ho, a fase cristalina correspondia à do ZnO na estrutura hexagonal wurtzita, sem formação de uma fase de óxido de hólmio. Uma propriedade interessante, observada no estudo de (RAI et al., 2011), foi o comportamento paramagnético e ferromagnético em temperatura ambiente de filmes de ZnO dopados, respectivamente, com 4 e 5% de Ho, em contraposição ao comportamento diamagnético apresentado pelo ZnO puro.

Dos trabalhos citados, dois relatam a investigação de propriedades fotoluminescentes e apenas um observou emissão do terra-rara no espectro visível (POPA et al., 2021). Na busca por referências bibliográficas para este trabalho, não encontramos relatos sobre filmes finos de ZnO:Ho fabricados especificamente por spray-pirólise.

Motivado pelo interesse em filmes finos de ZnO:Ho pelo potencial de aplicação em dispositivos optoeletrônicos e perante a escassez de relatos sobre as propriedades de fotoluminescência desses materiais, este trabalho se propõe à investigação dos efeitos nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do ZnO causados pela inserção de

$\text{Ho}^{3+}$ , e visa também a determinação de uma condição ótima que favoreça a luminiscência do íon. Em vista disso, foram crescidos filmes finos de ZnO puro e dopado com Ho nas concentrações nominais de 1 a 5%, utilizando a técnica da spray-pirólise. A escolha do intervalo de concentração foi motivada pelo intuito de encontrar uma condição que evite a segregação de fase (observada para concentrações mais altas) e que ao mesmo tempo viabilize a luminescência do terra-rara. Isto está relacionado ao fato de que a formação de uma fase cristalina de óxido de hólmio implicaria o aparecimento de uma estrutura de bandas, que substituiria a estrutura discreta de níveis de energia do íon trivalente do hólmio.

O capítulo 2 esclarece os objetivos deste trabalho, enquanto o capítulo 3 contém alguns fundamentos teóricos no tema de semicondutores e terras-raras, necessários para o entendimento da pesquisa desenvolvida neste trabalho. O capítulo 4 descreve a metodologia utilizada para a síntese dos filmes finos por spray-pirólise, ao passo que o capítulo 5 apresenta as técnicas utilizadas na caracterização das amostras de ZnO e ZnO:Ho, isto é, Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura associada a Espectroscopia de Energia Dispersiva, Espectroscopia de Absorção UV-Vis e Espectroscopia de Fotoluminescência. Por fim, a análise dos resultados foi discutida em detalhes no capítulo 6.

## 2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a investigação dos efeitos de dopagem de filmes finos de ZnO com o íon terra-rara  $\text{Ho}^{3+}$ , visando a determinação de uma condição ótima para a luminescência do dopante. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de filmes finos de ZnO puro e dopado com concentrações nominais de 1 a 5% de  $\text{Ho}^{3+}$ ;
- Investigação das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes obtidos;
- Investigação das propriedades ópticas de absorção e emissão.

## 3 Fundamentos Teóricos

### 3.1 Semicondutores

Em termos de condutividade elétrica, materiais sólidos podem ser divididos nas seguintes categorias: condutores (metais), semicondutores e isolantes. Essa divisão é fundamentada no comportamento dos elétrons em sólidos que, conforme a teoria de bandas, ocupam estados distribuídos em bandas de energia. Entre as bandas existe uma região onde não há estados que possam ser ocupados por esses elétrons, chamada de banda proibida ou *gap* de energia (KITTEL, 1996). Os estados ocupados compõem o que chamamos de banda de valência, enquanto estados desocupados constituem a banda de condução. Metais apresentam bandas parcialmente preenchidas ou parcialmente vazias, ou seja, bandas que contém estados ainda disponíveis para ocupação eletrônica. Isolantes e semicondutores apresentam bandas completamente preenchidas (valência) e completamente vazias (condução), de modo que, para que os elétrons da banda de valência ocupem estados na banda de condução, é necessário fornecer energia de valor igual ou maior que a energia  $E_g$  do *gap*. A Figura 1 contém uma representação da estrutura de bandas de um semicondutor.

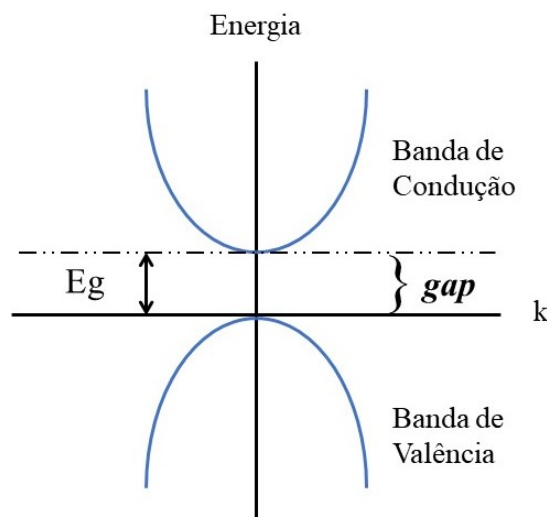


Figura 1 – Estrutura de bandas típica de um semicondutor. Para que os elétrons da banda de valência ocupem estados na banda de condução, é necessário fornecer energia de valor igual ou maior que  $E_g$  (energia do *gap*).

Os semicondutores são, em geral, sólidos cristalinos caracterizados por uma condutividade elétrica intermediária entre isolantes e metais, sendo essa propriedade também fortemente dependente da temperatura. Em 0 K, semicondutores se comportam como isolantes e sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura (ASHCROFT;

MERMIN, 1976). Na prática, semicondutores são isolantes, de modo que o aumento da condutividade elétrica pela inserção de impurezas (dopagem) é uma característica fundamental para o comportamento semicondutor de um determinado sólido.

### 3.1.1 Defeitos Pontuais e Dopagem

Em um cristal real, defeitos são definidos como regiões microscópicas em que o ordenamento dos átomos difere de um cristal ideal, de maneira a criar uma desordem localizada no arranjo cristalino. Essas imperfeições podem ser de três tipos: pontuais, lineares e superficiais. Em geral, os defeitos e impurezas presentes em cristais são responsáveis por estabelecer diferentes propriedades mecânicas, como deformação e resistência a cisalhamento, propriedades elétricas, como condutividade, e propriedades ópticas, como a resposta luminescente a excitações (KITTEL, 1996) (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Os defeitos pontuais mais comumente encontrados em sólidos cristalinos são impurezas causadas pela substituição de átomos de rede por outros átomos, vacâncias causadas pela ausência de átomos em pontos da rede e, por fim, presença de átomos em posições intermediárias da rede, chamados de defeitos intersticiais. Nesse sentido, a dopagem é definida como a inserção proposital de impurezas (átomos ou íons), com intuito de modificar as propriedades físicas do material e adequá-lo a uma determinada aplicação (KITTEL, 1996).

### 3.1.2 Óxido de Zinco

Óxidos semicondutores são materiais compostos por uma combinação de metais e o elemento oxigênio e que apresentam propriedades semicondutoras. Estudos sobre esses materiais estão amplamente presentes na literatura, devido ao potencial de aplicação na indústria de dispositivos eletrônicos. O óxido de zinco (ZnO), por exemplo, pode ser submetido ao processo de dopagem com diferentes elementos para desempenhar funções em diversos dispositivos como células solares (SHASHANKA et al., 2020), sensores (HASTIR; KOHLI; SINGH, 2017), lasers (HUANG et al., 2001) e diodos emissores de luz (HWANG et al., 2005).

O ZnO é um sólido cristalino semicondutor com *band gap* direto e largo de 3,37 eV. Em termos de estrutura cristalina, o ZnO possui três tipos de célula unitária: *zinc blende*, *rock salt* e hexagonal wurtzita, sendo esta última a mais estável (KUMAR et al., 2020). A estrutura hexagonal do tipo wurtzita está explicitada na Figura 2.

Além da vasta aplicabilidade, o ZnO é um componente não-tóxico, de baixo custo e que pode ser fabricado por uma infinidade de técnicas, dentre as quais podemos citar sol-gel (POPA et al., 2021) (MEREU et al., 2013) e sputtering (PETERSEN et al., 2010), amplamente utilizadas na deposição de filmes finos. Embora menos comum, a spray-pirólise

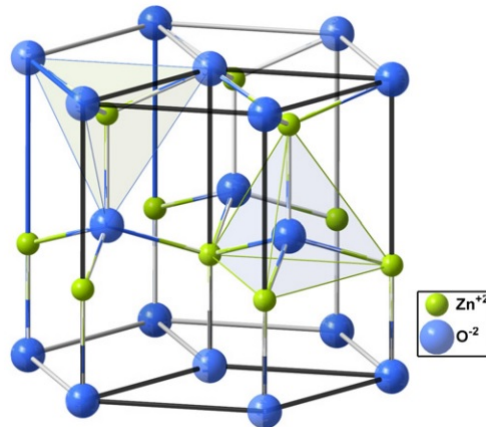


Figura 2 – Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita (ESCUDERO; ESCAMILLA, 2011)

também constitui uma técnica eficiente para o crescimento desses filmes (MANOUNI et al., 2006)(GODOY et al., 2020).

A energia do *gap* do ZnO estabelece uma banda de absorção óptica na região do UV, propriedade que viabiliza utilizá-lo na fabricação de semicondutores transparentes, enquanto a dopagem com íons terras-raras atribuiria a esses materiais propriedades de absorção e emissão em comprimentos de onda bem definidos.

## 3.2 Terras-Raras

Os elementos terras-raras são um conjunto formado pela série dos lantanídeos e os elementos Escândio e Ítrio da tabela periódica. Esses elementos não ocorrem de maneira isolada na natureza, sendo encontrados em uma variedade de minérios como silicatos, carbonatos, fosfatos e óxidos (BALARAM, 2019). Apesar de sua abundância na crosta terrestre ser relativamente alta, terras-raras geralmente se concentram em depósitos minerais de exploração inviável, ocasionando a carência de fontes desses elementos (HAXEL et al., 2002). O estado de oxidação mais estável, e conseqüentemente mais recorrente, nos íons terras-raras é o +3. Os estados +2 e +4, embora menos estáveis, também ocorrem em alguns dos elementos (PAWADE; CHOPRA; DHOBLE, 2020).

Uma característica comum à maioria dos terras-raras é a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^N6s^2$ , com preenchimento parcial dos níveis 4f. Nessa configuração, a quantidade de elétrons ocupando os níveis 4f é representada por N, que cresce com o aumento do número atômico e vale no máximo 14. Os orbitais 5s e 5p, mais externos que os 4f, também estão presentes na configuração eletrônica dos íons desses elementos. Quando os íons estão inseridos em uma matriz cristalina, os elétrons se tornam sujeitos à ação do campo cristalino, ou seja, do campo eletrostático gerado pela distribuição de cargas na rede. Nesse cenário, os elétrons 5s e 5p, por serem mais externos, proporcionam um efeito de blindagem

na interação dos elétrons 4f com os íons da matriz, o que resulta numa menor influência do campo cristalino nas transições de estado eletrônicas dos terras-raras (HUFNER, 1978).

As transições de estado dos elétrons em átomos e moléculas são governadas por regras de seleção, responsáveis por determinar as transições que podem ou não ocorrer. Nos terras-raras, essas transições podem ser de três tipos: dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético, de modo que para cada tipo se aplica um conjunto diferente de regras envolvendo os números quânticos dos estados inicial e final da transição (PEACOCK, 1975). Em resumo, uma transição de dipolo elétrico está associada à variação na distribuição de cargas em um átomo ou molécula, quantificada pelo vetor momento de dipolo elétrico. Similarmente, uma transição de quadrupolo elétrico implica mudança na distribuição de cargas associada à deformação da simetria da distribuição, avaliada pelo momento de quadrupolo elétrico. No caso de uma transição de dipolo magnético, ocorre a variação do momento de dipolo magnético, associada a variações de momento angular.

Em íons terras-raras, transições radiativas na região visível do espectro são predominantemente de dipolo elétrico. Embora transições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico também possam ocorrer, as contribuições para decaimentos radiativos são, em geral, insignificantes (RISEBERG; WEBER, 1977). No caso de uma transição de dipolo elétrico, o operador é ímpar. Isso significa que o operador dipolo elétrico, ao atuar sobre um estado, inverte a paridade. Os estados da configuração 4f em íons terras-raras livres possuem a mesma paridade, o que implica que transições dessa natureza não devem ocorrer entre os níveis 4f, visto que os estados inicial e final da transição não teriam paridades inversas. Entretanto, quando se trata de um íon inserido em um cristal, a configuração 4f sofre o acoplamento com outras configurações de diferente paridade pela ação do campo cristalino, resultando no relaxamento da regra de paridade e possibilitando a ocorrência das transições de dipolo elétrico (HUFNER, 1978).

### 3.2.1 Hólmio Trivalente

O hólmio é o elemento terra-rara de número atômico 67 e estado de oxidação recorrente +3. A distribuição eletrônica do átomo neutro é  $[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$ , enquanto que a do íon trivalente é  $[\text{Xe}]4f^{10}$ .

Nos íons terras-raras livres, os níveis eletrônicos têm origem na combinação de interações eletrostáticas e da interação spin-órbita, de modo que a hamiltoniana que descreve a dinâmica dos elétrons é dada por (POWELL, 1998):

$$H = H_0 + H_{SO} \quad (3.1)$$

onde  $H_0$  inclui a energia cinética e as interações eletrostáticas de cada elétron com o núcleo e com outros elétrons, ao passo que  $H_{SO}$  representa a interação spin-órbita.

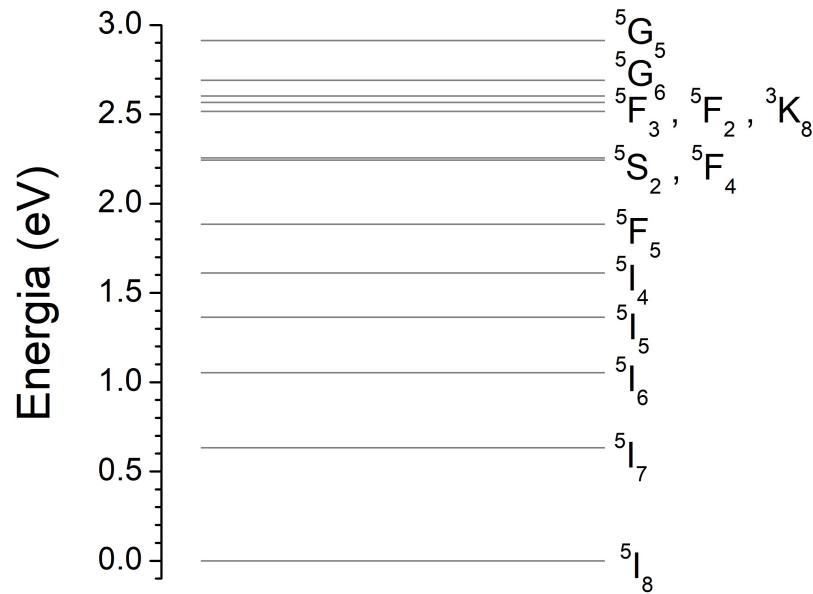


Figura 3 – Níveis de Energia do Holmio trivalente. Adaptado de (DIEKE; CROSSWHITE, 1963)

A Figura 3 apresenta o diagrama de níveis de energia para do íon livre  $\text{Ho}^{3+}$  em notação espectroscópica. Nessa notação, os níveis são descritos da seguinte maneira (HERZBERG, 1944):

$$n^{2S+1}L_J \quad (3.2)$$

Onde  $n$  é o número quântico principal,  $S$  é o valor total de spin e  $L$  é o momento angular orbital total, definindo os termos S ( $L=0$ ), P ( $L=1$ ), D ( $L=2$ ), F ( $L=3$ )... e assim sucessivamente. O momento angular total  $J$  é dado pela soma vetorial de  $L$  e  $S$ , podendo assumir valores de  $L+S$  até  $|L-S|$ , de 1 em 1, ou seja,

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (3.3)$$

Em geral, omite-se o valor de  $n$  na notação para os terras-raras, visto que para todos os níveis 4f,  $n=4$ . Para  $L>S$ , o número de possíveis valores, ou multiplicidade, de  $J$  é  $2S+1$ . Caso  $L<S$ , a multiplicidade será  $2L+1$ .

Para as transições eletrônicas de íons terras-raras livres, as regras de seleção são, essencialmente, as seguintes (HUFNER, 1978):

- Transição de Dipolo Elétrico:  $|\Delta S| = 0$  e  $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$ , juntamente com a regra de paridade;
- Transição de Quadrupolo Elétrico:  $|\Delta S| = 0$  e  $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2$ ;



- Transição de Dipolo Magnético:  $|\Delta S| = 0$ ,  $|\Delta L| = 0$  e  $|\Delta J| \leq 1$ , sendo proibidas transições  $J=0 \rightarrow J=0$ .

Quando os íons são inseridos em uma matriz cristalina, ocorre o relaxamento da regra  $\Delta S = 0$  e da regra de paridade aplicada a transições de dipolo elétrico. A interação com o campo cristalino é tratada como uma perturbação nos estados do íon livre, descrita pela termo  $H_{CF}$  adicionado à hamiltoniana da Equação 3.1, resultando na Equação 3.4 (POWELL, 1998):

$$H = H_0 + H_{SO} + H_{CF} \quad (3.4)$$

Em resumo, a posição dos níveis de energia de terras-raras inseridos em redes cristalinas tem origem nas interações coulombianas, spin-órbita e com o campo cristalino. A Figura 4 representa, em termos de número de onda, a magnitude das separações de um determinado nível de energia da configuração 4f causadas por cada uma dessas interações.

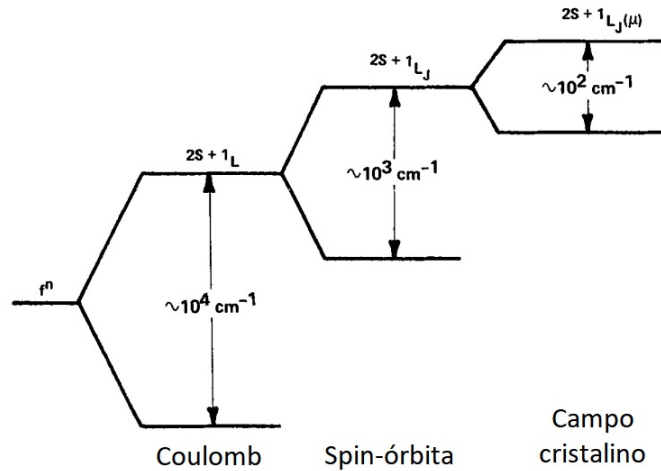


Figura 4 – Aberturas de nível causadas por interações coulombianas, spin-órbita e com campo cristalino. Adaptado de (RISEBERG; WEBER, 1977)

As aberturas causadas por interação coulombiana e spin-órbita são da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  e  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, ao passo que a abertura pelo campo cristalino, também chamada de *Stark Splitting*, é da ordem de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Os valores equivalentes em energia são obtidos por meio da Equação 3.5, onde  $k=1/\lambda$  representa o número de onda.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hck \quad (3.5)$$

Portanto, as aberturas causadas por interação coulombiana, spin-órbita e campo cristalino são, em energia, da ordem de 1,24 eV, 0,124 eV e 0,0124 eV, respectivamente.

## 4 Síntese de Amostras

### 4.1 Spray-Pirólise

As amostras estudadas neste trabalho foram obtidas utilizando a spray-pirólise, uma técnica de deposição química de filmes que consiste na pulverização de uma solução precursora em um substrato aquecido, onde os constituintes da substância sofrem decomposição térmica, reagem quimicamente entre si ou com substâncias externas (oxigênio, por exemplo) e formam o material final. De maneira resumida, o procedimento da spray-pirólise pode ser descrito pelas seguintes etapas (MOONEY; RADDING, 2003):

- **Atomização:** a solução precursora é convertida em microgotas por um gás de arraste quando este a pulveriza em direção a um substrato aquecido;
- **Evaporação do solvente:** o solvente deve ser necessariamente volátil no intervalo de temperatura trabalhado, para que possa evaporar durante o processo de deposição. A evaporação ocorrer antes ou depois das gotículas chegarem ao substrato influencia em uma menor ou maior homogeneidade dos filmes;
- **Pirólise:** as moléculas orgânicas do precursor sofrem a decomposição térmica e os produtos finais da reação serão o sólido desejado, dióxido de carbono e água;
- **Deposição:** as partículas do sólido chegam ao substrato, onde interagem e aglomeram-se, resultando na formação do filme.

O processo de deposição é cíclico, uma vez que as etapas são repetidas e cada ciclo deposita uma quantidade de sólido no substrato. Quanto maior o número de ciclos, maior a espessura do filme resultante. A escolha dos reagentes apropriados é fundamental nessa técnica, pois o objetivo é que os constituintes indesejados da solução, como o solvente, sejam voláteis no intervalo de temperatura da deposição. Esse intervalo, por sua vez, é outro aspecto importante. Assim como é necessária a evaporação do solvente durante o processo, é necessário trabalhar abaixo do ponto de fusão dos constituintes desejados no material final (GAVRILOVIĆ; JOVANOVIĆ; DRAMIĆANIN, 2018). Além dos reagentes e da temperatura, outros parâmetros levados em conta na spray-pirólise são a molaridade e o fluxo da solução precursora e a composição e pressão do gás de arraste. O fluxo da solução e a pressão do gás de arraste são parâmetros necessários ao controle da atomização, ao passo que a composição do gás determina a ocorrência ou não de reações deste com a solução (MOONEY; RADDING, 2003).

A molaridade, ou concentração molar, descreve a quantidade de moles de soluto dissolvidos em um litro de solvente conforme a Equação 4.1:

$$M = \frac{n^{\circ} \text{demols}}{\text{Volume}(L)} = \frac{m(g)}{MM\left(\frac{g}{\text{mol}}\right) \cdot V(L)} \quad (4.1)$$

onde  $m$  é a massa do soluto,  $MM$  é a massa molar do soluto e  $V$ , o volume do solvente. Em estudos recentes, o [Grupo de Óxidos Semicondutores](#) da UFSCar investigou a influência da molaridade da solução precursora no ordenamento cristalino do ZnO crescido por spray-pirólise ([GODOY et al., 2020](#)). O intervalo de molaridade considerado foi de  $10^{-3}$  a 1 e a conclusão foi que para valores acima de  $10^{-1}$ , os cristalitos não possuem uma orientação preferencial, indicando um baixo ordenamento na estrutura. Para molaridades mais baixas, a orientação (002) se torna proeminente, indicando uma estrutura com alto ordenamento dos cristalitos.

O tempo de crescimento de amostras também é afetado pela molaridade da solução. Molaridades mais baixas significam uma quantidade menor de soluto dissolvida em 1L de solvente, se comparadas com molaridades mais altas. Isso quer dizer que em um único ciclo de deposição, menos partículas sólidas serão depositadas no substrato, resultando na necessidade de mais tempo para crescer um filme de espessura igual a outro filme crescido com maior molaridade.

## 4.2 Deposição dos Filmes Finos de ZnO:Ho

Considerando os objetivos de investigar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes finos de ZnO dopados com Ho, foram crescidas amostras com diferentes concentrações de dopagem utilizando a técnica de spray-pirólise. A Figura 5 ilustra o sistema experimental utilizado.

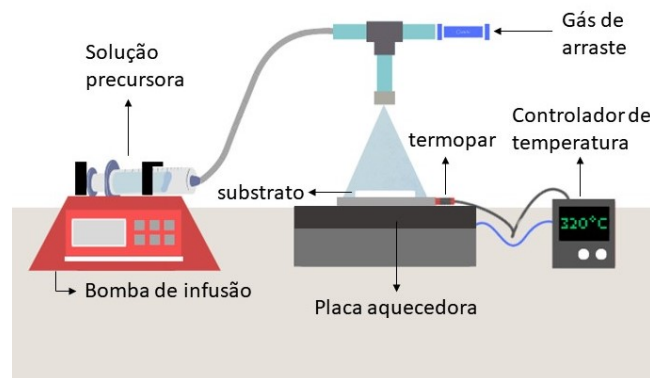
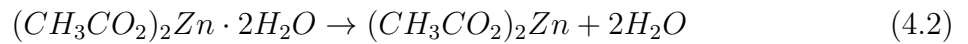


Figura 5 – Representação esquemática do sistema experimental utilizado na deposição dos filmes de ZnO:Ho.

A concentração do íon  $\text{Ho}^{3+}$  influencia na composição e na estrutura final dos filmes, de maneira que uma concentração suficientemente alta poderia ocasionar a reação de oxidação do hólmio, resultando na formação do composto óxido de hólmio ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ). Levando isso em consideração, optou-se por concentrações nominais no intervalo de 1-5% do terra-rara.

A molaridade escolhida para a solução precursora foi  $10^{-1}$ , escolha motivada pela necessidade de otimizar o tempo de síntese de 6 amostras. O preparo da solução consistiu na mistura de duas soluções aquosas iniciais: uma de acetato de zinco dihidratado ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e outra de acetato de hólmio monohidratado ( $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Ho}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). A solução é contida dentro de uma seringa acoplada a uma bomba de infusão, que faz o controle do fluxo a uma velocidade de 0,3 ml/min. Ao chegar no bico atomizador, a substância é pulverizada com o auxílio de um gás de arraste (ar comprimido) à uma pressão de 0,08 MPa. O material é depositado em um substrato de vidro (lamínula de microscópio) mantido a 280-320°C por um controlador de temperatura. Esse processo foi repetido em ciclos de 1 minuto e com intervalo entre ciclos também de 1 minuto.

As reações químicas contidas nas Equações 4.2 e 4.3 apresentam uma possível via de transformação do acetato de zinco em óxido de zinco durante o processo de deposição.



Cada amostra demandou uma solução final diferente, com a mistura das soluções iniciais em proporções de volume coerentes com as concentrações de dopagem pretendidas. A Tabela 1 contém os volumes das soluções de acetato de zinco ( $\text{Vol}_{\text{AZn}}$ ) e de acetato de hólmio ( $\text{Vol}_{\text{AHo}}$ ) utilizadas em cada solução final e o número de ciclos de deposição de cada amostra.

Tabela 1 – Código identificador de cada amostra, juntamente com os volumes  $\text{Vol}_{\text{AZn}}$  e  $\text{Vol}_{\text{AHo}}$  das soluções iniciais de acetato de zinco e acetato de hólmio, respectivamente, e número de ciclos de deposição.

Código	Amostra	$\text{Vol}_{\text{AZn}}$ (ml)	$\text{Vol}_{\text{AHo}}$ (ml)	nº de ciclos
SP459	ZnO	10	0	14
SP455	ZnO:Ho(1%)	9,9	0,1	14
SP456	ZnO:Ho(2%)	9,8	0,2	8
SP457	ZnO:Ho(3%)	9,7	0,3	14
SP463	ZnO:Ho(4%)	9,6	0,4	18
SP464	ZnO:Ho(5%)	9,5	0,5	18

Os filmes finos obtidos e estudados neste trabalho, contidos na Figura 6, apresentaram uma aparência opaca, de coloração esbranquiçada e levemente amarela. Contudo, é possível perceber uma baixa transparência pela visibilidade das linhas da folha sobre a qual estão as amostras na Figura 6a.

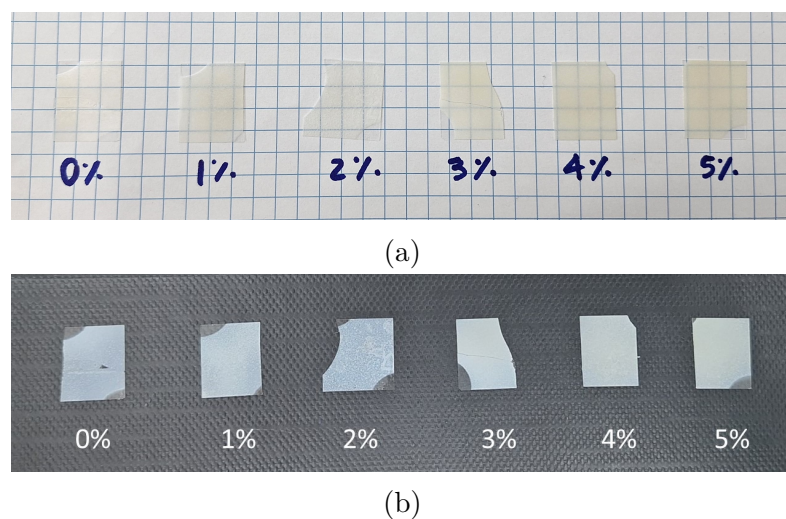


Figura 6 – Filmes finos de ZnO puro e dopado com  $\text{Ho}^{3+}$  nas porcentagens indicadas. As amostras foram cortadas para submissão aos procedimentos de medida. No caso das amostras de ZnO puro e dopado com 3%, alguns fragmentos foram arranjados para tirar a fotografia

## 5 Técnicas de Caracterização

### 5.1 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma das técnicas utilizadas na investigação da estrutura de sólidos cristalinos. O fenômeno da difração em cristais ocorre quando a radiação eletromagnética incidente possui comprimento de onda da ordem do parâmetro de rede, ou seja, da distância entre os átomos que constituem o cristal. Nesse cenário, os átomos atuam como centros espalhadores dos feixes (ou fótons) da radiação incidente. Quando espalhados em fase, os feixes interferem-se construtivamente, de modo que se reforcem em intensidade e construam o padrão de difração característico de um determinado material.

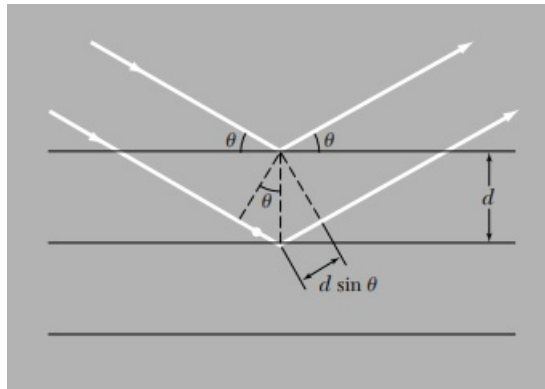


Figura 7 – Representação do fenômeno da difração de raios-X em planos atômicos paralelos de um cristal. As setas brancas representam os feixes de raios-X e as linhas pretas horizontais representam os planos cristalinos (KITTEL, 1996).

A condição essencial para que ocorra a difração é que a diferença de caminho óptico dos feixes difratados seja igual a inteiros do comprimento de onda da radiação. Esta condição é descrita pela Lei de Bragg, explicitada na seguinte equação (KITTEL, 1996):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

onde  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos atômicos cristalinos,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe e o plano de incidência e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (no caso, os raios-X). Os índices (hkl) indicam a família dos planos cristalinos envolvidos na difração. A variável  $n$  indica a ordem da difração, de maneira que se a diferença de caminho óptico for igual a  $\lambda$ ,  $n=1$  e temos a 1ª ordem da difração. Se for igual  $2\lambda$ , temos  $n=2$  e a 2ª ordem da difração e assim sucessivamente. Levando em consideração o limite de 1 para o valor de  $\sin\theta$ , a Equação 5.1 só pode ser satisfeita se  $\lambda \leq 2d_{hkl}$  (CULLITY; STOCK, 2001).

Experimentalmente, o padrão difração de um determinado sólido cristalino pode ser obtido por um difratômetro de Raios-X. A Figura 8 contém um esquema da geometria utilizada na coleta de medidas, chamada de Bragg-Brentano ou  $\theta$ - $2\theta$ .

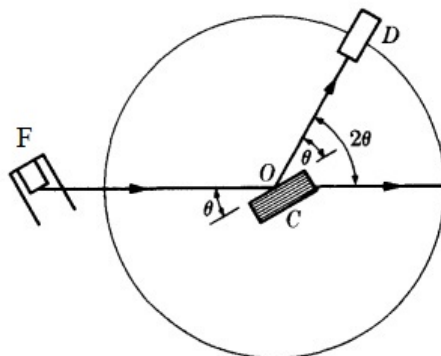


Figura 8 – Representação esquemática da geometria de coleta de medidas em um espectrômetro de Raios-X (CULLITY; STOCK, 2001).

Os elementos fundamentais do difratômetro são uma fonte de raios-X e um detector, representados na figura por F e D, respectivamente. A amostra é posicionada de modo que sua superfície forme um ângulo  $\theta$  com a fonte. A amostra é rotacionada em relação à fonte, juntamente com o detector, no ângulo de varredura  $2\theta$ . A intensidade do feixe difratado é detectada e registrada para cada valor de  $2\theta$  no intervalo considerado, produzindo o espectro de difração do material.

## 5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada na investigação de propriedades microestruturais e morfológicas de materiais, por meio de imagens de alta resolução (da ordem de micrômetros e nanômetros) que fornecem informações de superfície como textura, presença de rachaduras, tamanho médio dos grãos e a distribuição destes. Quando equipada com um espectrômetro para executar a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a microscopia também identifica e fornece a concentração local dos elementos que compõem o material.

A Figura 9 ilustra os componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura. A amostra a ser analisada é colocada em um suporte móvel, onde será varrida por um feixe de elétrons altamente energético gerado por uma fonte e focalizado por um conjunto de lentes magnéticas (SINGH, 2016). Ao incidir sobre a amostra, os elétrons do feixe podem interagir com o material das seguintes formas:

- por meio de colisões elásticas com os núcleos dos átomos, resultando em feixes de elétrons retroespalhados que serão identificados pelo detector BSE (*Back-Scattered*

*Electrons*);

- por meio de colisões inelásticas, transferindo parte da energia para elétrons dos átomos do material, que serão ejetados e formarão feixes secundários, identificados pelo detector SE (*Secondary Electrons*).

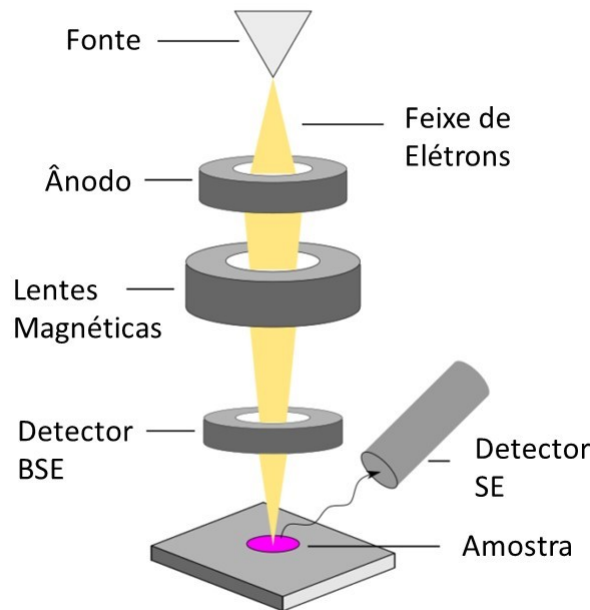


Figura 9 – Representação esquemática de um microscópio eletrônico de varredura.

No cenário em que um elétron é removido de um orbital atômico, o átomo fica instável e a vacância deixada é rapidamente ocupada por um elétron de outro nível orbital mais energético, ocasionando uma série de transições eletrônicas que ocorrem até o átomo se estabilizar. Nessas transições, os elétrons emitem energia por meio de fótons e a remoção de elétrons de camadas mais internas do átomo resulta na emissão de fótons na faixa dos raios-X. A identificação desses raios-X, que são característicos dos níveis discretos do átomo de um determinado elemento, configura a técnica da Espectroscopia de Energia Dispersiva.

### 5.3 Espectroscopia de Absorção Óptica

Uma das técnicas empregadas na investigação de propriedades ópticas de materiais sólidos é a espectroscopia de absorção UV-Vis, que, no contexto de semicondutores, permite obter informações sobre o *gap* e sobre absorções de elementos dopantes por meio de medidas de absorbância e transmitância óptica.



Essa técnica consiste em quantificar a fração absorvida ou transmitida da luz que incide sobre o material a ser estudado, abrangendo comprimentos de onda desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Para isso, utiliza-se um equipamento chamado espectrofotômetro, cujos componentes básicos estão ilustrado na Figura 10.

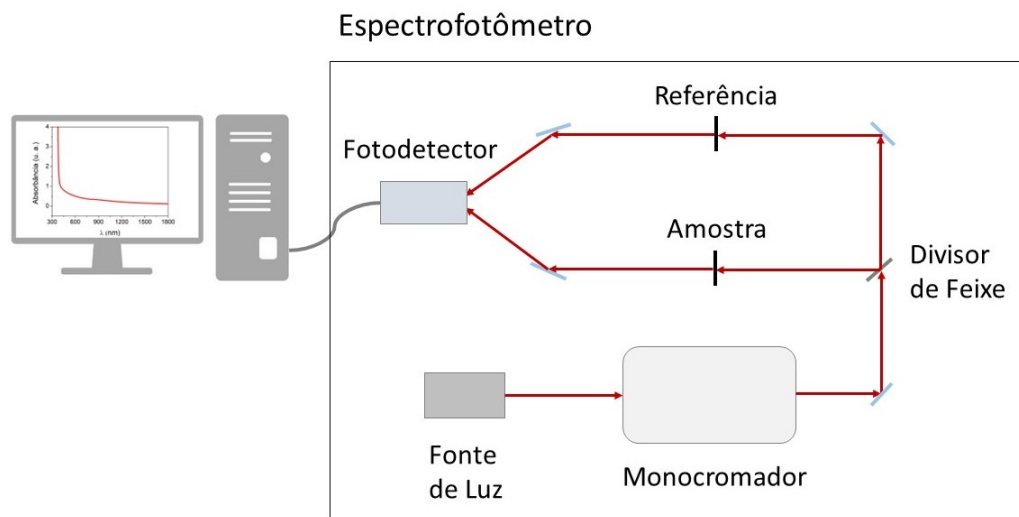


Figura 10 – Esquema dos componentes básicos de um espectrofotômetro.

No espectrofotômetro, uma fonte gera luz policromática, que passa por um monocromador responsável por separar e selecionar os comprimentos de onda com o auxílio de grades de difração (PANKOVE, 1975). Em seguida, o feixe de luz, agora monocromática, passa por um divisor de feixes, que o conduz por dois caminhos ópticos distintos: um em direção à amostra e outro em direção a uma referência, que neste trabalho foi o substrato de deposição dos filmes. Por fim, os feixes que atravessam a amostra e a referência são identificados pelo fotodetector, que comunica o sinal ao computador, onde um *software* subtrai o sinal da amostra do sinal da referência. O resultado final são medidas de transmitância em função do comprimento de onda.

A partir da transmitância é possível calcular a absorbância, e vice-versa, por meio das seguintes relações (AGILENT, 2021):

$$A = \log \left( \frac{100}{T\%} \right) = 2 - \log(T\%) \quad (5.2)$$

onde T é o percentual de transmissão da luz incidente. A Equação 5.2 despreza fenômenos de reflexão, considerando que a radiação foi somente ou absorvida ou transmitida pelo material.

## 5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) também é uma técnica amplamente utilizada no estudo de propriedades ópticas de materiais e que consiste em avaliar o comportamento luminescente como resposta à excitação por incidência de luz.

A absorção de fótons da radiação incidente ocasiona transições de elétrons do estado fundamental para estados excitados. A fim de reestabelecer o equilíbrio, os elétrons retornam ao estado fundamental por meio de uma série de decaimentos, podendo emitir fótons cujas características informam sobre a estrutura de níveis eletrônicos do material. No caso dos semicondutores dopados, obtém-se informações sobre o *gap* e sobre os elementos dopantes, cujo aspecto discreto dos níveis eletrônicos se manifesta na emissão de fótons em comprimentos de onda característicos.

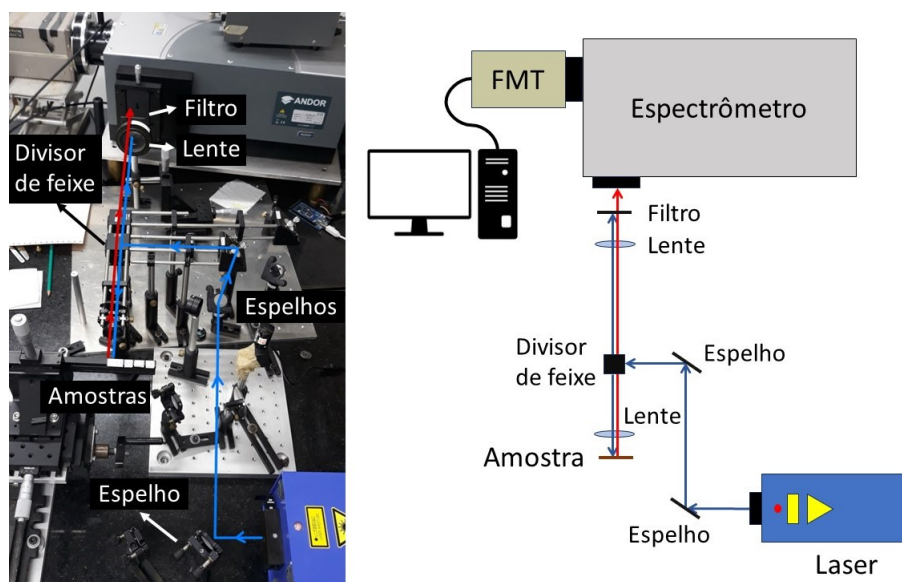


Figura 11 – Diagrama da montagem experimental utilizada na espectroscopia de fotoluminescência.

A Figura 11 contém um diagrama da montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros de PL. Um conjunto de espelhos encaminha o feixe do laser (setas azuis) até um divisor de feixes, separando-o em caminhos ópticos em direção à amostra e em direção ao espectrômetro. A incidência do laser focalizado na amostra causa a luminescência (seta vermelha), que percorre o caminho óptico em direção à fenda do espectrômetro. A lente antes do espectrômetro focaliza o feixe de luminescência, ao passo que o filtro impede a transmissão do feixe do laser, garantindo a detecção somente do sinal de luminescência. O espectrômetro separa os comprimentos de onda da luminescência e os direciona à fotomultiplicadora (FMT), que converte o sinal luminoso em elétrico, sendo este então comunicado ao computador com o auxílio de um Arduino. O resultado final são dados de intensidade luminescente em função do comprimento de onda.

## 6 Análise de Resultados

### 6.1 Propriedades Estruturais e Morfológicas

A investigação das propriedades estruturais e morfológicas dos filmes finos de ZnO e ZnO:Ho consistiu na análise dos resultados obtidos pelas técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os espectros de difração de raios-X, ou difratogramas, evidenciaram a estrutura cristalina e outros aspectos do ordenamento das amostras, enquanto as micrografias (imagens de MEV) explicitaram características das superfícies dos filmes. A discussão dos resultados está detalhada nas seções seguintes.

#### 6.1.1 Difração de Raios-X

As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física da UFSCar, onde a coleta foi feita por um difratômetro *Shimadzu* modelo XRD-6100, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) e utilizando a geometria  $\theta$ - $2\theta$ . O ângulo de varredura  $2\theta$  variou no intervalo  $10$ - $90^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade  $1^\circ/\text{min}$ . A Figura 12 mostra os difratogramas obtidos para as amostras de ZnO puro e dopado com as concentrações nominais de hólmio indicadas.

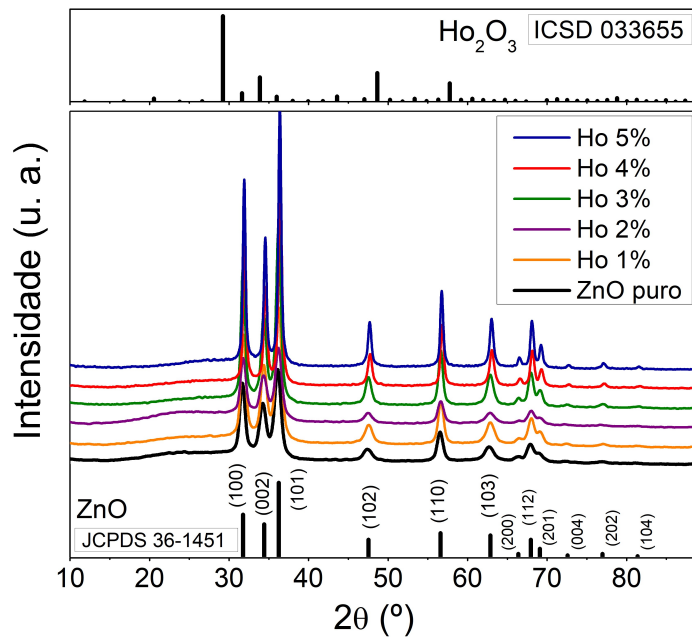


Figura 12 – Difratogramas das amostras de ZnO puro e dopado com Ho, em comparação com o padrão de difração do ZnO conforme a referência JCPDS 36-1451. No topo da figura, o padrão de difração do  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  conforme a referência ICSD 033655.

Os picos de difração das amostras correspondem aos picos do ZnO policristalino na estrutura hexagonal do tipo wurtzita, cujo padrão de difração é conforme a carta cristalográfica JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de código de referência 36-1451. Os índices de Miller (hkl) assinalados no gráfico indicam os conjuntos de planos cristalinos responsáveis pela difração.

A ocorrência da oxidação do hólmio no momento de deposição dos filmes levaria a formação de uma fase secundária de óxido do hólmio (Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no material. Para verificar a ocorrência ou não dessa fase, os difratogramas dos filmes foram comparados com o padrão de difração do Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> registrado na carta cristalográfica ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) 033655, também presente na Figura 12. A incerteza de 0,05° do difratômetro com relação ao ângulo de varredura permite afirmar que não há correspondência entre os picos das amostras e os do Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando, dentro do limite de detecção do instrumento, que não houve formação de fase secundária referente a esse composto no material.

Um dos aspectos avaliados em DRX foi a texturização dos filmes, quantificado pelo fator de textura descrito na Equação 6.1 (GODOY et al., 2020). A texturização está relacionada ao grau de ordenamento dos cristalitos, que, por se tratar de um material policristalino, podem estar arrançados em diferentes orientações.

$$T_c(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N}} \quad (6.1)$$

Na Equação 6.1,  $I(hkl)$  é a intensidade dada pela área integrada do pico (hkl) do difratograma, ao passo que  $I_0(hkl)$  é a intensidade do mesmo pico conforme a carta cristalográfica. O valor de  $T_c$  será então a razão  $I(hkl)/I_0(hkl)$  dividida pela média das razões dos  $N$  picos considerados no cálculo. Se essa razão, correspondente a uma determinada orientação de planos cristalinos, tiver valor muito acima da média de todas as razões, isso quer dizer que aquela orientação está espalhando significativamente mais raios-X que as demais. Em outras palavras, se para dado (hkl) o fator de textura  $T_c(hkl) \gg 1$ , então (hkl) foi a orientação preferencial de crescimento do sólido. Por outro lado, valores de  $T_c$  em torno de 1 indicam que para todas as orientações existe uma quantidade similar de cristalitos espalhando os raios-X, não havendo um pico de intensidade sobressalente dos demais e, por conseguinte, não existindo uma orientação privilegiada no sólido.

A Figura 13 contém o gráfico dos fatores de textura referentes às seguintes orientações do ZnO: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201). Observa-se que todos os correspondentes fatores de textura possuem valores em torno de 1. Por essa razão, conclui-se que, para os parâmetros de síntese utilizados, as amostras não apresentaram uma orientação preferencial de crescimento e os cristalitos da estrutura estão aleatoriamente orientados.

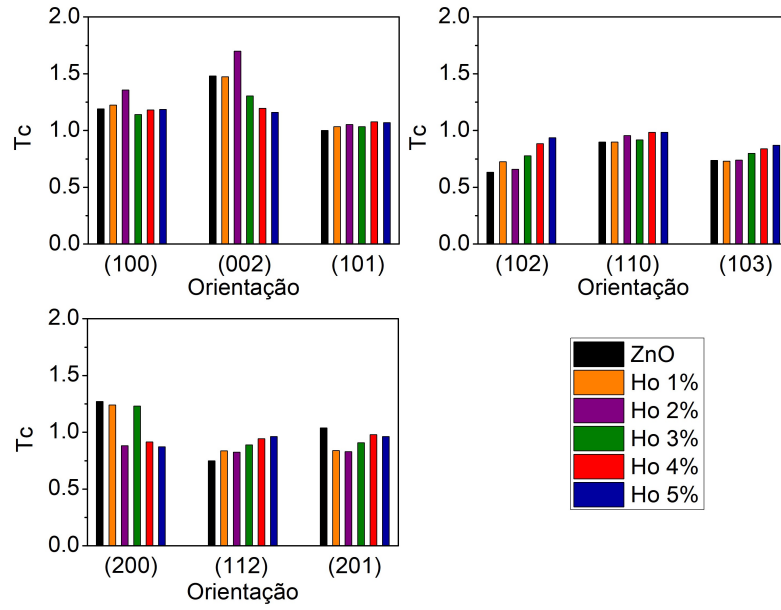


Figura 13 – Fatores de textura ( $T_c$ ) das orientações cristalográficas das amostras de ZnO puro e dopadas.

O tamanho de cristalito  $D$  em uma determinada orientação é calculado a partir da Equação de Scherrer (CULLITY; STOCK, 2001):

$$D = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (6.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X e vale 1,5406 Å,  $FWHM$  (*Full Width at Half Maximum*) é a largura à meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo da difração (ângulo de Bragg). O cristalito, definido em uma determinada direção, delimita uma região onde os planos de átomos possuem todos a mesma orientação. Nesse sentido, o cristalito representa outro parâmetro de ordenamento do sólido, sendo este maior quanto maior for o cristalito.

Devido a não ocorrência de uma orientação preferencial de crescimento, os tamanhos de cristalito foram calculados para as orientações (002) e (101), e os valores de  $D_{002}$  e  $D_{101}$  de cada amostra estão presentes na Tabela 3, juntamente com a posição central e o  $FWHM$  dos picos correspondentemente. As incertezas dos valores de  $D$  foram calculadas pelo método de propagação de incertezas, utilizando a Equação 6.3, onde  $\beta$  representa o  $FWHM$ .

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\delta D}{\delta \theta} \cdot \sigma_\theta\right)^2 + \left(\frac{\delta D}{\delta \beta} \cdot \sigma_\beta\right)^2} \quad (6.3)$$

As derivadas parciais são calculadas nos pontos  $\beta = \beta_{002}(\beta_{101})$  e  $\theta = \theta_{002}(\theta_{101})$ . Para o cálculo da incerteza de  $D$ , os valores de  $\theta$ ,  $\beta$  e de suas respectivas incertezas,  $\sigma_\theta$  e  $\sigma_\beta$ , devem estar em unidades de radiano.

Tabela 2 – Posição central do pico,  $FWHM$  e tamanho de cristalito para a orientação (002) de cada amostra.

Amostra	$2\theta \pm 0,05$ (°)	$FWHM \pm 0,075$ (°)	$D_{002} \pm \sigma$ (nm)
ZnO	34,26	1,145	$7,6 \pm 0,5$
ZnO:Ho(1%)	34,40	1,116	$7,8 \pm 0,5$
ZnO:Ho(2%)	34,35	1,256	$6,9 \pm 0,4$
ZnO:Ho(3%)	34,39	0,906	$9,6 \pm 0,7$
ZnO:Ho(4%)	34,60	0,583	$15 \pm 2$
ZnO:Ho(5%)	34,55	0,470	$18 \pm 3$

Tabela 3 – Posição central do pico,  $FWHM$  e tamanho de cristalito para a orientação (101) de cada amostra.

Amostra	$2\theta \pm 0,05$ (°)	$FWHM \pm 0,075$ (°)	$D_{101} \pm \sigma$ (nm)
ZnO	36,12	1,009	$8,3 \pm 0,6$
ZnO:Ho(1%)	36,25	0,956	$8,7 \pm 0,7$
ZnO:Ho(2%)	36,22	1,001	$8,3 \pm 0,6$
ZnO:Ho(3%)	36,22	0,764	$11 \pm 1$
ZnO:Ho(4%)	36,44	0,557	$15 \pm 2$
ZnO:Ho(5%)	36,39	0,465	$18 \pm 3$

Não houve diferença significativa de tamanho entre os cristalitos da (002) e da (101), sendo  $\Delta D \leq 1,4$  nm para as amostras com 0 a 3 % de Ho, ao passo que nas amostras com 4 e 5%,  $D_{002} = D_{101}$ .

A relação entre a concentração nominal do terra-rara e os tamanhos de cristalito está explicitada no gráfico da Figura 14, o qual mostra um crescimento de  $D_{002}$  e  $D_{101}$  com o aumento da concentração do dopante. Em oposição ao que se espera da inserção de defeitos em uma estrutura cristalina, este resultado destaca o aumento da cristalinidade do ZnO causado pela inserção de Ho no intervalo de concentrações nominais consideradas.

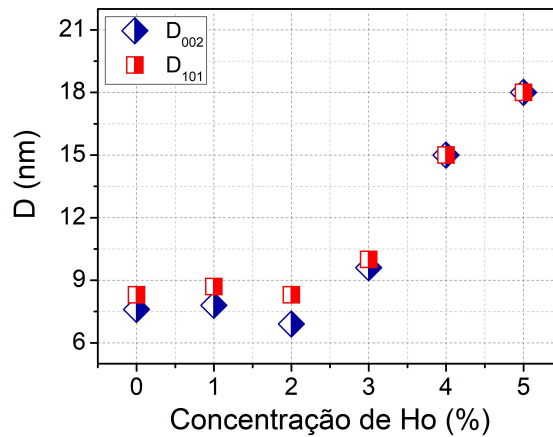


Figura 14 – Tamanho do cristalito nas orientações (002) e (101) em função da porcentagem de Ho de cada amostra.



### 6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para investigar as propriedades morfológicas das superfícies dos filmes crescidos, foi empregada a microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais, na UFSCar. As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura *Philips XL-30 FEG (Field Emission Gun)*, no modo SEI (*Secondary Electron Imaging*), abrangendo as escalas de 100  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  e 2  $\mu\text{m}$ , correspondentes às ampliações de 1.000x, 2.000x, 5.000x, 10.000x, 20.000x e 50.000x, respectivamente. A discussão dos resultados neste tópico inclui as escalas de 100  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , ao passo que as micrografias referentes às escalas restantes estão inclusas no Apêndice A.

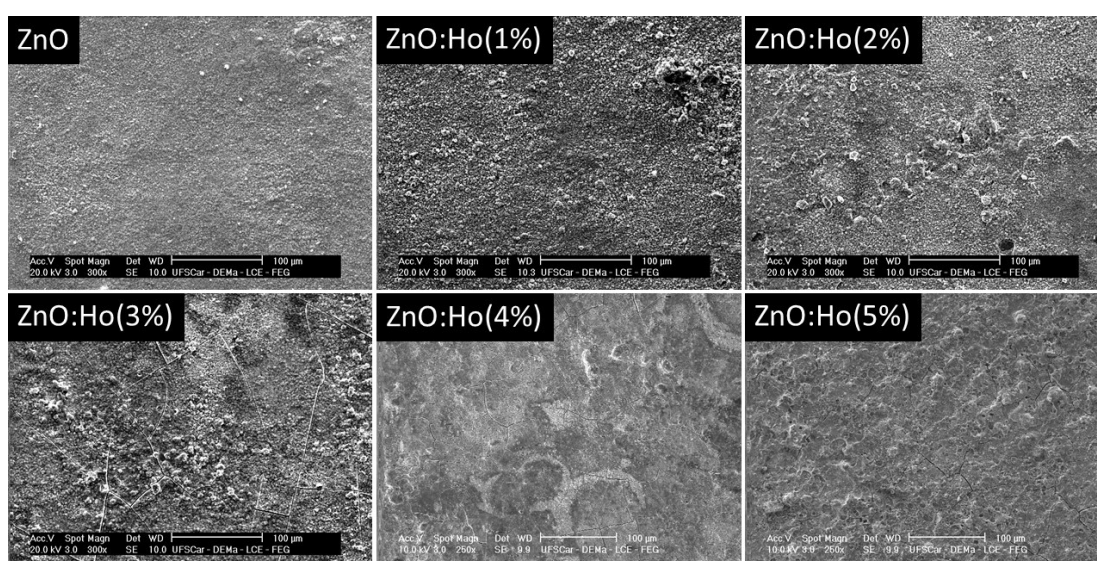


Figura 15 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 100  $\mu\text{m}$  (1.000x de magnificação).

A Figura 15 contém as micrografias obtidas na escala 100  $\mu\text{m}$ , que revelam o aspecto, em geral, uniforme e homogêneo das superfícies dos filmes. Contudo, é notável a presença de rachaduras nas amostras com maior concentração de hólmio (3 a 5%), característica evidenciada nas micrografias na escala 20  $\mu\text{m}$ , compreendidas na Figura 16. Isso sugere que o aumento da concentração do dopante seja uma possível causa para as rachaduras observadas nos filmes com maiores quantidades de Ho.

Observa-se também que as amostras de ZnO puro e dopado nas concentrações de 1 a 3% de Ho possuem aspecto mais granuloso em comparação com as amostras de 4 e 5%, cujas superfícies apresentaram maior coesão ou aderência das partículas. Uma característica notável dessas duas amostras é a aparente tendência de crescimento em uma determinada direção, como mostram as formas em haste assinaladas nas micrografias de 5  $\mu\text{m}$ , contidas na Figura 17.

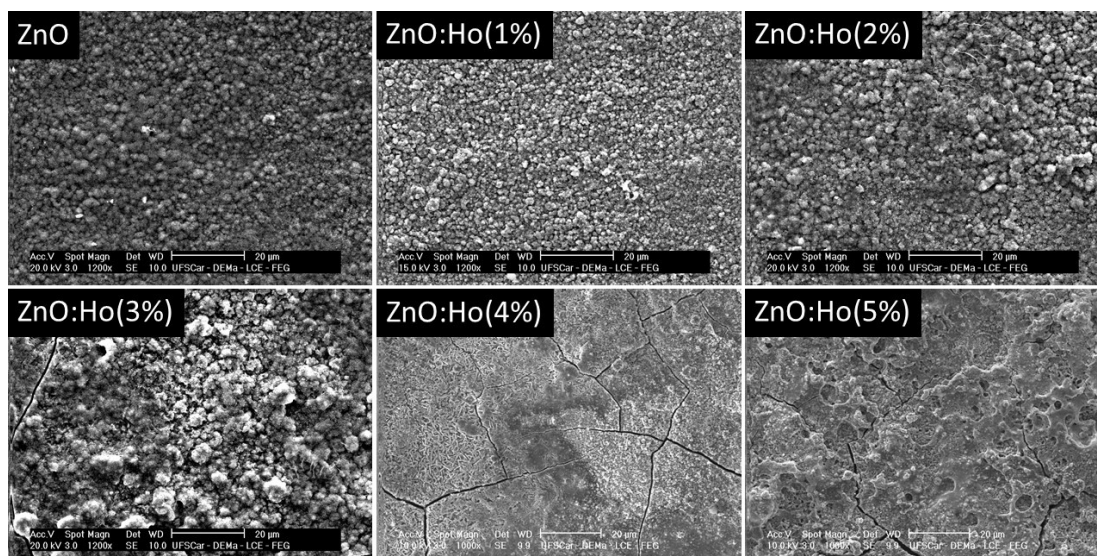


Figura 16 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 20  $\mu\text{m}$  (5.000x de magnificação).

Este resultado converge com o aumento dos tamanhos de cristalito associado ao aumento da concentração do dopante, discutido na seção 6.1.1 de difração de raios-X. Os dois maiores valores obtidos tanto de  $D_{002}$  quanto de  $D_{101}$  foram 15 nm e 18 nm, que correspondem às concentrações de 4% e 5% de Ho, respectivamente.

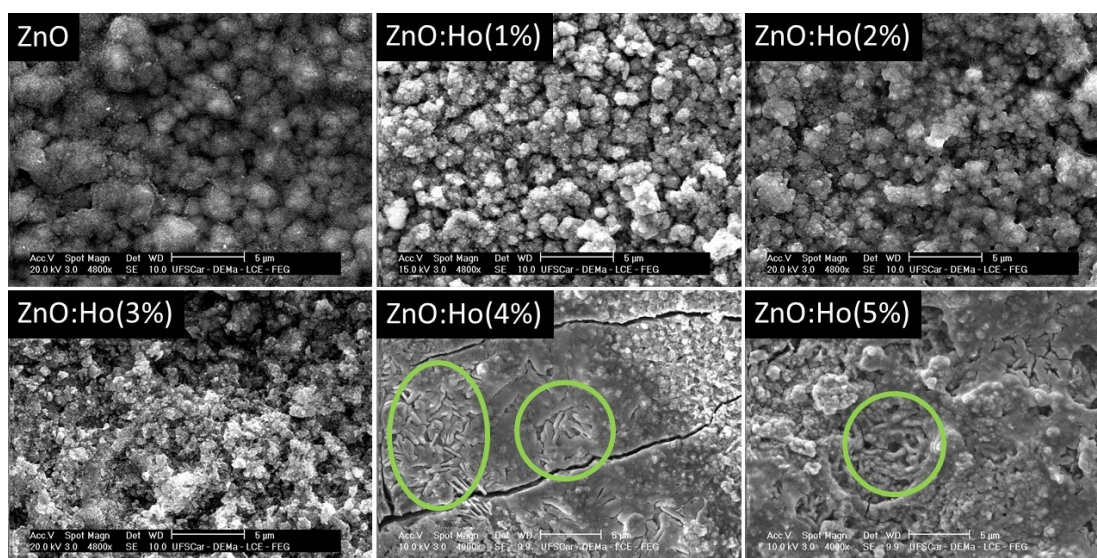


Figura 17 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 5  $\mu\text{m}$  (20.000x de magnificação). Em verde, temos as formas em hastes mencionadas no texto.

Os tamanhos médios de grão foram calculados com base nas micrografias na escala de 10  $\mu\text{m}$ , utilizando o *software ImageJ*. A Figura 18 apresenta as distribuições de tamanho de grão dos filmes e a Tabela 4 relaciona os tamanhos médios de grão e o desvio padrão  $\sigma$  obtidos para cada amostra.



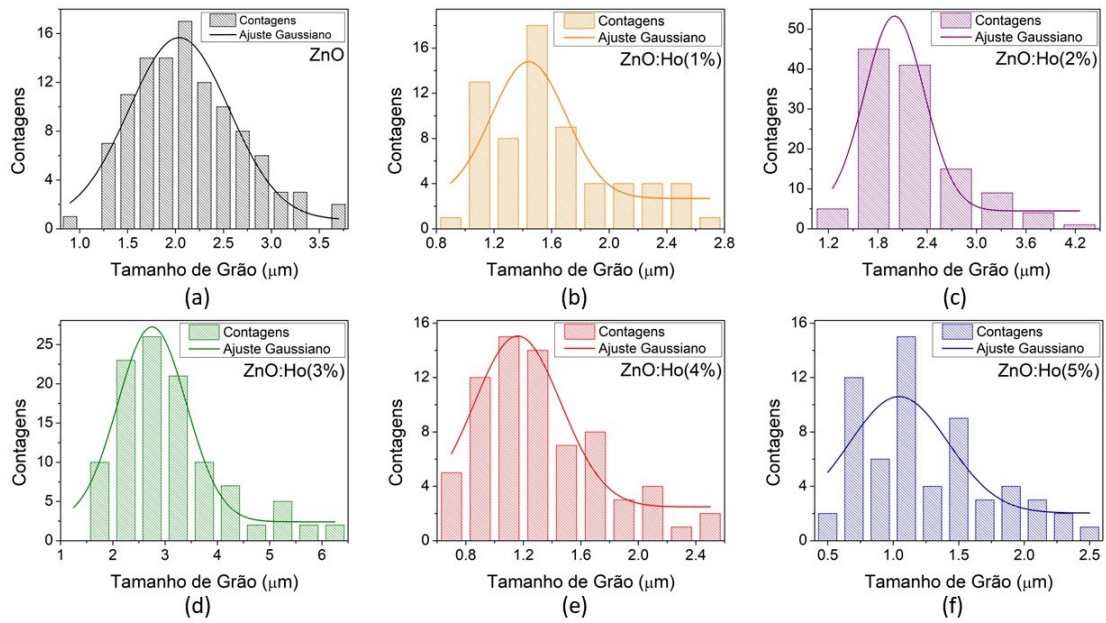


Figura 18 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de  $5 \mu\text{m}$  (20.000x de magnificação).

Tabela 4 – Tamanhos médios de grão dos filmes e desvio padrão  $\sigma$ .

Amostra	Tam. Médio de Grão ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
ZnO	$2,04 \pm 0,04$	0,52
ZnO:Ho(1%)	$1,442 \pm 0,075$	0,259
ZnO:Ho(2%)	$2,00 \pm 0,05$	0,36
ZnO:Ho(3%)	$2,75 \pm 0,06$	0,66
ZnO:Ho(4%)	$1,16 \pm 0,04$	0,30
ZnO:Ho(5%)	$1,0 \pm 0,1$	0,4

Simultaneamente a MEV, foi feita a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), cujos espectros fornecem dados da composição química dos filmes e as concentrações locais dos elementos que os compõem. Foram coletados espectros em 6 regiões diferentes de cada amostra, a partir dos quais foram calculadas as concentrações médias do Ho. A Tabela 5 relaciona as amostras às respectivas concentrações nominais  $x_{nom}$  e as concentrações experimentais  $x_{exp}$  obtidas por EDS.

Tabela 5 – Concentrações nominais  $x_{nom}$  de hólmio, concentrações médias experimentais  $x_{exp}$  e o desvio padrão  $\sigma$  da média calculadas para cada amostra.

Amostra	$x_{nom}$ (%)	$x_{exp}$ (%)	$\sigma$ (%)
ZnO	0	0	0
ZnO:Ho(1%)	1	0,46	0,05
ZnO:Ho(2%)	2	1,10	0,09
ZnO:Ho(3%)	3	2,1	0,2
ZnO:Ho(4%)	4	5	2
ZnO:Ho(5%)	5	4	2

## 6.2 Propriedades Ópticas

Para o estudo das propriedades ópticas dos filmes foram empregadas as técnicas de Espectroscopia de Absorção UV-VIS, onde foram obtidos os espectros de absorção óptica dos materiais nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, e Espectroscopia de Fotoluminescência, que forneceu os espectros de emissão em regiões do ultravioleta e do visível. As seções seguintes contemplam a análise dos resultados obtidos.

### 6.2.1 Absorção Óptica

Nesta seção, serão discutidos os resultados da Espectroscopia de Absorção UV-VIS. As medidas de absorvância óptica dos filmes de ZnO e ZnO:Ho foram obtidas por um espectrofotômetro *Agilent Technologies* modelo *Cary 5000 UV-VIS-NIR*. Esses dados fornecem as absorções das amostras em função de comprimentos de onda em regiões do UV, visível e infravermelho próximo. A transmitância foi obtida pela Equação ?? e as Figuras 19a e 19b contém os gráficos de absorvância e de transmitância em função do comprimento de onda.

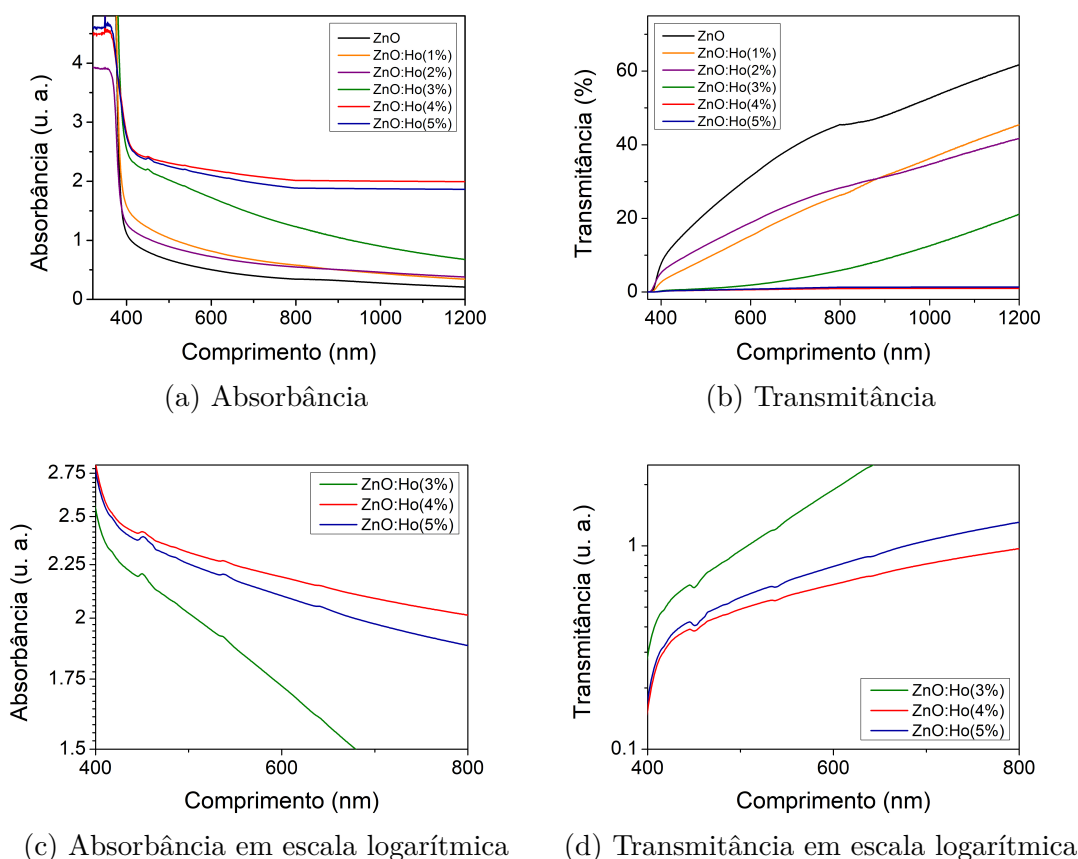


Figura 19 – Gráficos de (a), (c) Absorbância e (b), (d) Transmitância.

A partir de 400 nm, a absorvância cresce rapidamente à medida que o comprimento de onda diminui. Isto se deve ao fato de que, a partir desse ponto, a energia correspondente

ao comprimento de onda se aproxima da energia do *gap* do ZnO, o que viabiliza a absorção e consequente transição por parte de seus elétrons da banda de valência para a banda de condução.

As Figuras 19c e 19d contém, respectivamente, a absorbância e transmitância em escala logarítmica das amostras dopadas com 3 a 5%, que evidenciam absorções do terra-rara em comprimentos do espectro visível, sendo estes 451 nm (2,75 eV), 538 nm (2,30 eV) e 642 nm (1,93 eV). A Figura 20a apresenta, além das já mencionadas, outras duas absorções de menor intensidade, em 426 nm (2,91 eV) e 486 nm (2,55 eV). Não foram observadas absorções nas amostras dopadas com 1 e 2%.

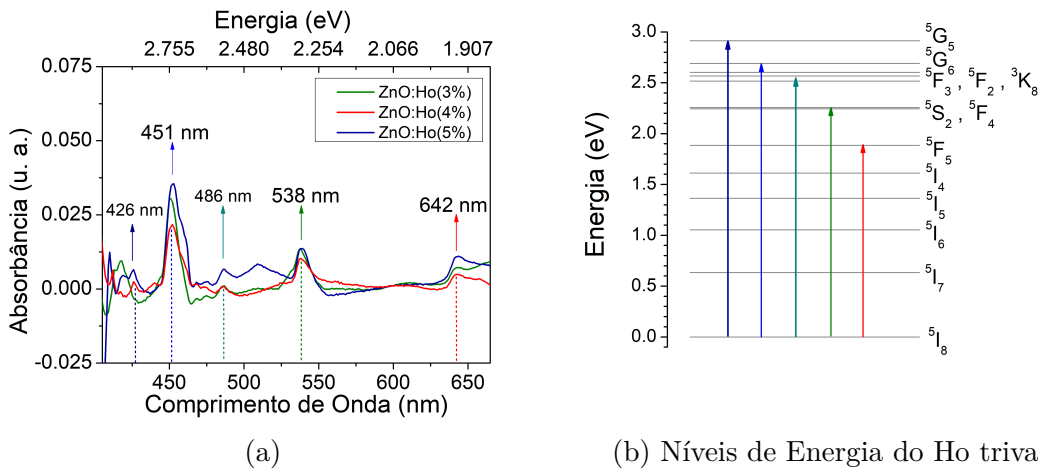


Figura 20 – (a) Picos de absorção ressaltados. (b) Diagrama de níveis de energia do Ho trivalente. As setas representam as transições a partir do nível fundamental ( $^5I_8$ ) coerentes com às absorções observadas.

Os picos de absorção estão centrados em comprimentos de onda compatíveis com transições entre o estado fundamental  $^5I_8$  e alguns estados excitados do íon  $Ho^{3+}$ , os quais estão explicitados na Tabela 6 juntamente com o comprimento de onda e a energia correspondentes.

Tabela 6 – Transições e respectivos comprimentos de onda e energia para as absorções observadas.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Energia (eV)
$^5I_8 \rightarrow ^5G_5$	426	2,91
$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	451	2,75
$^5I_8 \rightarrow ^5F_2$	486	2,55
$^5I_8 \rightarrow ^5F_4$	538	2,30
$^5I_8 \rightarrow ^5F_5$	642	1,93

Absorções do terra-rara inseridos em outras redes cristalinas foram relatadas por (SINGH et al., 2013) e (RANI et al., 2020) em comprimentos de onda similares aos obtidos neste trabalho.

A banda de absorção, ou equivalente energia  $E_g$  do *gap*, de cada amostra foi calculada a partir da derivada da transmitância com respeito a  $\lambda$  conforme o método do ponto de inflexão (LÓPEZ et al., 2014). Ao ponto de inflexão, onde a primeira derivada é máxima e a segunda derivada é nula, associa-se uma energia de fóton mínima necessária para ocasionar absorções e consequentes transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução. A Tabela 7 compreende os valores de  $E_g$  encontrados, enquanto a Figura 21 contém os gráficos das derivadas em função do comprimento de onda.

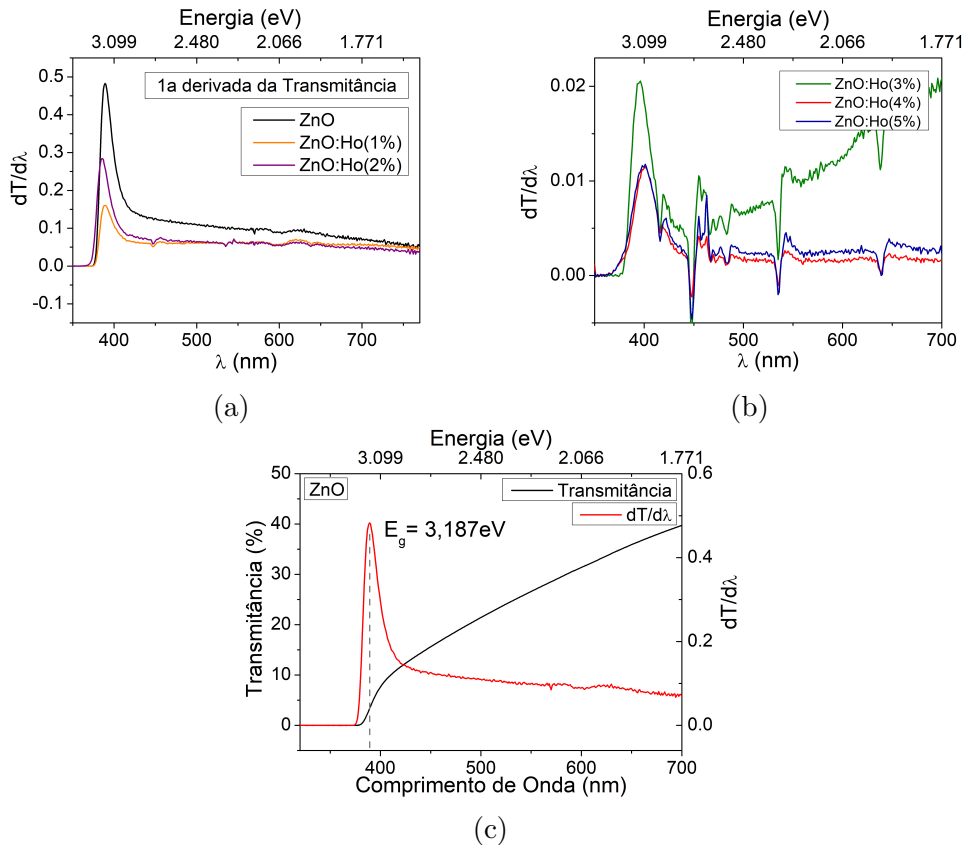


Figura 21 – Gráficos de  $dT/d\lambda$  para os filmes de (a) ZnO puro e dopado com 1 e 2% de Ho e (b) dopado com 3 a 5% de Ho. Em (c), temos a sobreposição das curvas de Transmitância e de  $dT/d\lambda$  para o filme de ZnO, ilustrando a relação entre a inversão na concavidade da curva de Transmitância (ponto de inflexão) e o máximo da derivada correspondente a  $E_g$ .

Tabela 7 – Energia do *gap* ( $E_g$ ) e comprimento de onda correspondente ( $\lambda$ ).

Amostra	$E_g \pm 0,02$ (eV)	$\lambda$ (nm)
ZnO	3,19	389
ZnO:Ho(1%)	3,19	389
ZnO:Ho(2%)	3,21	386
ZnO:Ho(3%)	3,14	395
ZnO:Ho(4%)	3,10	400
ZnO:Ho(5%)	3,10	400

## 6.2.2 Fotoluminescência

A segunda técnica utilizada na investigação das propriedades ópticas dos filmes finos de ZnO:Ho foi a espectroscopia de fotoluminescência (PL), a qual forneceu o espectro de emissão característico do material após excitação por incidência de radiação eletromagnética. As amostras foram mantidas em um criostato, em temperaturas no intervalo 71-77 K, e excitadas utilizando lasers nos comprimentos de onda 450 nm e 325 nm, em procedimentos separados. A escolha para excitação em 450 nm foi motivada pela ressonância com a absorção do Ho em 451 nm, ao passo que 325 nm foi uma escolha motivada pela ressonância com a absorção da matriz de ZnO. As medidas foram coletadas por um espectrômetro *Andor* modelo *Shamrock* 500i e as análises dos resultados obtidos em cada procedimento estão descritas nas seções a seguir.

### 6.2.2.1 Fotoluminescência: 450 nm

Nesta seção, serão relatados os resultados da PL onde a fonte de excitação foi um diodo laser de comprimento de onda  $\lambda_{exc}=450$  nm. As Figuras 22 e 23 contêm os espectros de PL, onde é possível observar picos de emissão em 547 nm e 552 nm em todas as amostras dopadas com Ho, que estão ausentes no espectro do ZnO puro.

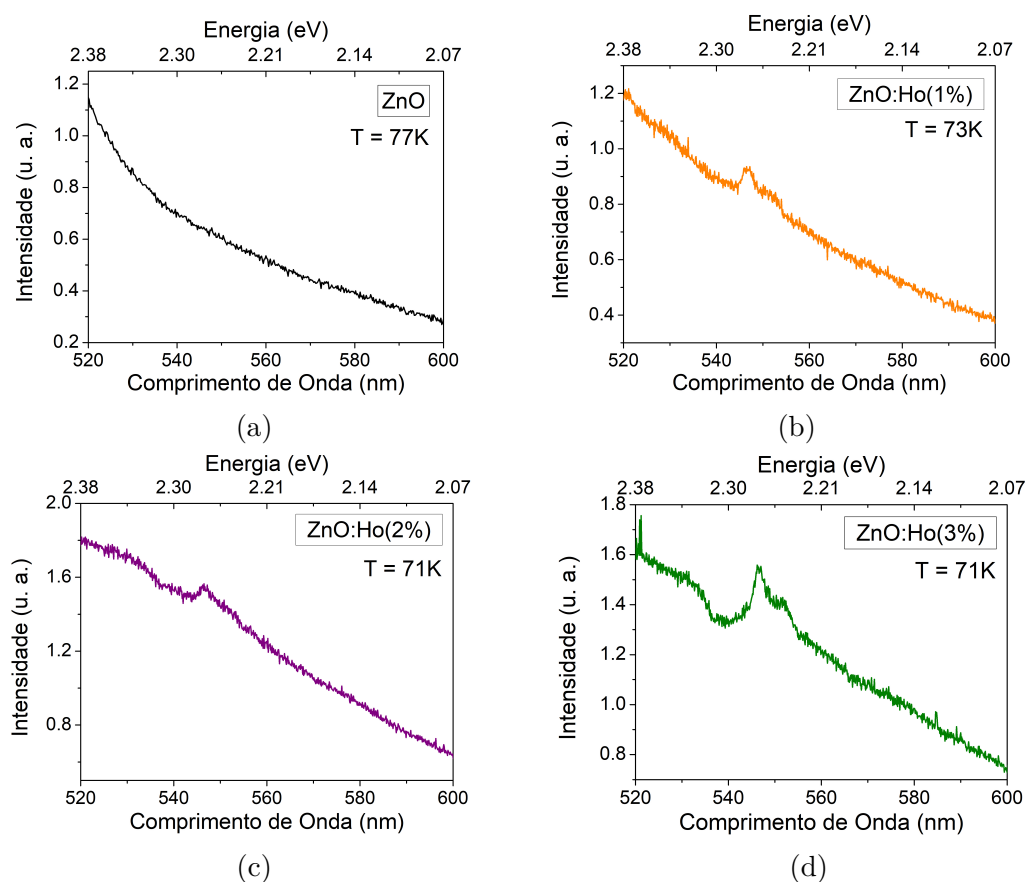


Figura 22 – Espectros de emissão das amostras de ZnO puro e dopado com 1 a 3% de Ho, com  $\lambda_{exc} = 450$  nm.

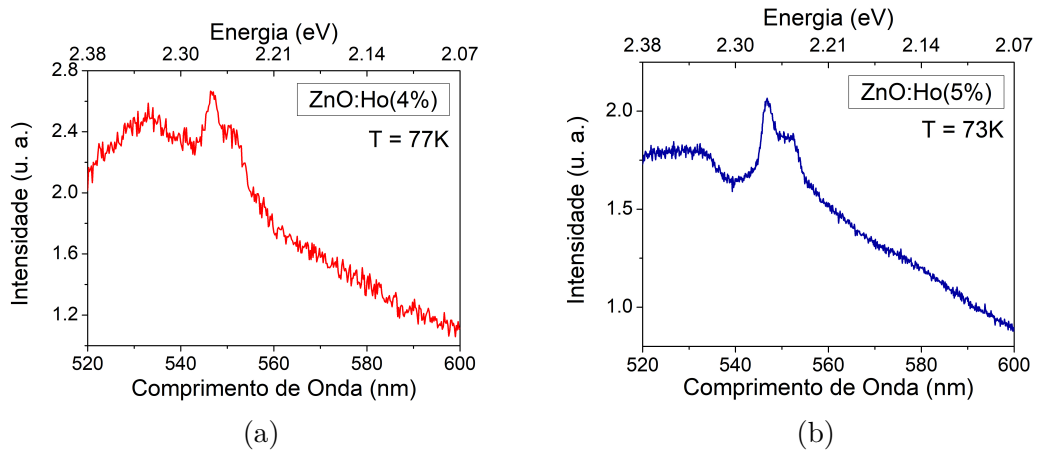


Figura 23 – Espectros de emissão das amostras de ZnO dopado com 4 e 5% de Ho, com  $\lambda_{exc} = 450\text{nm}$ .

No caso da amostra com 2% de Ho, o pico correspondente a 547 nm é sobressalente, não sendo possível distinguir um pico em 552 nm. Os espectros das amostras com 3-5% de Ho compreendem também a banda de absorção centrada em 538 nm, evidenciada pela região de queda na intensidade imediatamente antes dos picos.

A Figura 24a compara os dados de absorção e emissão da amostra com 5% de Ho, destacando a ocorrência da absorção em 538 nm em ambos os espectros. O espectro de PL da mesma amostra, também contemplado na Figura 24b, sugere uma banda de emissão em torno de 660 nm, resultado que não pode ser confirmado neste trabalho. Contudo, emissões do terra-rara na região do vermelho foram observadas nos comprimentos de onda 654 nm (SINGH et al., 2013) (DWIVEDI et al., 2022) e 663 nm (RANI et al., 2020), referentes à transição  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ .

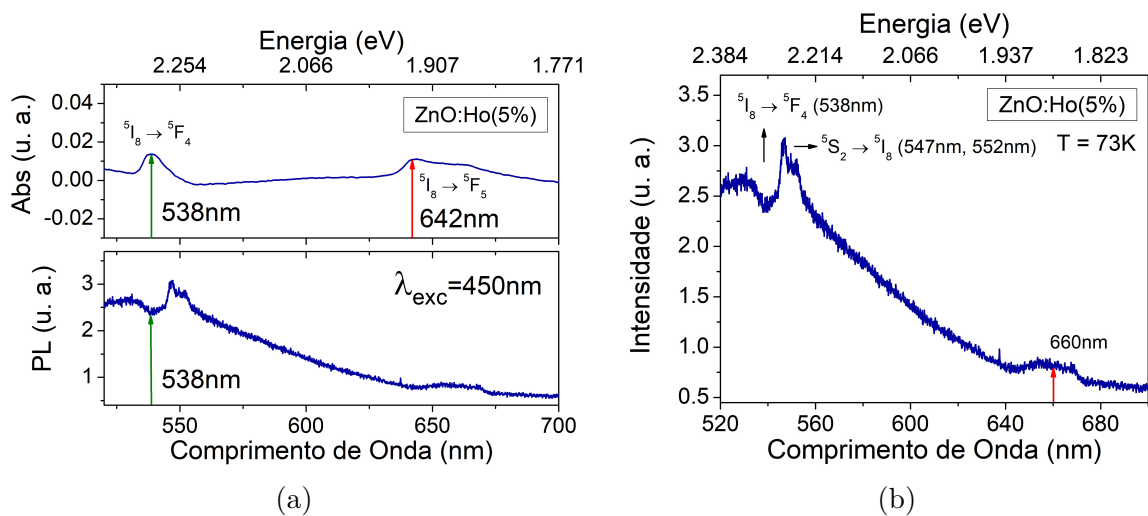


Figura 24 – (a) Comparação entre os espectros de absorção e de PL da amostra de ZnO:Ho(5%). Em (b), temos o mesmo espectro de PL sugerindo uma banda de absorção em 660 nm.

A Figura 25 ilustra as transições entre os níveis de energia do Ho trivalente responsáveis pelas emissões observadas nos espectros de PL das amostras dopadas. Esses dados também estão explicitados na Tabela 8, que relaciona de modo mais elucidativo os comprimentos de onda e as energias às respectivas transições.

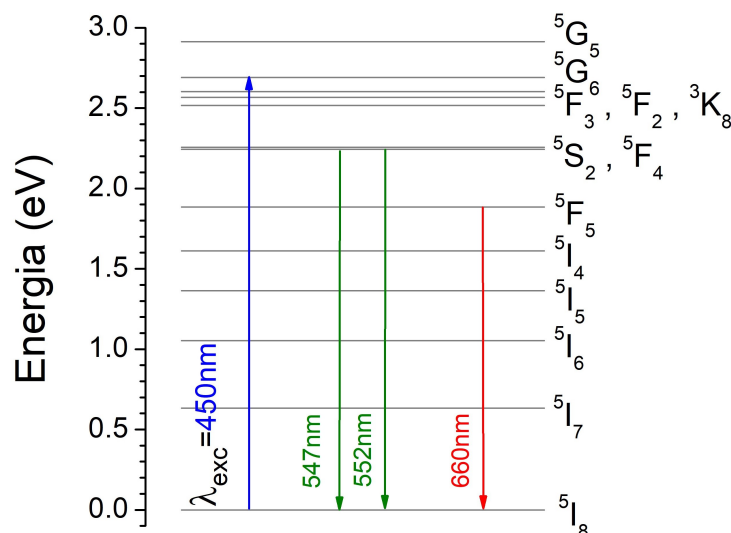


Figura 25 – Transições representadas no diagrama de níveis do Ho<sup>3+</sup>. A seta a azul indica a excitação fornecida pelo laser em 450 nm, que promove os elétrons do estado fundamental ao estado excitado <sup>5</sup>G<sub>6</sub>. As setas verdes e vermelhas representam as transições de decaimento compatíveis com as emissões observadas.

Tabela 8 – Transições compatíveis com as emissões observadas nos respectivos comprimentos de onda e energias.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Energia (eV)
<sup>5</sup> S <sub>2</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	547/552	2,27/2,25
<sup>5</sup> F <sub>5</sub> → <sup>5</sup> I <sub>8</sub>	660	1,88

A duas linhas na região do verde (547 nm e 552 nm) presentes nos espectros indicam levantamento de degenerescência do nível <sup>5</sup>S<sub>2</sub>. Esse efeito, conhecido como *Stark Splitting*, é causado pela interação com o campo cristalino, no caso do ZnO, que resulta na abertura ou separação de linhas e na conseqüente diminuição do grau de degenerescência dos níveis do íon. A separação entre as linhas foi de  $1,65 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  (20,5 meV), comparável à magnitude de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  esperada para a separação de níveis dos terras-raras por interação com campo cristalino.

Outra etapa da investigação consistiu em avaliar o comportamento do espectro de fotoluminescência em função da temperatura. Para isso, a amostra contendo 5% de Ho foi submetida a variações de temperatura no intervalo 71-216 K.



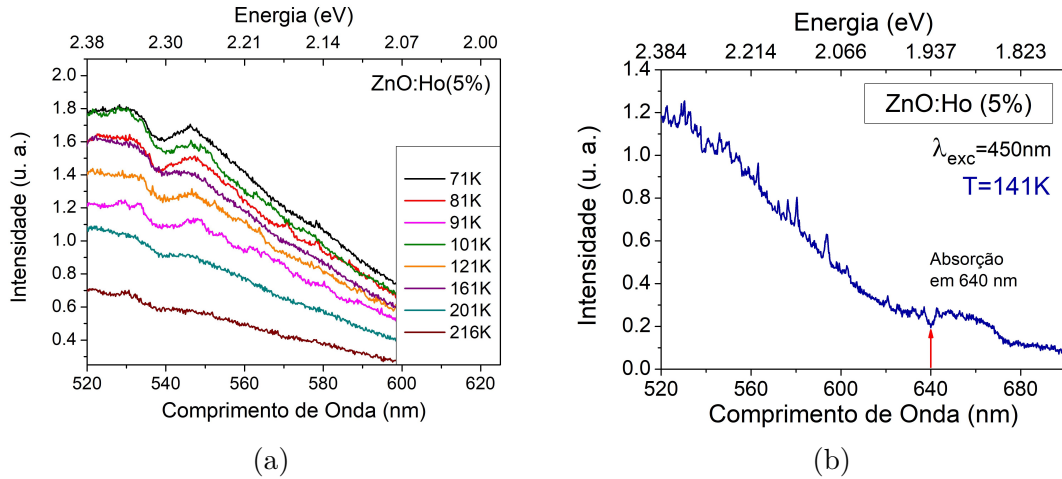


Figura 26

Ao analisar as curvas do espectro contidas na Figura 26a, observamos que a intensidade da PL varia de forma irregular com o aumento da temperatura. Contudo, a região de absorção em 538 nm e o pico de emissão em 547 nm se tornam cada vez menos proeminentes à medida que a temperatura aumenta.

Uma explicação para esse fenômeno está na interação de elétrons com vibrações da rede cristalina, os fônons. A relação entre a concentração de fônons e a temperatura é dada pela função de distribuição de Planck (ASHCROFT; MERMIN, 1976):

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (6.4)$$

onde  $\omega$  é a frequência do modo de vibração e T é uma temperatura de equilíbrio. Para o limite de altas temperaturas, vale a aproximação  $\langle n \rangle = k_B T / \hbar\omega$ . Quanto maior a temperatura, maior a quantidade de fônons com os quais os elétrons podem interagir, o que configura uma via alternativa de perda de energia para os elétrons. Consequentemente, a quantidade de decaimentos com emissão de fótons, ou seja, transições radiativas, se torna menor.

A Figura 26b contém o espectro da amostra de 5% de Ho medido em 141 K, que compreende a absorção em torno de 640 nm. Ademais, este espectro também sugere uma banda de emissão em 660 nm, igualmente ao espectro da mesma amostra obtido em 73 K.



## 6.2.2.2 Fotoluminescência: 325nm

Esta seção contém os resultados da PL para a excitação em  $\lambda_{exc}=325$  nm, fornecida por um laser de He-Cd *Kimmon Koha*. A Figura 27 compreende os espectros de todas as amostras, onde é possível observar uma banda de emissão em torno de 380 nm ( $\approx 3,26$  eV). O laser fornece uma energia de 3,81 eV ressonante com o *gap* do ZnO, possibilitando a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Nesse cenário, uma das vias de decaimento dos elétrons envolve o retorno direto a partir de níveis próximos ao fundo da banda de condução para níveis no topo da banda de valência, emitindo fótons com energia equivalente à do *gap*.

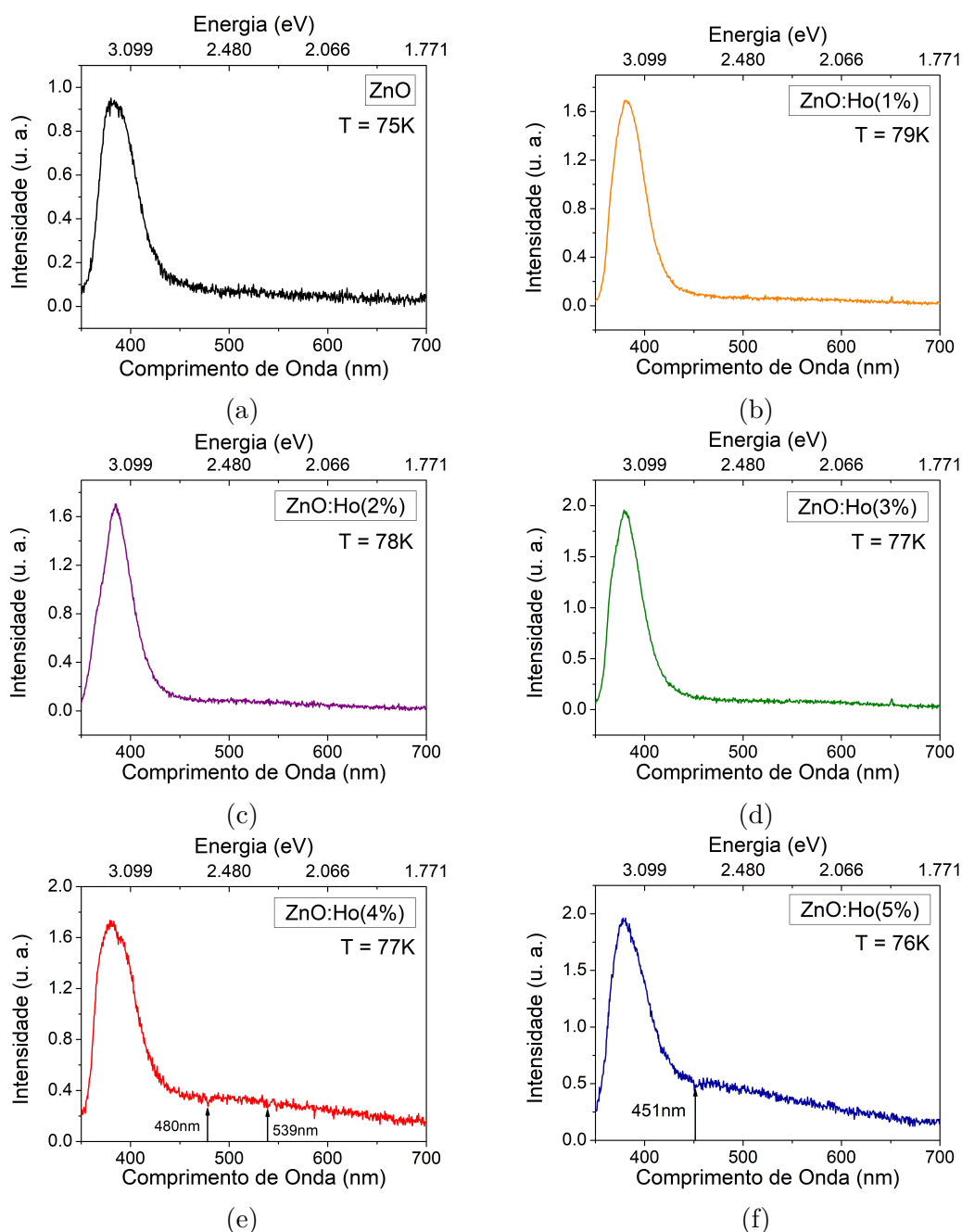


Figura 27 – Espectros de PL das amostras de ZnO puro e dopado, com  $\lambda_{exc} = 325$  nm.

De forma sutil, é possível observar também as absorções do terra-rara na região do visível. Este resultado é mais perceptível nos espectros tomados no intervalo de 440-600 nm, contemplados na Figura 28, que evidenciam as absorções nas amostras dopadas com 3-5%.

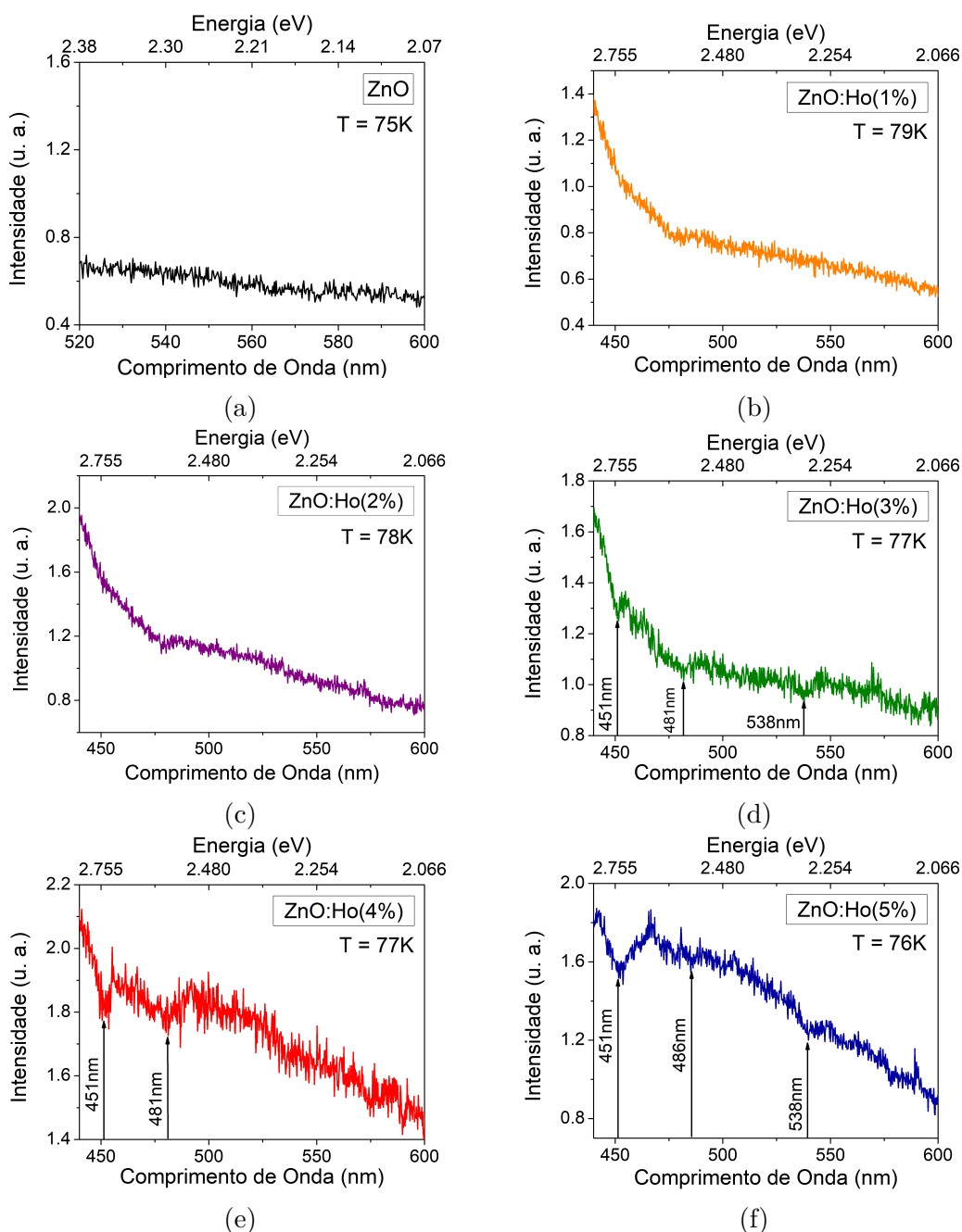


Figura 28 – Espectros de PL das amostras de ZnO puro e dopado, na região 440-600 nm.

Esses resultados mostram que o terra-rara absorveu fótons emitidos pelos defeitos da matriz, isto porque a banda de defeitos do ZnO resulta da sobreposição de três bandas de emissão nas regiões do vermelho, verde e violeta-azul do espectro visível, ocasionadas por defeitos de vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco e zinco intersticial (ALVI et al., 2011). Isso significa que os defeitos da matriz transferiram energia para o Ho, por

meio da emissão de fótons em comprimentos de onda associados aos níveis de energia do terra-rara. Portanto, infere-se que apesar da excitação em 325 nm não ser ressonante com o Ho, os defeitos presentes na matriz do ZnO atuaram como intermediários na absorção do dopante. Contudo, ainda com a ocorrência das absorções, é necessária uma investigação mais cautelosa para verificar a ocorrência ou não de emissão do íon terra-rara nas condições consideradas.

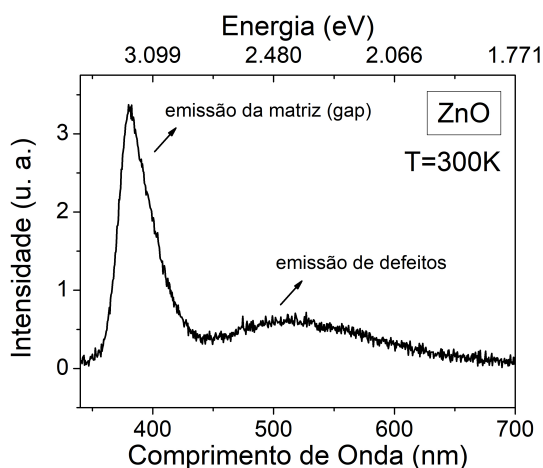


Figura 29 – Espectro de fotoluminescência do ZnO para  $\lambda_{exc}=325$  nm tomado em  $T=300$ K, onde estão assinaladas a emissão do *gap* da matriz, na região do UV, e a emissão dos defeitos da estrutura cristalina, na região do visível.

A amostra de 5% absorveu em comprimentos de onda já observados na espectroscopia UV-VIS, sendo estes 451 nm, 486 nm e 538 nm. As amostras de 3 e 4% apresentaram uma absorção em 481 nm que não foi contemplada nos resultados de espectroscopia UV-VIS, onde ambas absorveram em 486 nm. A Figura 30 contempla uma comparação entre os espectros de absorção obtidos por espectroscopia UV-VIS e os espectros de fotoluminescência dos filmes com 3 e 5% de Ho, os quais apresentaram três absorções do dopante na excitação em 325 nm. A Tabela 9 relaciona as transições e absorções do Ho citadas, juntamente com os comprimentos de onda e energias correspondentes.

Tabela 9 – Transições de absorção do Ho trivalente observadas nos espectros de PL, com  $\lambda_{exc}=325$  nm, e respectivos comprimentos de onda e energias.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	Energia (eV)
$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	451	2,75
$^5I_8 \rightarrow ^5F_2$	480/486	2,58/2,55
$^5I_8 \rightarrow ^5F_4$	538	2,30

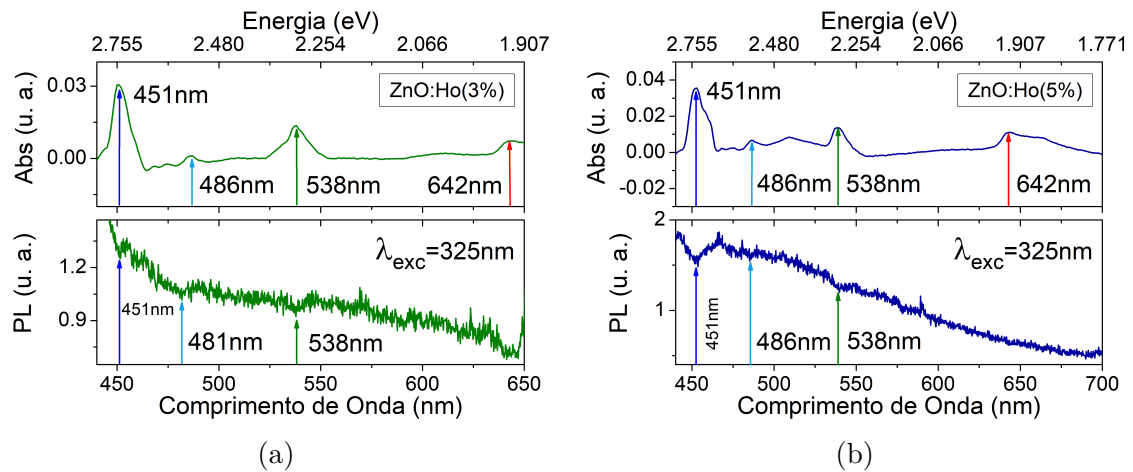


Figura 30 – Comparação entre espectros de absorção e PL das amostras de (a) ZnO:Ho(3%) e (b) ZnO:Ho(5%).

Semelhante ao caso da emissão observada para o nível  $^5S_2$ , a aparição de duas linhas de absorção, uma em 481 nm e outra em 486 nm, é coerente com o levantamento de degenerescência do nível  $^5F_2$ , causado pela interação com o campo cristalino do ZnO (*Stark splitting*). Nesse caso, a separação entre as linhas é de  $2,14 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  (26,5 meV).

## 7 Conclusão

Este trabalho se propôs à investigação das propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes finos de ZnO puro e dopado com Ho. A técnica utilizada para o crescimento dos filmes foi a spray-pirólise, onde foram consideradas concentrações do terra-rara no intervalo de 1 a 5%.

Dos resultados de difração de raios-X, obteve-se que a fase cristalina dos filmes foi a do ZnO policristalino na estrutura hexagonal wurtzita, na ausência de fase secundária correspondente ao composto  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ , sugerindo a inserção de íons  $\text{Ho}^{3+}$  de maneira distribuída na matriz do ZnO. Os fatores de textura calculados para as orientações de planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) do ZnO indicaram que não houve orientação preferencial de crescimento dos filmes, levando a conclusão de que os cristalitos estão aleatoriamente ordenados na estrutura. Os tamanhos de cristalito  $D_{002}$  e  $D_{101}$ , calculados pela Equação de Scherrer, variaram de 6,9 a 18 nm. O aumento tanto de  $D_{002}$  quanto de  $D_{101}$  com a concentração nominal do terra-rara indicou que a inserção de Ho, no intervalo de concentrações considerado, aumentou a cristalinidade do ZnO.

A imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que os filmes possuem superfícies de aspecto uniforme e apresentaram rachaduras nas amostras de 3 a 5% de Ho. As amostras de ZnO puro e dopado com 1 a 3% possuem aspecto mais granular, ao passo que as amostras dopadas com 4 e 5% possuem aspecto mais coeso, com tendência aparente de crescimento em uma determinada direção. Os grãos variaram em tamanhos médios de 1,0 a 2,75  $\mu\text{m}$ , não sendo observada uma relação explícita entre os tamanhos de grão e as concentrações de Ho. Os espectros de energia dispersiva confirmaram a presença do terra-rara nos filmes, em concentrações reais comparáveis às concentrações nominais utilizadas na síntese.

A espectroscopia de absorção UV-Vis evidenciou a absorção da matriz de ZnO, em  $\lambda \leq 400$  nm ( $E \geq 3,1$  eV), e picos de absorção do  $\text{Ho}^{3+}$  nas amostras de 3 a 5%. Os comprimentos de onda observados foram 426 nm (2,91 eV), 451 nm, (2,75 eV), 486 nm (2,55 eV), 538 nm (2,30 eV) e 642 nm (1,93 eV), correspondentes às transições de elétrons do terra-rara partindo do nível fundamental  $^5\text{I}_8$  para os níveis  $^5\text{G}_5$ ,  $^5\text{G}_6$ ,  $^5\text{F}_2$ ,  $^5\text{F}_4$  e  $^5\text{F}_5$ , respectivamente. As bandas de absorção dos filmes de ZnO puro e dopado apresentaram valores de 3,10 a 3,19 eV, de modo que  $E_g$  diminuiu com o aumento da concentração de Ho.

As emissões ópticas foram avaliadas por espectroscopia de fotoluminescência, em temperaturas em torno de 77 K e utilizando duas excitações distintas: em 325 nm,

ressonante com a matriz de ZnO, e em 450 nm, ressonante com o nível  ${}^5G_6$  do íon terra-rara.

Na PL em 450 nm, foi observada a absorção em 538 nm nas amostras de 3 a 5% de Ho, resultado coerente com a absorção UV-Vis. Foram observadas também emissões na região do verde em todas as amostras dopadas, nos comprimentos 547 nm e 552 nm. Essas emissões correspondem à transição  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ , sendo que a presença de duas linhas foi atribuída ao *Stark splitting* de  $165 \text{ cm}^{-1}$  (20,5 meV) causado pela interação com o campo cristalino do ZnO, resultando no levantamento de degenerescência do nível  ${}^5S_2$  do íon. O comportamento do espectro de fotoluminescência em função da temperatura também foi avaliado entre 71 e 216 K, onde observou-se a diminuição da intensidade da luminescência com o aumento da temperatura, fenômeno atribuído ao aumento da quantidade de interações elétron-fônon. Por fim, espectros da amostra com 5% de Ho, tomados em 73 K e 141 K com excitação em 450 nm, sugerem ainda uma emissão na região do vermelho, em torno de 660 nm.

Na PL em 325 nm, foram observadas bandas de emissão centradas em 380 nm, correspondentes a transições eletrônicas entre as bandas do ZnO. Absorções do terra-rara também foram observadas em 451 nm, 480 nm, 486 nm e 538 nm, indicando o intermédio dos defeitos do ZnO na absorção do terra-rara, visto que esses defeitos apresentam bandas de emissão nas regiões do azul-violeta, verde e vermelho do espectro. As linhas em 480 nm e 486 nm representam a transição  ${}^5I_8 \rightarrow {}^5F_2$ , indicando outra ocorrência de *Stark splitting*, com abertura de  $214 \text{ cm}^{-1}$  (26,5 meV) no nível  ${}^5F_2$ .

O filme de ZnO:Ho que apresentou os maiores picos de absorção e de luminescência foi o de concentração nominal 5% (concentração real 4%), sendo esse parâmetro um possível candidato para a condição ótima de dopagem. Contudo, a determinação de uma condição ótima requer futuras investigações no que se refere às propriedades de filmes com concentrações de Ho acima de 5%. Ademais, sugere-se também uma investigação mais cuidadosa acerca da luminescência do terra-rara na região do vermelho, para que seja possível afirmar sobre a ocorrência da emissão em 660 nm, assim como esclarecer se a transição  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  é coerente com esta emissão e quais os fenômenos envolvidos.

# Referências

- AGILENT. *The Basics of UV-Vis Spectroscopy*. [S.l.], 2021. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf>>. Citado na página 26.
- ALVI, N. H. et al. The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes. *Nanoscale Res. Lett.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, p. 130, fev. 2011. Citado na página 43.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Saunders College Publishing, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 41.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019. ISSN 1674-9871. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 15.
- CULLITY, B.; STOCK, S. *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition*. [S.l.]: Prentice-Hall, 2001. Citado 4 vezes nas páginas 5, 23, 24 e 30.
- DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Appl. Opt.*, Optica Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 675–686, Jul 1963. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 17.
- DWIVEDI, A. et al. Tunable photoluminescence and energy transfer of eu<sup>3+</sup>,ho<sup>3+</sup>-doped ca<sub>0.05</sub>y<sub>1.93</sub>xo<sub>2</sub> nanophosphors for warm white leds applications. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, p. 5824, Apr 2022. ISSN 2045-2322. Citado na página 39.
- ESCUDERO, R.; ESCAMILLA, R. Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 151, n. 2, p. 97–101, jan 2011. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 15.
- GAVRILOVIĆ, T. V.; JOVANOVIĆ, D. J.; DRAMIĆANIN, M. D. Chapter 2 - synthesis of multifunctional inorganic materials: From micrometer to nanometer dimensions. In: BHANVASE, B. A. et al. (Ed.). *Nanomaterials for Green Energy*. [S.l.]: Elsevier, 2018, (Micro and Nano Technologies). p. 55–81. ISBN 978-0-12-813731-4. Citado na página 19.
- GODOY, M. P. F. de et al. ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 20, p. 17269–17280, Oct 2020. ISSN 1573-482X. Citado 3 vezes nas páginas 15, 20 e 29.
- HASTIR, A.; KOHLI, N.; SINGH, R. C. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (tb, dy and er) doped zno sensor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 105, p. 23–34, 2017. ISSN 0022-3697. Citado na página 14.
- HAXEL, G. B. et al. *Rare earth elements: critical resources for high technology*. [S.l.], 2002. (Fact Sheet). U.S. Geological Survey Technical Report. Citado na página 15.
- HERZBERG, G. *Atomic Spectra and Atomic Structure*. [S.l.]: Dover Publications, 1944. ISBN 978-0-486-60115-1. Citado na página 17.

HUANG, M. H. et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, v. 292, n. 5523, p. 1897–1899, 2001. Citado na página 14.

HUFNER, S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. [S.l.]: Academic Press, Inc, 1978. Citado 3 vezes nas páginas 10, 16 e 17.

HWANG, D. et al. P -zno/ n -gan heterostructure zno light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 86, n. 22, p. 1–3, 2005. ISSN 0003-6951. Citado na página 14.

KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 5, 13, 14 e 23.

KRONENBERG, P.; TRAXER, O. Update on lasers in urology 2014: current assessment on holmium:yttrium–aluminum–garnet (ho:yag) laser lithotripter settings and laser fibers. *World Journal of Urology*, v. 33, n. 4, p. 463–469, Apr 2015. ISSN 1433-8726. Citado na página 10.

KUMAR, V. et al. 10 - luminescence properties of rare-earth doped oxide materials. In: DHOBLE, S. et al. (Ed.). *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2020, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 345–364. ISBN 978-0-08-102935-0. Citado na página 14.

LÓPEZ, J. A. L. et al. Synthesis of colloidal solutions with silicon nanocrystals from porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, v. 9, n. 1, p. 571, Oct 2014. ISSN 1556-276X. Citado na página 37.

MANOUNI, A. E. et al. Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. *Superlattices and Microstructures*, v. 39, n. 1, p. 185–192, 2006. ISSN 0749-6036. E-MRS 2005 Symposium G: ZnO and Related Materials. Citado na página 15.

MEREU, R. et al. Synthesis and characterization of undoped, al and/or ho doped zno thin films. *Ceramics International*, v. 39, n. 5, p. 5535–5543, 2013. ISSN 0272-8842. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 14.

MOONEY, J.; RADDING, S. Spray pyrolysis processing. *Annual Review of Materials Science*, v. 12, p. 81–101, 11 2003. Citado na página 19.

PANKOVE, J. I. *Optical processes in semiconductors*. [S.l.]: Dover Publications, Inc, 1975. Citado na página 26.

PAWADE, V. B.; CHOPRA, V.; DHOBLE, S. 1 - introduction to electronic spectroscopy of lanthanide, properties, and their applications. In: DHOBLE, S. et al. (Ed.). *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2020, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 1–20. ISBN 978-0-08-102935-0. Citado na página 15.

PEACOCK, R. D. The intensities of lanthanide f f transitions. In: *Rare Earths*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. p. 83–122. ISBN 978-3-540-37563-0. Citado na página 16.

PETERSEN, J. et al. Correlation of structural properties with energy transfer of eu-doped zno thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering. *Journal of applied physics*, v. 107, p. 123522, 06 2010. Citado na página 14.



- POPA, M. et al. Impact of the structural properties of holmium doped zno thin films grown by sol-gel method on their optical properties. *Applied Surface Science*, v. 562, p. 150159, 2021. ISSN 0169-4332. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 14.
- POWELL, R. C. *Physics of Solid-State Laser Materials*. [S.l.]: Springer, 1998. (Atomic, Molecular and Optical Physics Series). ISBN 978-1-56396-658-3. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- RAI, G. M. et al. Influence of rare earth ho<sup>3+</sup> doping on structural, microstructure and magnetic properties of zno bulk and thin film systems. *Chinese Journal of Chemical Physics*, v. 24, n. 3, p. 353, jun 2011. Citado na página 10.
- RANI, P. R. et al. Spectroscopic and luminescence properties of ho<sup>3+</sup> ions doped barium lead alumino fluoro borate glasses for green laser applications. *Solid State Sciences*, v. 102, p. 106175, 2020. ISSN 1293-2558. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.
- RISEBERG, L.; WEBER, M. Iii relaxation phenomena in rare-earth luminescence. In: WOLF, E. (Ed.). [S.l.]: Elsevier, 1977, (Progress in Optics, v. 14). p. 89–159. Citado 3 vezes nas páginas 5, 16 e 18.
- SHASHANKA, R. et al. Fabrication and characterization of green synthesized zno nanoparticle based dye-sensitized solar cells. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, n. 2, p. 185–191, 2020. ISSN 2468-2179. Citado na página 14.
- SINGH, A. K. Chapter 4 - experimental methodologies for the characterization of nanoparticles. In: SINGH, A. K. (Ed.). *Engineered Nanoparticles*. Boston: Academic Press, 2016. p. 125–170. ISBN 978-0-12-801406-6. Citado na página 24.
- SINGH, V. et al. Luminescence features of green-emitting cala<sub>4</sub>si<sub>3</sub>o<sub>13</sub>:ho<sup>3+</sup> phosphors. *Optik*, v. 207, p. 164284, 2020. ISSN 0030-4026. Citado na página 10.
- SINGH, V. et al. Photoluminescence study of nanocrystalline y<sub>2</sub>o<sub>3</sub>:ho<sup>3+</sup> phosphor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 109, p. 206–212, 2013. ISSN 1386-1425. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.

# APÊNDICE A – Micrografias

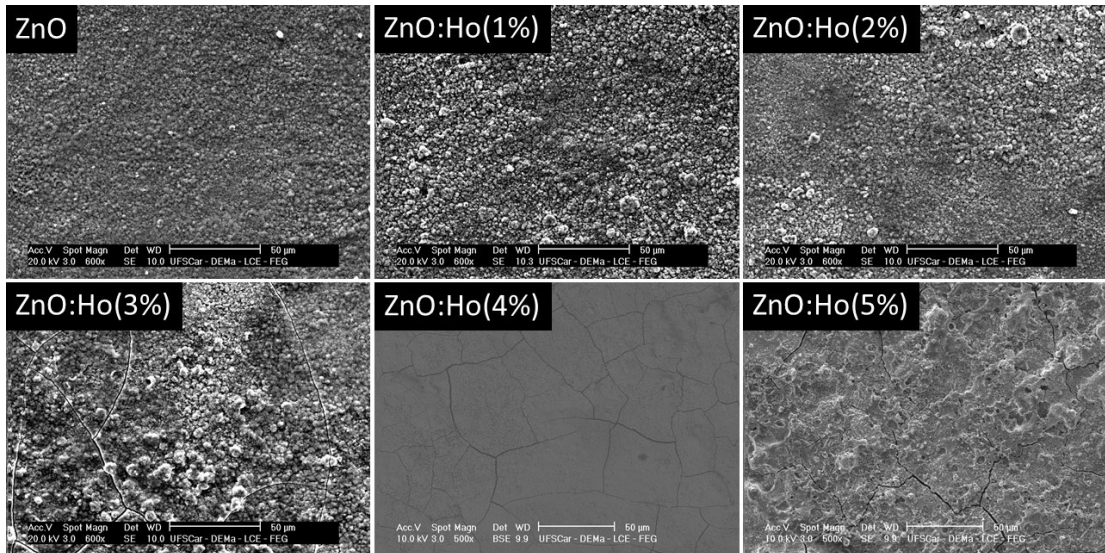


Figura 31 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 50  $\mu\text{m}$  (2.000x de magnificação).

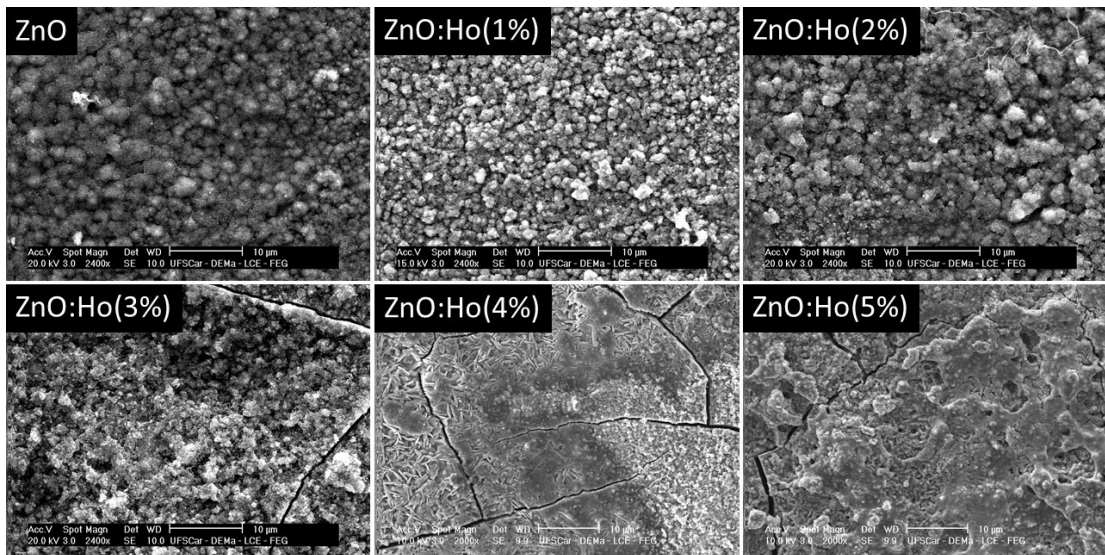


Figura 32 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 10  $\mu\text{m}$  (10.000x de magnificação).

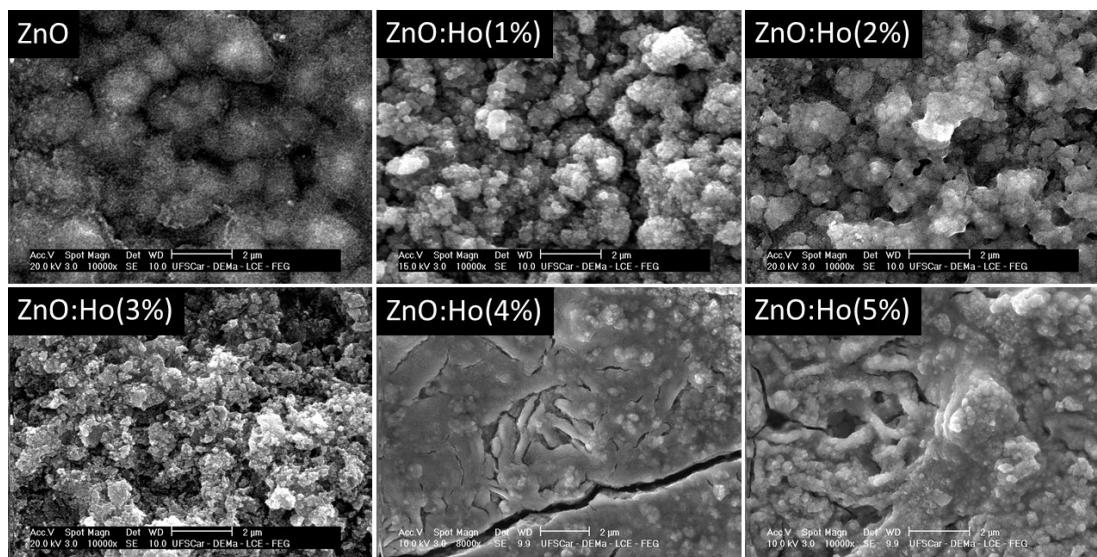


Figura 33 – Micrografias dos filmes de ZnO puro e dopado com Ho na escala de 2  $\mu\text{m}$  (50.000x de magnificação).