

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Camila Ianhez Pereira dos Santos

*Exploração da Luminescência de Filmes Finos de ZnO
dopados com Érbio e Európio*

São Carlos - SP

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Camila Ianhez Pereira dos Santos

*Exploração da Luminescência de Filmes Finos de ZnO
dopados com Érbio e Európio*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

Coorientador: Prof. Dr. Ariano De Giovanni Rodrigues

São Carlos - SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Camila Ianhez Pereira dos Santos, realizada em 25/07/2024.

Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (UFSCar)


Prof. Dr. Ulisses Ferreira Kaneko (UNESP)


Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortolito (UNESP)


Profa. Dra. Ana Laura Curcio (UNESP/UNESPetro)


Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

Dedico esta tese aos meus pais, que sempre me apoiaram e me ensinaram o valor da educação, e a todos os professores ao longo da minha vida, que despertaram em mim a paixão pela ciência.

Agradecimentos

Agradeço profundamente ao meu orientador Marcio Peron Franco de Godoy e meu coorientador Ariano de Giovanni Rodrigues, pela ajuda nas medidas e nas análises realizadas, que contribuíram de maneira significativa para o desenvolvimento deste trabalho. Também gostaria de agradecer a constante dedicação e ensinamentos durante todos esses anos, que me fizeram hoje ser uma pesquisadora em Física.

Ao prof. Dr. Renato Goulart Jasinevicius, pelas medidas de perfilometria óptica na Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – CNPEM, pelas medidas de DRX e PL em altas pressões (proposta 20221248), em especial ao prof. Dr. Ulisses Ferreira Kaneko da linha EMA, pelas discussões e Refinamento Rietveld. Também gostaria de agradecer aos pesquisadores do LCTE (Laboratório de Condições Termodinâmicas Extremas), responsáveis pelo manuseio de amostras e montagem da DAC utilizada nos experimentos.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Física da UFSCar: a Natália Zanardi Neves pelas medidas de difração de raios X, ao Roberto Carlos Sabadini pelas peças fabricadas na oficina mecânica para a Spray-Pirólise e, ao Cláudio Raffa pelos *dewars* de nitrogênio líquido.

A todos companheiros do Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx), em especial a Yina, Ana Luísa e Alyne, pela ajuda com as discussões do trabalho e pelos momentos de descontração.

À minha família, por toda a motivação, compreensão e amor incondicional ao longo de todos meus anos na academia, em particular aos meus pais pelo suporte, paciência, e por sempre estarem de prontidão quando precisei de ajuda. Obrigada, pai, por todas as caronas até a UFSCar e pelo seu livro de Mecânica Quântica que encontrei, despertando em mim a vontade de ser física. Obrigada, mãe, por todo incentivo e suporte, desde criança, aos estudos. Por causa de vocês descobri meu amor

pela ciência, que me faz ser quem eu sou. Ao meu namorado Gustavo por todo carinho e pelas conversas, que renovaram minhas energias e motivação no doutorado, contribuindo imensamente para a conclusão dessa tese. A vocês, todo meu amor.

Aos amigos Tales, Mariane, Mariana, Camila e João por todos os momentos e risadas que deixaram meus dias mais felizes, além de sempre me incentivarem na pesquisa dizendo o quanto me acham incrível. Minha eterna gratidão.

A todos membros da Banca Examinadora, que aceitaram de imediato contribuir para o trabalho.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pela bolsa de estudos e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

"Somewhere, something incredible is waiting to be known"

-Carl Sagan

"Nothing real can be threatened, nothing unreal exists.

Herein lies the peace of God"

- Helen Schucman

Resumo

Íons trivalentes de terras raras (TR^{3+}) possuem configurações eletrônicas únicas e inúmeros níveis de energia, conferindo-lhes propriedades ópticas fascinantes em toda a região do visível. Essas características abrem diversas perspectivas de aplicação em dispositivos optoeletrônicos, além de incentivarem o desenvolvimento de materiais luminescentes com TRs. Neste trabalho, filmes finos de óxido de zinco (ZnO) puros e dopados (2%) com os TRs érbio (Er^{3+}) ou európio (Eu^{3+}) foram depositados por Spray Pirólise. Os filmes foram sintetizados em duas condições diferentes, resultando em materiais de menor cristalinidade (grupo S_P) e maior cristalinidade (grupo S_O). A luminescência dos TRs foi investigada em função de variações de temperatura (25 K - 265 K) e de pressão hidrostática (até 13,5 GPa).

A Difração de Raios-X (DRX) indicou que todos os materiais apresentaram a fase hexagonal wurtzita do ZnO . Os filmes de ZnO puro e dopados do grupo S_O exibiram cristaltos até 4x maiores que os do grupo S_P , que também apresentaram superfície mais opaca e rugosa. Medidas de espectroscopia UV-Vis mostraram um desvio de $\sim 4\%$ na energia do *gap* óptico para menores valores nos filmes do grupo S_P . A espectroscopia de fotoluminescência (PL) revelou um aumento superior a 200x na intensidade das emissões ópticas do Eu^{3+} quando dopado em uma estrutura menos cristalina. A presença de picos de emissão Stark no filme de ZnO dopado com Er^{3+} do grupo S_P destacou a influência significativa do campo cristalino.

As medidas de PL com aumento da temperatura mostraram um aumento correspondente na intensidade de luminescência do Eu^{3+} , provavelmente devido à transferência de energia entre este íon e níveis de energia do ZnO , causados por defeitos intrínsecos. Além disso, a investigação da PL em função da pressão revelou uma queda na intensidade de todas as emissões ópticas em 10 GPa. Essa diminuição pode ser atribuída à consolidação de uma mistura de fases com estruturas hexagonal e cúbica no material, observada nas medidas de DRX para a mesma pressão.

Palavras-Chave: ZnO , Luminescência, Terras-Raras, Pressão, Spray-Pirólise

Abstract

Trivalent rare earth ions (RE^{3+}) possess unique electronic configurations and numerous energy levels, resulting in fascinating optical properties across the visible region. These characteristics open various application perspectives in optoelectronic devices, besides encouraging the development of luminescent materials with REs. In this work, pure and doped (2%) zinc oxide (ZnO) thin films with the REs erbium (Er^{3+}) or europium (Eu^{3+}) were deposited by Spray Pyrolysis. The films were synthesized under two different conditions, resulting in materials with lower crystallinity (S_P group) and higher crystallinity (S_O group). The luminescence of the REs was also investigated by varying temperature conditions (25 K - 265 K) and hydrostatic pressure (up to 13.5 GPa).

X-Ray Diffraction (XRD) indicated that all materials presented the hexagonal wurtzite phase of ZnO. The pure and doped ZnO films from the S_O group exhibited crystallites up to 4x larger than those of the S_P group, which also showed a more opaque and rougher surface. UV-Vis spectroscopy measurements showed a shift of $\sim 4\%$ in the optical gap energy to lower values in the S_P group films. Photoluminescence (PL) spectroscopy revealed an increase of over 200x in the intensity of Eu^{3+} optical emissions when doped in a less crystalline structure. The presence of Stark emission peaks in the Er^{3+} -doped ZnO film from the S_P group highlighted the significant influence of the crystal field.

PL measurements with increasing temperature showed a corresponding increase in Eu^{3+} luminescence intensity, likely due to energy transfer between this ion and ZnO energy levels, caused by intrinsic defects. Additionally, the PL investigation under pressure revealed a decrease in the intensity of all Eu^{3+} optical emissions at 10 GPa. This reduction can be attributed to the consolidation of a phase mixture with hexagonal and cubic structures in the material, as observed in the XRD measurements at the same pressure.

Keywords: ZnO, Luminescence, Rare Earths, Pressure, Spray Pyrolysis

Sumário

| | |
|---|-----------|
| LISTA DE FIGURAS | 1 |
| LISTA DE TABELAS | 9 |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 1.1 Contextualização e Estado da Arte | 10 |
| 1.2 Objetivos | 13 |
| | |
| 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 14 |
| 2.1 Óxido de Zinco..... | 14 |
| 2.1.1 Estruturas Cristalinas e Semicondutores | 14 |
| 2.1.2 Propriedades do ZnO..... | 17 |
| 2.1.3 Defeitos Estruturais | 19 |
| 2.2 Dopagem com Terras-Raras (TRs): Eu^{3+} e Er^{3+} | 20 |
| 2.2.1 Características Gerais | 20 |
| 2.2.2 Transições eletrônicas e Níveis de energia..... | 22 |
| 2.2.3 Propriedades Luminescentes | 25 |
| | |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 3.1 A Técnica de Spray Pirólise (SP)..... | 26 |
| 3.1.1 Sistema Experimental..... | 27 |
| 3.1.2 Parâmetros de controle | 28 |
| 3.1.3 A Síntese dos Filmes | 30 |
| 3.2 Métodos Experimentais..... | 33 |
| 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)..... | 33 |
| 3.2.2 DRX em função da Pressão..... | 34 |
| 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)..... | 36 |
| 3.2.4 Perfilometria óptica | 37 |
| 3.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR..... | 37 |
| 3.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) | 38 |
| 3.2.7 PL em função da Temperatura | 40 |
| | |
| 4 PROPRIEDADES GERAIS DOS FILMES | 42 |
| 4.1 – Os Filmes | 43 |
| 4.2 – Análise Morfológica..... | 45 |
| 4.3 – Análise Estrutural..... | 50 |
| 4.4 – Transmissão óptica do ZnO e Absorção do TR | 61 |
| 4.5 – Emissões Ópticas | 65 |

| | |
|---|------------|
| 5 EFEITOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO HIDROSTÁTICA NOS FILMES | 76 |
| 5.1 – Luminescência sob variações de Temperatura..... | 77 |
| 5.1.1 Dopagem com Er ³⁺ | 77 |
| 5.1.2 Dopagem com Eu ³⁺ | 80 |
| 5.2 – Influência da Pressão Externa no filme Sp-Eu | 85 |
| 5.2.1 Difração de Raios-X em função da Pressão | 86 |
| 5.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência em função da Pressão | 93 |
| | |
| 6 CONCLUSÕES | 102 |
| | |
| LISTA DE REFERÊNCIAS | 105 |
| | |
| APÊNDICES..... | 120 |
| Apêndice A – Produção Intelectual..... | 120 |

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** a) Representação de um sólido monocristalino, caracterizado por uma ordem e periodicidade de longo alcance; os policristalinos, compostos por múltiplos domínios ordenados, chamados cristalitos, que são separados por limites ou contornos; e os amorfos, que não possuem um arranjo ordenado dos constituintes; b) Fenômeno da difração de raios X em um cristal proposto por Bragg e exemplo de um pico de DRX em um difratograma. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de a) [42] e b)[43]). 15
- Figura 2.2:** Ilustração das estruturas do ZnO tipo a) hexagonal wurtzita (*w*-ZnO) e b) cúbica rock-salt (*rs*-ZnO). Os íons O^{2-} são representados pelas esferas azuis enquanto que os íons Zn^{2+} por esferas verdes. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de [58,59]). 18
- Figura 2.3:** Representação de defeitos pontuais no *w*-ZnO como (a) vacâncias, (b) átomos substitucionais e (c) átomos intersticiais na rede cristalina. (FONTE: Adaptado de [62]). 19
- Figura 2.4:** Modelo de bandas de um material (a) sem níveis de energia permitidos dentro do *gap* (b) com níveis doadores (N_D) e (c) níveis aceitadores (N_A) rasos e profundos. EG é a energia do *gap*, E_F é a energia de Fermi, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. (FONTE: Adaptado de [63]). 20
- Figura 2.5:** Diagramas de níveis de energia para os íons de a) Er^{3+} e b) Eu^{3+} com as nomenclaturas correspondentes segundo a nomenclatura espectroscópica de Russel Saunders. As representações também mostram duas excitações no visível, $\lambda = 488$ nm (azul) e $\lambda = 532$ nm (verde), que são ressonantes com o nível $^4F_{7/2}$ do Er^{3+} e o nível 5D_1 do Eu^{3+} , respectivamente. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de [72]). 23
- Figura 2.6:** Aberturas de nível e magnitudes aproximadas correspondentes causadas pelas interações coulombianas, spin-órbita e campo cristalino. (FONTE: Adaptado de [73], representações fora de escala). 24
- Figura 3.1:** Representação do sistema SP utilizado. A solução precursora é inserida dentro de uma seringa e enviada para o bico do atomizador por um fluxômetro automático. Quando chega ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor sobre o substrato, que está em altas temperaturas pelo contato com a chapa aquecedora. A temperatura é aferida no porta amostras por um termopar. (FONTE: Elaborado pela autora). 27

- Figura 3.2:** Representação dos mecanismos de deposição variando a temperatura de crescimento: em a) a temperatura T_1 não é suficiente para evaporar a gota, em b) a temperatura T_2 mais elevada faz com que parte do solvente seja evaporado (precipitado). Na temperatura T_3 em c), existe a evaporação completa da solução e em d), a temperatura mais elevada T_4 faz com que sejam depositadas partículas sólidas (FONTE: Elaborado pela autora de [86])..... 29
- Figura 3.3:** Representação do crescimento em ciclos feito nos filmes. Cada ciclo corresponde a pulverização ligada (temperatura cai) seguido de uma desligada (temperatura aumenta), repetindo o processo até obter a quantidade desejada de material depositado. Na imagem MEV (escala 20 μm), é possível ver linhas horizontais nas bordas do filme, delimitando a camada crescida em cada ciclo. (FONTE: Elaborado pela autora)..... 30
- Figura 3.4:** Etapas do processo de síntese dos filmes e dopagem: (I) os precursores sólidos são selecionados e pesados, (II) os precursores são diluídos em água destilada e a solução aquosa de acetato de zinco e dos dopantes são preparadas através de agitação magnética, (III) com as soluções prontas é feita a mistura em proporções de volume apropriadas, indicando uma dopagem nominal do material. Por fim, (IV) a pulverização da solução precursora se dá por spray pirólise e os filmes são depositados em ciclos de crescimento. (FONTE: Elaborado pela autora)..... 31
- Figura 3.5:** a) Representação da montagem usada para coleta de dados DRX usando a geometria θ - 2θ com fonte de raios-X fixa e amostra e detector rotacionando e b) exemplo do difratograma de ZnO de um filme fino. (FONTE: a) Adaptado de [89] e b) Medido pela autora)..... 34
- Figura 3.6:** Exemplo de DAC usada para medidas em altas pressões com o cilindro, pistão e a entrada de gás. Zoom do interior da célula contendo a representação dos diamantes, da gaxeta metálica, o MTP, o rubi e a amostra (dimensões micrométricas). (FONTE: Elaborado pela autora). 35
- Figura 3.7:** a) Esquema ilustrativo da fotoluminescência em uma estrutura de bandas de um semiconductor, no qual uma energia de excitação superior ao *gap* excita os elétrons da BV para a BC. Quando os portadores de carga relaxam através da emissão de fônons, recombinam-se emitindo luz. Em b) o esquema de fotoluminescência em um átomo isolado. 39
- Figura 3.8:** a) *Setup* experimental usado nas medidas de PL feitas a temperatura ambiente contendo (1) o laser usado, o (2) espelho para direcionar o feixe até o (3) filtro de linha e o (4) *beam splitter*, que divide o feixe mandando-o para a (5) objetiva e as amostras. Na imagem também é possível visualizar o (6) filtro do laser e a lente e usada para focalizar o feixe dentro do (7) espectrômetro. O sinal é enviado do detector acoplado ao espectrômetro para o (8) computador. b) Mesmo setup visto de cima. (FONTE: a) Fotografado e editado pela autora e b) adaptado de [96]). 40

- Figura 3.9:** *Setup* experimental usado nas medidas de PL feitas em função da temperatura contendo (1) o espectrômetro, de onde sai o feixe de laser através da (2) objetiva, o (3) criostato com um zoom na região onde o (4) porta amostras está localizado, com conexão para a bomba de vácuo (não mostrada). O (5) condensador com os tubos de entrada de He líquido e saída de He gasoso, ligadas ao (6) compressor. A imagem também mostra o (7) controlador de temperatura, que controla o aquecedor embaixo das amostras. (FONTE: Fotografado e editado pela autora). 41
- Figura 4.1:** Imagem dos filmes finos (dimensão 18 mm x 18 mm) de ZnO puros (primeira coluna) e dopados com Eu e Er (segunda e terceira colunas, respectivamente), com a identificação correspondente abaixo de cada filme. Os grupos S_P (linha superior) e S_O (linha inferior) foram separados de acordo com as condições de síntese. 43
- Figura 4.2:** O perfil de rugosidade das amostras e a espessura dos filmes foram obtidos por um perfilômetro óptico sem contato (imagens 3D e 2D *inset*) em modo VSI. As partes lisas e mais baixas (vide escala ao lado direito dos filmes) é do substrato de vidro. 44
- Figura 4.3:** MEV em modo SE mostrando a superfície dos filmes puros de ZnO, S_P (a esquerda) e S_O (a direita), com ampliação de 250x e escala de 100 µm. As setas na imagem do filme S_P indicam uma parte do filme que foi removida com a passagem de algum objeto. No filme S_O, a superfície é mais lisa, com apenas algumas rachaduras evidenciadas pelas setas. 46
- Figura 4.4:** MEV dos filmes (a) S_P, (b) S_O, (c) S_P-Er, (d) S_O-Er, (e) S_P-Eu, e (f) S_O-Eu com magnitude 1000x (escala 20 µm). As imagens *inset* são ampliações em uma região da superfície correspondente de magnitude 10000x (escala 2 µm), nas quais as setas verdes mostram o tamanho aproximado dos grãos. 47
- Figura 4.5:** Histograma com o tamanho de grão médio (G_M) dos filmes S_P, S_P-Er e S_P-Eu e o desvio padrão (σ) correspondente a cada distribuição. 48
- Figura 4.6:** EDS mostra a porcentagem de cada elemento nos filmes a) S_P-Eu e b) S_O-Eu. As imagens MEV *inset* representam a região analisada. 48
- Figura 4.7:** Mapeamento EDS dos filmes S_P-Eu (coluna esquerda) e S_O-Eu (coluna direita) exhibe o MEV da região analisada (escala 9µm) seguido das imagens destacando cada elemento Zn (verde), O (vermelho) e Eu (branco) isolados. 50
- Figura 4.8:** Difratomogramas das amostras de ZnO e o padrão de referência [JCPDS 36-1451], mostrando que ambos os materiais possuem fase cristalina hexagonal wurtzita e, no caso da S_O, uma texturização na direção (002). 51

- Figura 4.9:** Difratoogramas dos filmes de ZnO dopados com a) Er e b) Eu, além das referências para o Er_2O_3 (ICSD 039521) e Eu_2O_3 (ICSD 040472), indicando que não há presença de fases secundárias nas amostras dopadas. 52
- Figura 4.10:** Gráficos do fator de textura calculados, mostrando uma direção preferencial (002) do eixo-c para os filmes S_0 , $\text{S}_0\text{-Er}$ e $\text{S}_0\text{-Eu}$, direção que é perpendicular ao plano do substrato..... 53
- Figura 4.11:** Tamanho de cristalito de todos os filmes com os gráficos da FWHM correspondente para cada material na direção (002) analisada..... 56
- Figura 4.12:** Williamson-Hall plot de todos os filmes de ZnO puros e dopados com Eu e Er, com os tamanhos de cristalito D respectivos. 60
- Figura 4.13:** Transmissão óptica na região UV-Vis-NIR para os filmes de ZnO a) puros e dopados com b) Er e c) Eu. 62
- Figura 4.14:** a) Curvas $dT/d\lambda$ em função do comprimento de onda para os filmes de ZnO puros e b) Energia (eV) do *gap* óptico de todos os filmes obtidos pelo método do ponto de inflexão..... 63
- Figura 4.15:** a) Gráficos do coeficiente de absorção óptico (α) em função do comprimento de onda para os filmes $\text{S}_0\text{-Er}$ (vermelho) e $\text{S}_p\text{-Er}$ (preto) e b) representação dos níveis de energia do Er^{3+} identificando as respectivas absorções. O gráfico *inset* é um aumento no pico em 522,1 nm, e representa a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ 64
- Figura 4.16:** a) Espectros PL dos filmes de ZnO puros (S_p e S_0) exibindo a emissão da banda de defeitos da matriz para as excitações $\lambda = 488$ nm (linha) no azul e $\lambda = 532$ nm (quadrados) no verde. b) PL normalizada para melhor visualização do perfil dos espectros para cada filme. 65
- Figura 4.17:** Representação do diagrama de energias com algumas das possíveis transições de energia que podem ocorrer dado a fonte de excitação com a) $\lambda = 488$ nm (2,54 eV) e b) $\lambda = 532$ nm (2,33 eV). São mostradas as bandas de valência (BV) e condução (BC), além dos níveis de energia devido aos defeitos no material, como zinco intersticial Zn_i , vacância de zinco V_{Zn} , vacância de oxigênio V_O e oxigênio intersticial O_i . (FONTE: Elaborado pela autora, representação fora de escala). 67
- Figura 4.18:** a) Espectros de PL normalizados dos filmes de ZnO dopados com Er ($\text{S}_p\text{-Er}$ e $\text{S}_0\text{-Er}$) com excitação em $\lambda = 488$ nm. As transições acontecem entre os níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ e o nível $^4H_{15/2}$. b) Intensidade de PL dos filmes e diagrama de energia do Er^{3+} com as emissões ópticas correspondentes.... 68
- Figura 4.19:** Intensidade de PL em função da energia (eV) para a amostra $\text{S}_p\text{-Er}$ com sinal da matriz ZnO removido. No gráfico é destacado as emissões ópticas com a identificação das transições do Er^{3+} e a largura meia-altura dos picos

correspondentes, além dos picos Raman do ZnO e os picos devidos a outras ordens (*). 69

Figura 4.20: a) Espectros PL normalizados dos filmes de ZnO dopados com Eu (S_P-Eu e S_O-Eu) com excitação em $\lambda = 532\text{nm}$. As transições acontecem entre o nível 5D_0 e os níveis 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 . b) Intensidade de PL dos filmes, destacando um aumento de 200x no caso do filme S_P-Eu e diagrama de energia do Eu^{3+} com as emissões ópticas correspondentes..... 70

Figura 4.21: PL normalizada em função da energia (eV) do filme S_O-Eu excitado com $\lambda = 532\text{ nm}$ (espectro verde), $\lambda = 488\text{ nm}$ (espectro azul) e $\lambda = 633\text{ nm}$ (espectro vermelho). As regiões destacadas mostram bandas de energia com padrão similar em todos os casos, indicando a emissão da banda de defeitos da matriz ZnO. 71

Figura 4.22: Medidas PL dos filmes S_P-Eu e S_O-Eu para as emissões entre o nível 5D_0 e os níveis a) 7F_0 , b) 7F_1 , c) 7F_2 , d) 7F_3 e 7F_4 destacando a diferença na largura (FWHM) entre os picos..... 72

Figura 4.23: Representação de um material com tamanhos de cristalitos a) maiores e b) menores. Na imagem b), os contornos dos domínios cristalinos (regiões sem simetria, em cinza), são maiores comparadas aos da imagem a) quando considerado uma mesma área. Assim, os íons dopantes (em vermelho), tem maiores chances de ficarem localizados nessas regiões. (FONTE: Elaborado pela autora)..... 74

Figura 5.1: Espectros PL em função da energia (E) para todas as temperaturas (T) analisadas ($25\text{ K} \leq T \leq 265\text{ K}$), para os filmes a) dopado com érbio (S_P-Er) e b) ZnO puro (S_P). As setas em a) indicam a emissão óptica do Er^{3+} devido a transição $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ 78

Figura 5.2: Espectros PL normalizados do filme de ZnO puro e dopado com érbio, para a menor temperatura em a) $T = 25\text{ K}$ e maior b) $T = 265\text{ K}$, analisadas. Em c) o espectro do ZnO puro em 25 K mostra um total de 5 decomposições necessárias para ajuste dos gráficos, e a imagem *inset* exhibe a área total (soma dos picos) em função da T. Em d), um aumento na região associada a emissão óptica do Er^{3+} , com remoção do fundo da banda. 79

Figura 5.3: Espectros PL em função da energia (E) para todas as temperaturas (T) analisadas ($25\text{ K} \leq T \leq 265\text{ K}$), para o filmes dopado com európio (S_P-Eu) sob excitação de $\lambda = 532\text{ eV}$. As setas marcam a posição das emissões características do Eu^{3+} , devido as transições entre o nível D_0 e os níveis F_0 , F_1 , F_2 , F_3 e F_4 81

Figura 5.4: a) Espectros PL em função da energia (E) para todas as T analisadas ($65\text{ K} \leq T \leq 265\text{ K}$) para o filme dopado com európio (S_P-Eu) sob excitação de

$\lambda = 325$ eV. Em b) Exemplo de um ajuste realizado (em preto) a $T = 265$ K, no qual foi necessário considerar tanto a banda de defeitos (em verde) quanto a emissão NBE (representada por linhas pontilhadas), para um ajuste preciso. c) Gráfico que mostra a variação da área relacionada à banda de defeitos da matriz em função da temperatura, evidenciando que, a partir de 205 K, a emissão se estabiliza..... 82

Figura 5.5: a) Gráficos com a luminescência do Eu^{3+} (excitação em $\lambda = 532$ nm) para cada transição entre o nível D_0 e os níveis F_0, F_1, F_2, F_3 e F_4 . b) Relação entre a área encontrada entre cada transição e a temperatura (T) (escala logarítmica). 83

Figura 5.6: Esquema com um possível mecanismo de emissão do ZnO e do íon Eu^{3+} e processo de TE para excitação no visível ($E = 2,33$ eV): como a emissão dessa banda apresenta sobreposição espectral com a dos íons dopantes na região do amarelo ao vermelho, a luz emitida pelos defeitos da matriz pode ser absorvida pelos elétrons do Eu^{3+} , excitando-os para o nível D_0 . Esses elétrons então relaxam radiativamente, resultando nos picos de emissão característicos encontrados. 85

Figura 5.7: Difrátogramas para cada pressão exercida no material ($0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$), com imagens (a direita) do padrão de difração coletado pelo detector em $P = 0,5 \text{ GPa}$, $8,0 \text{ GPa}$ e $12,5 \text{ GPa}$. Na imagem em $8,0 \text{ GPa}$, é possível ver a presença de pontos -destacados pelos círculos- que indicam a presença de fases com planos altamente orientados, refletidos nos picos marcados com (*) nos difratogramas 87

Figura 5.8: Intensidade observada (I_o) da DRX para as pressões a) $0,5 \text{ GPa}$, b) $8,0 \text{ GPa}$ e c) $12,5 \text{ GPa}$ e refinamento Rietveld com a Intensidade calculada (I_c) e ($I_c - I_o$). A posição angular do padrão para os picos das fases hexagonal e cúbica são representadas por barras verticais nas cores verde e magenta, respectivamente, além da posição do Ne (em roxo). 88

Figura 5.9: a) Difrátogramas 3D para cada pressão aplicada, onde é possível identificar um salto abrupto na intensidade do pico $rs\text{-ZnO}$ em $P = 10,5 \text{ GPa}$; b) valores da intensidade integrada (área) de cada pico em função da pressão e c) razão entre a intensidade integrada da fase wurtzita pela fase rock-salt, evidenciando uma queda abrupta na região entre $P = 9,5 \text{ GPa}$ e $P = 10,5 \text{ GPa}$ 89

Figura 5.10: Largura a meia altura (FWHM) dos picos em função da pressão (P) aplicada para a) fase hexagonal e b) a fase cúbica. Os gráficos evidenciam que, para o $w\text{-ZnO}$, a largura dos picos aumenta com a pressão, enquanto que para o $rs\text{-ZnO}$, não houve uma relação direta. As imagens *inset* mostram a normalização da intensidade do DRX em função da energia do pico $w\text{-}(100)$ e $rs\text{-}(200)$, para cada fase correspondente. 91

- Figura 5.11:** Posição dos picos ($^{\circ}$) em função da pressão aplicada para o *w*-ZnO (em preto) nas direções *w*-(100), *w*-(002) e *w*-(101) e, para o *rs*-ZnO (vermelho) na direção *rs*-(200). O deslocamento para maiores ângulos corresponde a compressão da distância entre os planos da rede cristalina do material causada pelo aumento da pressão..... 92
- Figura 5.12:** Gráficos da pressão externa (P) em função da variação do volume (V/V_0) da amostra com módulo de bulk (B_0), encontrado através do ajuste linear para a) fase *w*-ZnO e b) *rs*-ZnO..... 93
- Figura 5.13:** Espectros de fotoluminescência (PL) da amostra S_P -Eu em função da Energia (eV) em todas as pressões analisadas ($0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$). As emissões do íon Eu^{3+} destacadas são referentes as transições entre os níveis de energia $D_0 \rightarrow F_0$, $D_0 \rightarrow F_1$, $D_0 \rightarrow F_2$, $D_0 \rightarrow F_3$ e $D_0 \rightarrow F_4$ 94
- Figura 5.14:** Espectros da PL em função da energia (eV) para as transições eletrônicas a) $D_0 \rightarrow F_0$, b) $D_0 \rightarrow F_1$, c) $D_0 \rightarrow F_2$, d) $D_0 \rightarrow F_3$ e e) $D_0 \rightarrow F_4$. Em (a), a representação da quebra do nível F_1 em três subníveis Stark (S_1 , S_2 e S_3) devido a ação do campo cristalino. A quebra nos subníveis da origem a três picos de emissão (gráficos PL em cinza), cada um também representado na ilustração, como setas de origem no nível D_0 e final nos subníveis correspondentes, de acordo com o valor de sua energia. 95
- Figura 5.15:** Valores do ajuste feitos nos espectros para a) variação da posição (eV) e b) variação da largura (meV) dos picos em função da pressão (GPa). Os gráficos correspondem as emissões entre o nível D_0 e os níveis F_0 (verde), F_1 (amarelo), F_2 (laranja) e F_3 (vermelho). As imagens inset mostram um exemplo (transição $D_0 \rightarrow F_0$) da PL normalizada em função da energia, para melhor visualização das variações mostradas. 97
- Figura 5.16:** a) Gráficos exibindo a mudança no *shift* da energia (meV) em função da pressão (GPa) das emissões ópticas envolvidas na transição $D_0 \rightarrow F_1$, destacando os valores das taxas de mudança (t) para cada um dos três picos. b) Representação das emissões devido as transições eletrônicas para os subníveis Stark (S_1 , S_2 e S_3) com o aumento da pressão: todos os picos sofrem um *shift* para menores energias (setas menores quando $P_2 > P_1$) e, enquanto os picos das transições $D_0 \rightarrow S_1, S_2$, se deslocam com aproximadamente as mesmas taxas (subníveis S_1 e S_2 não se afastam muito entre si), o pico da transição $D_0 \rightarrow S_3$, possui um maior *shift* com a pressão (nível S_3 se afasta mais dos subníveis S_1, S_2). 99
- Figura 5.17:** Espectros em 3D da PL em função da energia (eV) para as transições eletrônicas a) $D_0 \rightarrow F_0$, b) $D_0 \rightarrow F_1$, c) $D_0 \rightarrow F_2$ e d) $D_0 \rightarrow F_4$ em todas as pressões analisadas $0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$ 100
- Figura 5.18:** Valores do ajuste feitos nos espectros para a intensidade da PL em cada emissão em função da Pressão para $D_0 \rightarrow F_0$, F_1 , F_2 , F_3 e F_4 . A região

destacada evidencia a queda na intensidade das emissões em todas as transições em $P = 10$ GPa. 101

Lista de Tabelas

- Tabela 3.1:** Parâmetros de síntese usados: Material crescido (ZnO puro e dopado com Er e Eu), Molaridade usada na solução precursora, Tempo de crescimento, Ciclos de deposição e Identificação dos filmes. 33
- Tabela 4.1:** Valores encontrados da composição química de todos os filmes feita por EDS, com a porcentagem de Zn, O, Er e Eu correspondente, assim como a razão estequiométrica entre os elementos da matriz. 49
- Tabela 4.2:** Valores referentes a largura meia altura (FWHM) do pico (002) de todos os filmes e o tamanho de cristalito (D) correspondente encontrado. 55
- Tabela 4.3:** Identificação do filme, posição do pico 2θ ($^{\circ}$) para a direção (002), parâmetros de rede a (\AA) e c (\AA) e distância interplanar $d_{(002)}$ para a fase hexagonal wurtzita do ZnO. 57
- Tabela 4.4:** Identificação dos filmes, stress σ (GPa), tensão ε (%) e densidade de deslocamento δ (nm^{-2}) no material. 58
- Tabela 4.5:** Identificação do filme e comparação do tamanho de cristalito (D) obtido pelo método de Williamson-Hall (W-H) e pelo método de Scherrer. 61
- Tabela 4.6:** Largura meia altura (FWHM) dos picos (eV) e Intensidade relativa da PL para as emissões do Eu^{3+} correspondentes as transições eletrônicas entre o nível $^5\text{D}_0$ e os níveis $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$ e $^7\text{F}_2$ 73

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo destaca o contexto no qual o trabalho está inserido e fornece um panorama geral sobre os materiais e técnicas estudados, ressaltando os aspectos mais relevantes. Além disso, inclui uma lista dos principais objetivos a serem alcançados com este estudo.

1.1 Contextualização e Estado da Arte

Os semicondutores impulsionam o desenvolvimento de uma eletrônica cada vez menor e mais eficaz, sendo fundamentais para o rápido crescimento da indústria eletrônica ao longo do último século [1]. A demanda por materiais econômicos e funcionais evidencia os semicondutores a base de óxidos, que despertam especial atenção devido à vasta gama de aplicações possíveis. Dentre esses materiais, o óxido de zinco (ZnO) se destaca na optoeletrônica, apresentando um desempenho notável em LEDs [2], fotodetectores [3,4], sensores de gás [5,6], células solares [7], dentre outros. Além disso, outras áreas, como a saúde, utilizam o ZnO devido a suas propriedades biocompatíveis e piezoelétricas [8,9]. Esse amplo leque de aplicações faz desse óxido uma fonte de estudos amplamente explorada na ciência dos materiais. No entanto, ainda existem questões em aberto, especialmente em relação às suas propriedades ópticas, considerando que quase todas as análises relatadas se limitam ao uso de excitações com energias elevadas visando aumentar a luminescência do ZnO que envolve fótons UV [10–14]. Dessa maneira, o estudo da resposta óptica à excitação utilizando energias inferiores, é crucial para explorar fenômenos como a banda de defeitos do ZnO no visível e a emissão óptica de dopantes, sendo um hospedeiro promissor para dopagem de centros luminescentes [15,16]. Dentre esses centros luminescentes, os elementos terras-raras (TRs) superam amplamente os metais de transição clássicos, devido as emissões com alta pureza de cor e energias que são quase inteiramente determinadas pelas propriedades atômicas do íon [17]. Ainda assim, trabalhos experimentais recentes apontam que a luminescência desses elementos ainda

pode ser influenciada dependendo de condições específicas da simetria da estrutura e do campo cristalino da matriz [18,19]. Dessa forma, o estudo das condições ideais para modificar a estrutura da matriz, visando promover um aumento significativo ou até o controle preciso da luminescência desses elementos, se mostra crucial e inovador, sendo a principal motivação dessa pesquisa.

Nesse trabalho, foram escolhidos os TRs érbio (Er) e európio (Eu) por ampliarem o espectro de absorção de fótons na região vermelha do material e, sobretudo, pelo seu potencial para aplicações ópticas em ZnO, devido às suas luminescências eficientes nesse material [20–25]. Por exemplo, quando excitados com um laser de 532 nm, filmes finos de ZnO dopados com Er^{3+} apresentam a emissão óptica do TR em 1,54 μm no infravermelho, como a etapa final de um processo de transições em cascata com emissões também na região do vermelho [25]. A emissão no infravermelho desse íon é considerada estratégica e muito usada nas comunicações via fibra óptica [26]. No caso do ZnO:Eu, já foi reportado emissões do íon Eu^{3+} desde o verde até o vermelho, permitindo o uso desse material em vários dispositivos com exibição em cores [20]. Normalmente, íons de TRs são inseridos no ZnO para melhorar a eficiência de luminescência através de processos de transferência de energia, tanto para o Er^{3+} [18,27], quanto para o Eu^{3+} [28,29]. Esse fenômeno é possível devido aos diversos níveis de energia das configurações 4f que os íons trivalentes (TR^{3+}) possuem, que geram linhas de emissão estreitas desde o UV até o infravermelho, podendo utilizar diferentes vias de transferência de energia para isso [30].

É bem conhecido que as condições de síntese ou o tratamento em altas temperaturas de materiais dopados com TRs^{3+} podem resultar no agrupamento desses íons, o que leva a uma redução na eficiência da luminescência. No caso do ZnO, devido à considerável discrepância entre os raios iônicos, os TRs^{3+} têm a tendência de ocupar sítios na superfície do material [24]. Portanto, otimizar o processo de síntese do ZnO ativado por íons TR^{3+} é essencial para maximizar seu desempenho óptico e avançar no controle da resposta luminescente desses materiais, especialmente por meio de ajustes durante o crescimento. Muitas metodologias de síntese são empregadas na preparação de filmes finos de ZnO dopados com Er ou Eu, destacando-se técnicas como sol-gel [18,28,29], eletrodeposição [23,27] e Spray-Pirólise [19,31–33]. Em particular, a Spray-Pirólise (SP) se destaca como uma abordagem vantajosa devido à sua

capacidade de utilizar equipamentos de baixo custo e simplicidade de uso, operar sem a necessidade de vácuo e a utilização de produtos tóxicos. Ainda, é capaz de produzir amostras com ampla área mantendo uma espessura uniforme, o que permite a produção em grande escala de filmes finos [34], que são ideais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos dado a melhor capacidade de integração e flexibilidade em termos de *design* e funcionalidade.

O aprimoramento das propriedades físicas e químicas de materiais, alcançadas por meio da manipulação de suas estruturas cristalinas, tem atraído grande interesse nas últimas décadas [35,36]. Nesse contexto, a mudança na organização tridimensional dos átomos ou íons da rede, seja por dopagem ou por condições externas, continua a criar diversas oportunidades para o desenvolvimento de novos materiais [37]. Em particular, houve um aumento no interesse pelo estudo de materiais sob condições fora do ambiente normal ($T \sim 300$ K e $P \sim 0,1$ MPa), a fim de observar mudanças no estado físico, como possíveis transições de fase, além de diversas alterações em suas propriedades [38]. No caso do ZnO, a literatura relata que, a uma pressão de aproximadamente 9 GPa, a estrutura do material muda de hexagonal para cúbica [39,40]. Essa mudança estrutural afeta suas propriedades ópticas, como o *gap* que é reduzido de 3,4 eV para 2,7 eV [40]. Contudo, pouco é reportado sobre a mudança na luminescência do ZnO dopado com TRs, como o európio, em condições extremas de pressão.

Este trabalho visa analisar as possíveis relações entre as propriedades estruturais e as propriedades ópticas de filmes finos de ZnO, puros e dopados com érbio e európio. Para isso, além do uso de diferentes condições de síntese, também são investigadas as alterações na luminescência dos materiais em diferentes condições de temperatura e pressão. Esta tese está organizada nos seguintes capítulos: no atual Capítulo 1, onde foi apresentada a introdução e, na próxima seção, os objetivos do estudo; no Capítulo 2, no qual é fornecido o embasamento teórico necessário; no Capítulo 3, são discutidos o processo de Spray-Pirólise, o preparo das amostras e os métodos experimentais utilizados para sua análise; no Capítulo 4, é investigada as propriedades gerais dos materiais sintetizados, com caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas; e no Capítulo 5, no qual realiza-se uma análise mais focada na fotoluminescência das amostras, tanto em condições de variação de temperatura quanto de pressão externa.

1.2 Objetivos

Esta tese tem como objetivo geral estudar a relação entre a estrutura da matriz ZnO e as propriedades ópticas dos íons dopantes Er^{3+} e Eu^{3+} em filmes finos crescidos por Spray Pirólise, principalmente através dos mecanismos de fotoluminescência e da análise da cristalinidade. Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- A preparação de filmes finos de ZnO puros, assim como de ZnO dopado com érbio (Er) e európio (Eu) na concentração nominal de 2%, utilizando a técnica de Spray Pirólise com precursores de acetato de zinco, cloreto de érbio e acetato de európio;
- A investigação do efeito de diferentes condições de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas das amostras em condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Foram avaliadas duas molaridades na solução precursora (0,1 M e 0,001 M) e diferentes tempos de crescimento;
- A análise da relação entre a resposta fotoluminescente dos íons dopantes Er^{3+} e Eu^{3+} e a cristalinidade da matriz ZnO em CNTP;
- A investigação da influência da temperatura na luminescência dos filmes, tanto da banda de defeitos da matriz ZnO quanto dos dopantes;
- A aplicação de pressão hidrostática de até $P=13,5$ GPa em medidas simultâneas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoluminescência (PL), para estudar a relação entre as condições estruturais da matriz e a luminescência observada.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os conceitos que dão embasamento teórico a esta pesquisa, tais como estrutura dos materiais, as propriedades do ZnO relevantes a esse estudo, defeitos na rede cristalina, além de informações gerais sobre as propriedades ópticas dos elementos dopantes Er^{3+} e Eu^{3+} , dentre outros.

2.1 Óxido de Zinco

2.1.1 Estruturas Cristalinas e Semicondutores

Para compreender a origem das propriedades físicas ou químicas de um material, é fundamental conhecer a composição e disposição dos átomos que o constituem, compreender a natureza das interações, sua direcionalidade, dentre outros. Em termos gerais, os sólidos podem ser divididos nas categorias de monocristais, policristais e amorfos. No primeiro caso, possuem um arranjo atômico altamente organizado e repetitivo, que se estende em três dimensões. Os policristais, por sua vez, são constituídos por vários domínios cristalinos (geralmente variando de nm a mm), separados pelos chamados limites/contornos e com orientações cristalográficas diferentes. Materiais cristalinos são comuns em metais, semicondutores, e muitos compostos inorgânicos, nos quais as suas propriedades são fortemente influenciadas pela estrutura da rede. A classificação dos sistemas cristalinos é feita a partir da simetria de seus arranjos: cúbico, tetragonal, hexagonal, romboédrico (trigonal), ortorrômbico, monoclínico e triclínico. A distinção é feita pelos parâmetros de rede (a , b , c) e os ângulos entre eles (α , β , γ), sendo que a menor divisão de um arranjo cristalino (ou célula unitária) se repete por toda a extensão do sólido, formando a rede cristalina [41]. Finalmente, os sólidos amorfos ou estruturalmente desordenados, em que os elementos substituintes como átomos, moléculas ou íons não estão organizados em um padrão de rede definido e, portanto, não possuem ordem interna de longo alcance ou simetria [42]. Exemplos típicos incluem vidros e certos polímeros. Uma ilustração desses materiais é mostrada na Figura 2.1 (a). Como nos materiais cristalinos as

distâncias de ligação e ângulos entre os átomos da rede são bem definidos e se repetem periodicamente, é possível fazer uma análise estrutural detalhada usando técnicas como a difração de raios-X (DRX). A Figura 2.1 (b) mostra o esquema que ocorre na DRX e a famosa lei proposta por Bragg, que demonstra que ângulo de incidência θ do feixe em um determinado plano ou direção hkl (índices de Miller) de átomos é igual ao ângulo formado entre o feixe difratado e o mesmo plano, o que resulta em um ângulo de 2θ entre os feixes [43].

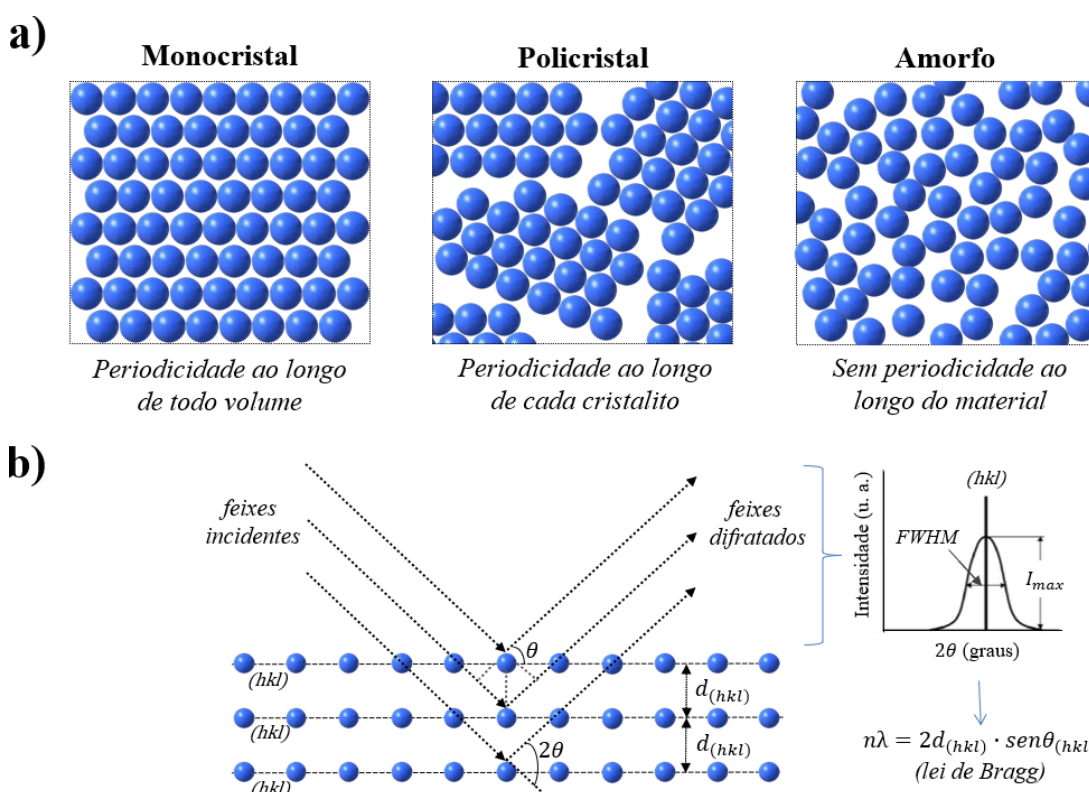


Figura 2.1: a) Representação de um sólido monocristalino, caracterizado por uma ordem e periodicidade de longo alcance; os policristalinos, compostos por múltiplos domínios ordenados, chamados cristalitos, que são separados por limites ou contornos; e os amorfos, que não possuem um arranjo ordenado dos constituintes; b) Fenômeno da difração de raios X em um cristal proposto por Bragg e exemplo de um pico de DRX em um difratograma. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de a) [42] e b)[43]).

A intensidade máxima de difração ocorre quando a lei de Bragg mostrada na Figura 2.1 (b) é satisfeita, onde n é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda dos raios-X. Os picos de difração surgem devido a múltiplos espalhamentos e são específicos para cada elemento devido as diferenças dos espaços interplanares

($d_{(hkl)}$). Dessa maneira, as técnicas empregadas nesses tipos de materiais podem revelar informações a respeito da estrutura cristalina e classificar o grau de cristalinidade do material [43,44]. Esse último, por exemplo, pode ser calculado através do tamanho do cristalito, que quantifica o comprimento de periodicidade da rede, sendo obtido com os dados dos picos de difração, como a largura a meia-altura ou FWHM. Também é importante apontar que os materiais podem cristalizar em mais de uma forma no estado sólido, o que é chamado de polimorfismo [45]. Esse fenômeno tem consequências nas propriedades do material como densidade, capacidade de compressão, ponto de fusão, além de poder afetar propriedades ópticas, elétricas, dentre outras, também podendo ocorrer ao submeter o material a pressões extremas [42].

Diferente dos átomos isolados, nos quais as energias dos elétrons são quantizadas em níveis de energia, nos materiais formados por muitos átomos esses níveis se acoplam formando bandas de energia, que são regiões de estados permitidos separadas por um intervalo de energias proibidas ou *gap*. De acordo com a conhecida Teoria das Bandas, o *gap* separa a banda de valência (BV), onde os elétrons estão ligados, e a banda onde os elétrons estão livres, denominada banda de condução (BC). Nos materiais condutores, ou metais, a última banda de energia está parcialmente preenchida e permite que o menor estímulo energético promova os elétrons. Por outro lado, os isolantes possuem bandas de energia totalmente cheias ou totalmente vazias, impedindo a movimentação de elétrons. Já no caso dos semicondutores, a BV está cheia de elétrons e a BC vazia a 0 K, o que faz esses materiais se comportarem de maneira análoga a um isolante [41,46]. À temperatura ambiente, alguns elétrons conseguem superar o *gap*, passando para a banda de condução. Embora o número de elétrons livres em semicondutores seja muito menor que nos metais, é suficiente para conferir a esses materiais algumas propriedades interessantes como condutividade intermediária entre isolantes e condutores. Além disso, os semicondutores permitem que em certas condições (de temperatura, por exemplo) a promoção de elétrons seja facilitada por dopagem/defeitos ou substituição de um elemento da matriz cristalina, proporcionando diversas vantagens de aplicações a essa classe de materiais [47], como será mais aprofundado na seção 2.1.3.

2.1.2 Propriedades do ZnO

Entre os materiais cristalinos semicondutores, destacam-se os óxidos, compostos por átomos de metal e oxigênio, como o óxido de zinco (ZnO). Nesses materiais, o máximo da banda de valência é formado por orbitais 2p do oxigênio, enquanto a parte inferior da banda de condução é caracterizada por orbitais ns de cátions metálicos desocupados [48].

Filmes finos de ZnO ou morfologias nanoestruturadas são altamente demandados para aplicações tecnológicas [49] em dispositivos, dado o considerável interesse nesse óxido devido a várias propriedades interessantes. Dentre elas, se destacam um *gap* óptico de 3,37 eV transparente ao visível, e uma alta energia de ligação excitônica (60 meV) comparado a outros semicondutores [50,51], o que permite boa estabilidade eletro-óptica mesmo em temperaturas acima da ambiente. Além disso, o ZnO possui uma fotoluminescência eficiente, apresentando duas bandas de emissão: uma estreita localizada perto de sua borda de absorção (região UV), devido a recombinações excitônicas ou transições banda-banda [52] e outra larga no visível, associada a níveis de defeitos pontuais [53] ou defeitos e morfologia de superfície [54].

O ZnO é um composto binário do grupo II-VI cuja ionicidade reside na fronteira entre os semicondutores covalentes e iônicos. Em condições ambientes, a fase termodinamicamente estável é a da simetria hexagonal wurtzita (*w*-ZnO) representada na Figura 2.2 (a), onde cada ânion O^{2-} é cercado por quatro cátions Zn^{2+} e vice-versa. Como outros semicondutores II-VI, o *w*-ZnO pode ser transformado na estrutura cúbica rock-salt (*rs*-ZnO) a pressões hidrostáticas externas relativamente altas [55], como ilustrado na Figura 2.2 (b). O *w*-ZnO possui parâmetros de rede $a = 3,249\text{Å}$ e $c = 5,204\text{Å}$ e pertence ao grupo espacial de simetria nº 186 ($P6_3m$) (notação de Hermann-Mauguin), enquanto que, para o *rs*-ZnO, $a = c = 4,271\text{Å}$ e simetria nº 225 ($Fm-3m$) [56,57]. O número do grupo de simetria indica a quantidade de operações simétricas que a estrutura pode fazer sem ser alterada, assim, a estrutura cúbica-rs do ZnO é considerada mais simétrica que a estrutura hexagonal-w. Esse óxido também pode apresentar estrutura cúbica tipo blenda de zinco, porém ela é metaestável e só pode ser estabilizada pelo crescimento heteroepitaxial em substratos cúbicos [55]

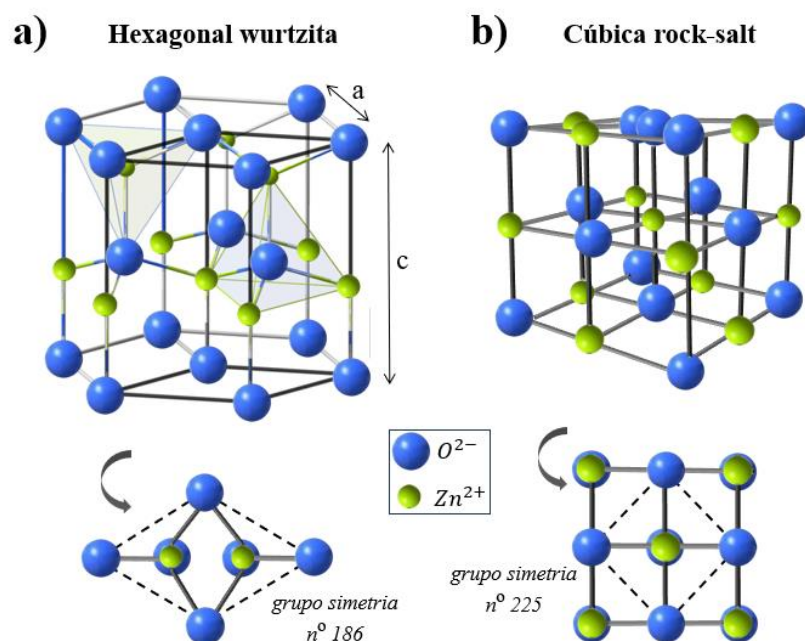


Figura 2.2: Ilustração das estruturas do ZnO tipo a) hexagonal wurtzita (*w*-ZnO) e b) cúbica rock-salt (*rs*-ZnO). Os íons O^{2-} são representados pelas esferas azuis enquanto que os íons Zn^{2+} por esferas verdes. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de [58,59]).

Na Figura 2.2 (a) é possível notar que os planos cristalinos paralelos ao eixo-*c* do *w*-ZnO contêm tanto íons de zinco quanto íons de oxigênio, sendo, portanto, planos polares. Em contraste, os planos paralelos ao eixo-*a* são não polares, possuindo somente íons de zinco ou somente íons de oxigênio. Assim, a coordenação tetraédrica dessa estrutura induz uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, e essa polaridade é responsável por várias propriedades do ZnO como a piezoelectricidade, polarização espontânea e um intenso campo cristalino [57]. No caso da piezoelectricidade, na qual há criação de campo elétrico em resposta a uma deformação mecânica, é necessário que o ZnO apresente orientação cristalina no eixo-*c* com planos preferenciais (002) [60]. O campo cristalino é o campo elétrico resultante da interação entre os elétrons de valência de um átomo na rede e os campos elétricos dos átomos vizinhos. Essa interação pode afetar as energias dos orbitais eletrônicos, causando a divisão dos orbitais em níveis de energia distintos. Este fenômeno é conhecido como efeito do campo cristalino e, como resultado dessa divisão, os orbitais *d*, *f* ou qualquer outro tipo presente, podem ter diferentes energias dependendo da direção no cristal em que estão orientados.

2.1.3 Defeitos Estruturais

Os materiais semicondutores se destacam pela capacidade em modificar suas propriedades por meio da adição de impurezas externas (não intencionais, no caso dos semicondutores intrínsecos) ou dopantes (intencional, semicondutores extrínsecos) em sua rede cristalina, que podem criar vários tipos de imperfeições estruturais. Os defeitos nos materiais podem ser pontuais, lineares ou superficiais, influenciando propriedades mecânicas, como a deformação, propriedades elétricas, como a condutividade e propriedades ópticas, como a resposta luminescente a excitações [41]. A Figura 2.3 mostra os principais tipos de defeitos pontuais que podem ocorrer e que são encontrados no ZnO. As vacâncias resultam da ausência de átomos na estrutura cristalina (a), os átomos substitucionais entram na rede substituindo os átomos da matriz (b), enquanto os átomos intersticiais ocupam posições não habituais sem fazer nenhuma ligação química (c), todas podendo causar deformações na rede [61].

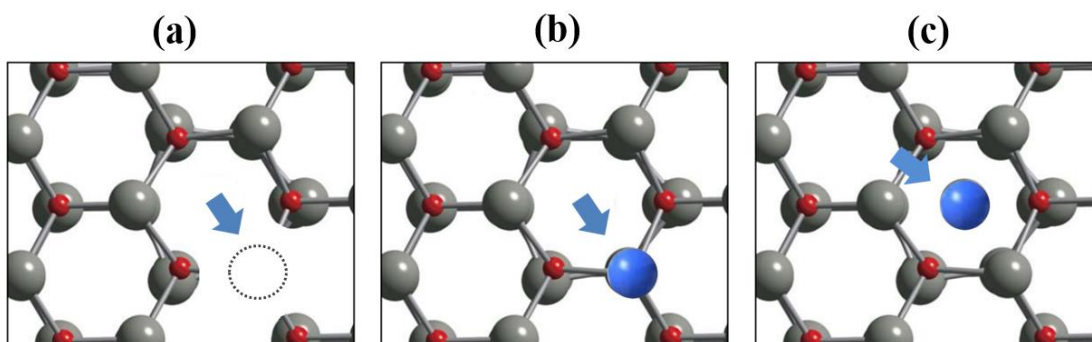


Figura 2.3: Representação de defeitos pontuais no *w*-ZnO como (a) vacâncias, (b) átomos substitucionais e (c) átomos intersticiais na rede cristalina. (FONTE: Adaptado de [62]).

Esses defeitos podem surgir tanto na síntese do material, durante o processo de formação dos cristais, quanto causados por vibrações atômicas da rede (induzidas pela temperatura, por exemplo), que podem modificar as ligações químicas. A vantagem de se dopar um material semicondutor, dentre outras coisas, está no fato da criação de níveis de energia permitidos dentro do *gap*. Dessa maneira, os defeitos geram esses níveis de energia, que podem ser rasos (próximos às bandas de valência e condução) ou profundos, podendo atuar tanto como doadores de elétrons quanto aceitadores [1]. A Figura 2.4 (a) representa as BV e BC de um material sem níveis no *gap*, em (b) o

mesmo material mas com nível localizado abaixo da BC, sendo um nível doador (N_D) e, em (c), com nível situado acima da BV, correspondendo a um nível aceitador (N_A). Quando ativados termicamente ($k_B T$), os elétrons nos níveis doadores podem ser promovidos para a BC, enquanto os elétrons na BV podem ser promovidos para os níveis aceitadores.

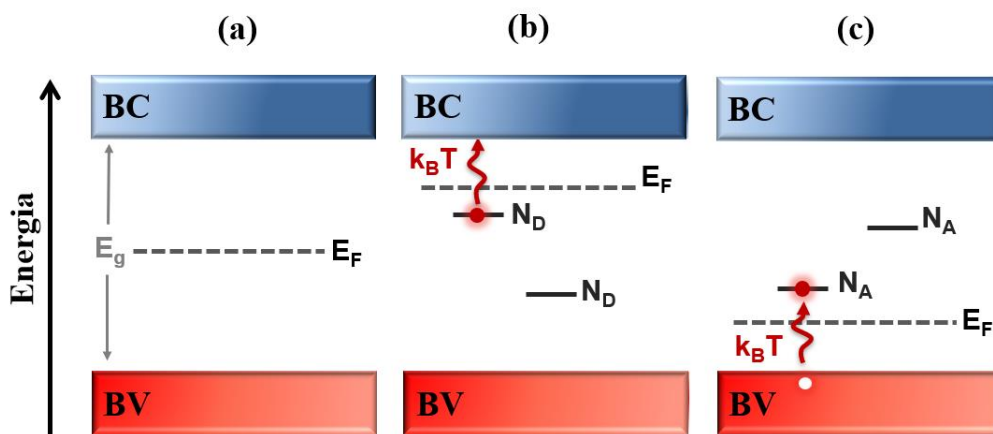


Figura 2.4: Modelo de bandas de um material (a) sem níveis de energia permitidos dentro do *gap* (b) com níveis doadores (N_D) e (c) níveis aceitadores (N_A) rasos e profundos. E_g é a energia do *gap*, E_F é a energia de Fermi, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. (FONTE: Adaptado de [63]).

2.2 Dopagem com Terras-Raras (TRs): Eu^{3+} e Er^{3+}

2.2.1 Características Gerais

Os elementos terras-raras (TRs) abrangem o grupo dos lantanídeos (Ln) da tabela periódica -desde o lantânio (La) ao lutécio (Lu)-, e os elementos ítrio (Y) e escândio (Sc) [64]. Esses elementos não ocorrem de forma isolada na natureza, mas são encontrados em uma variedade de minérios, como silicatos, carbonatos, fosfatos e óxidos [65]. Apesar de serem relativamente comuns na crosta terrestre, em abundância comparável à de metais industriais como cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) ou chumbo (Pb), os TRs geralmente se concentram em depósitos minerais que são inviáveis para exploração, resultando em uma escassez de fontes acessíveis [66]. Além disso, a similaridade química entre eles torna sua extração e separação particularmente desafiadoras, o que lhes confere a denominação de "raros".

A configuração eletrônica típica desses elementos é a $[\text{Xe}] 4f^N 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, onde N representa o número de elétrons nos orbitais 4f, variando de 0 a 14 com o aumento do número atômico. O estado trivalente (3+) é observado em todos os TR, formando óxidos do tipo TR_2O_3 [67]. Alguns lantanídeos como o Ce, Pr, Tb, Eu e Yb podem apresentar os estados de oxidação 2+ e 4+, contudo estes estados são menos estáveis comparados aos trivalentes. Quando dopados em materiais de dimensões nano ou micrométricas, os TRs geralmente se apresentam em seu estado de oxidação 3+ (configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N$, onde perdem os dois elétrons da camada $6s^2$ e um elétron da camada $4f^N$) por ser o mais recorrente. Assim, possuem orbitais 4f parcialmente preenchidos de elétrons, com exceção do La^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^0$) e do Lu^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^{14}$), que são opticalmente inativos. Os orbitais 5s e 5p, que são completamente preenchidos e mais externos que o 4f, atuam como uma blindagem, reduzindo a interação dos elétrons 4f com os íons da matriz. Essa característica garante aos Ln^{3+} propriedades ópticas vantajosas como níveis de energia bem definidos [68] e transições eletrônicas 4f – 4f (intraconfiguracionais) com abundantes perfis de absorção e emissão, variando do ultravioleta-visível (UV-Vis) ao infravermelho próximo (NIR). Ainda assim, já foi mostrado que estruturas com uma menor ordem cristalina levam a um aumento na quantidade de emissões do Er^{3+} relacionado a transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$, no infravermelho [19]. Essa abordagem é promissora, por exemplo, para o desenvolvimento da tecnologia de Multiplexação por Divisão de Comprimento de Onda (ou *WDM* – do inglês *Wavelength Division Multiplexing*), que permite diferentes comprimentos de onda passarem simultaneamente por uma única fibra óptica, sem interferência. Esse resultado mostra que a superação do efeito blindagem é possível e pode ser vantajosa em certas condições.

Dessa maneira, esses íons possuem o protagonismo em aplicações na área óptica, principalmente devido a sua luminescência. Por exemplo, a emissão no visível do íon Eu^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^6$), é utilizada para tubos coloridos de raios catódicos e monitores de cristal líquido, enquanto a emissão no infravermelho do íon Er^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^{11}$), é comumente usada para amplificar o sinal em cabos de telecomunicações via fibra óptica [26].

2.2.2 Transições eletrônicas e Níveis de energia

As transições de estado dos elétrons em átomos e moléculas são regidas por regras de seleção, que determinam quais transições são permitidas ou não permitidas. Nos TRs, essas transições podem ser classificadas em dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Cada tipo de transição segue um conjunto específico de regras, que envolvem os números quânticos dos estados inicial e final envolvidos na transição [69]. Os números quânticos principal (n), orbital (l), magnético (m_l) e de spin (m_s) definem os estados eletrônicos em um átomo, que se distribuem nos níveis eletrônicos seguindo o famoso Princípio de Exclusão de Pauli. Os níveis da configuração eletrônica 4f seriam degenerados se não fossem pelas interações coulombianas entre os elétrons e pela interação spin-órbita [70], que em átomos isolados se torna relevante após o acoplamento dos números quânticos orbital e de spin nos números quânticos resultantes L e S . O momento angular orbital total (L) e o valor total de spin (S) definem os termos S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$) ... e assim sucessivamente. Em seguida, ocorre o acoplamento $L + S$ (também conhecido como acoplamento Russell-Saunders), que remove a degenerescência dos níveis. Esse acoplamento, dado pela soma vetorial de L e S , resulta no momento angular total J , podendo assumir valores de $L + S$ até $|L - S|$, de 1 em 1, ou seja, $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$. Dessa maneira, a notação espectroscópica usada para os níveis de energia nos Ln^{3+} se dá por (Eq 2.1) [71]:

$$n^{2S+1}L_J \quad (\text{Eq 2.1})$$

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 $2L + 1$. A Figura 2.5 exhibe os níveis eletrônicos para o a) Er^{3+} e para o b) Eu^{3+} , de níveis fundamentais $^4I_{15/2}$ e 7F_0 , respectivamente.

Para as transições eletrônicas de íons TRs livres, as regras de seleção são essencialmente:

- Transição de Dipolo Elétrico: $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| = 0$, $|\Delta J| \leq 6$, juntamente com a

regra de paridade;

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;

- Transição de Quadrupolo Elétrico: $|\Delta S|$ e $|\Delta L| = 0$, $|\Delta J| \leq 2$;

Da mesma maneira, uma transição de quadrupolo elétrico implica mudança na distribuição de cargas associada à deformação da simetria da distribuição, avaliada pelo momento de quadrupolo elétrico.

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

Na transição de dipolo magnético ocorre a variação do momento de dipolo magnético, associada a variações de momento angular.

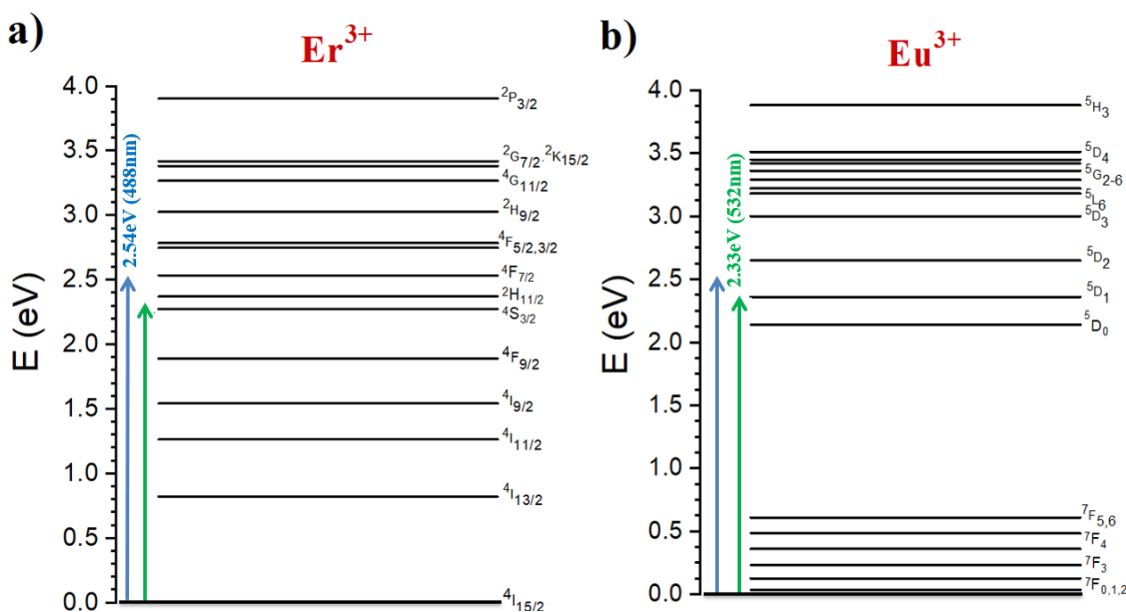


Figura 2.5: Diagramas de níveis de energia para os íons de a) Er³⁺ e b) Eu³⁺ com as nomenclaturas correspondentes segundo a nomenclatura espectroscópica de Russel Saunders. As representações também mostram duas excitações no visível, $\lambda = 488$ nm (azul) e $\lambda = 532$ nm (verde), que são ressonantes com o nível $^4F_{7/2}$ do Er³⁺ e o nível 5D_1 do Eu³⁺, respectivamente. (FONTE: Elaborado pela autora a partir de [72]).

As transições radiativas (com emissão de luz) visíveis dos TRs são predominantemente de dipolo elétrico, enquanto as transições de dipolo magnético e quadrupolo elétrico, embora possíveis, geralmente têm contribuições insignificantes para os decaimentos radiativos [73]. No caso de uma transição de dipolo elétrico, o

operador de transição é ímpar, o que significa que ele inverte a paridade de um estado. Nos íons livres, todos os estados da configuração 4f possuem a mesma paridade. Portanto, transições de dipolo elétrico entre níveis 4f são proibidas, pois não resultam em estados de paridades opostas. Essa característica torna a largura das emissões dos íons $3+$ estreitas e nítidas, prolongando a vida útil dos estados de energia intermediários para a escala $\mu\text{s} - \text{ms}$ [30]. No entanto, quando um íon TR é inserido em uma matriz cristalina, a configuração 4f sofre o acoplamento com outras configurações de diferente paridade pela ação do campo cristalino. Esse acoplamento resulta no relaxamento das regras de paridade e da regra $|\Delta S| = 0$, permitindo que as transições de dipolo elétrico ocorram [74–77]. A interação com o campo cristalino é tratada como uma perturbação nos estados do íon livre. Assim, a paridade proibida é superada pela influência desse campo, que mistura estados de diferentes paridades. Essa interação é crucial para as propriedades luminescentes dos íons TRs em materiais sólidos, permitindo que essas transições ocorram com maior intensidade do que seria esperado em átomos livres. Dessa forma, as transições 4f-4f, que são intrinsecamente fracas devido à paridade proibida, podem se tornar observáveis e relevantes nas aplicações ópticas e fotônicas dos materiais dopados com esses elementos. A Figura 2.6 é uma representação da magnitude que separa os níveis de energia da configuração 4f, causadas pelas interações coulombianas, spin-órbita e campo cristalino citadas.

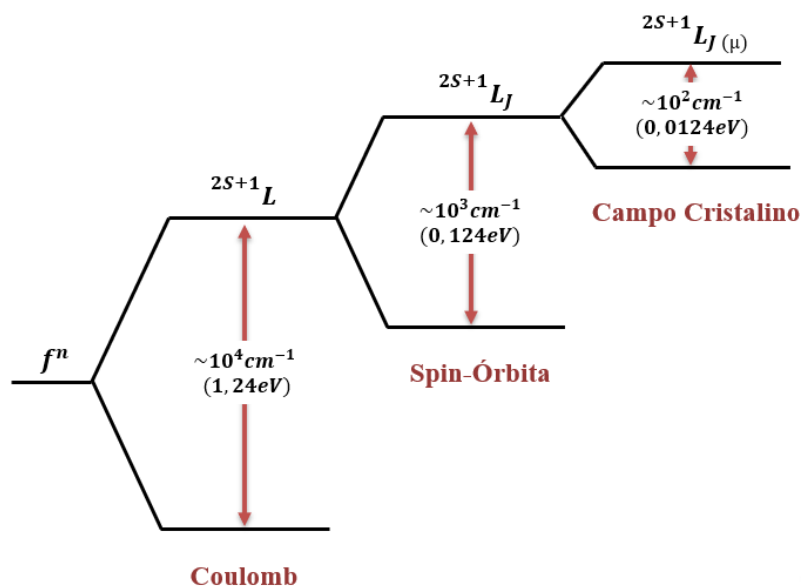


Figura 2.6: Aberturas de nível e magnitudes aproximadas correspondentes causadas pelas interações coulombianas, spin-órbita e campo cristalino. (FONTE: Adaptado de [73], representações fora de escala).

Assim, cada nível designado pelo número quântico de momento angular total J se desdobra em um número de subníveis devido à interação de campo ligante, também conhecido por efeito Stark (subníveis Stark). O número de subníveis desdobra no máximo em $(2J + 1)$ ou $(J + \frac{1}{2})$ componentes para valores J inteiro ou semi-inteiro, respectivamente. O número de níveis é determinado pela simetria do campo cristalino gerado pelo ambiente químico em torno do íon TR^{3+} , e a largura de cada nível mostrada na Figura 2.6 indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J .

2.2.3 Propriedades Luminescentes

As propriedades luminescentes dos íons $3+$ podem ser divididas em grupos de acordo com seu comportamento [78]:

O Er^{3+} pertence ao grupo de TRs no qual a intensidade de luminescência $4f-4f$ é baixa, mesmo que o estado do ligante esteja localizado acima e/ou próximos dos estados excitados dos íons TRs, devido à pequena diferença de energia entre os seus estados mais baixos, o que aumenta a probabilidade de transições não-radiativas devido ao acoplamento com modos vibrônicos dos ligantes. Esse íon apresenta duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e outra em ~ 1550 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

O európio pode se encontrar em dois estados de valência, Eu^{2+} e Eu^{3+} , no qual cada íon possui diferentes características ópticas, como diferentes espectros de luminescência. No caso do Eu^{2+} , uma banda de emissão surge das transições permitidas $4f-5d$ (interconfiguracionais), variando conforme a matriz, dado que essas transições são fortemente influenciadas pelo ambiente cristalino circundante. O Eu^{3+} pertence ao grupo de TRs que possui uma diferença relativamente grande de energia entre os seus estados fundamentais e os seus níveis de emissão. Esses íons geralmente apresentam alta intensidade luminescente nos casos em que os estados excitados dos íons se encontram localizados próximos e/ou abaixo dos estados dos ligantes. Nesse caso, as emissões características apresentam três picos principais na região amarelo-laranja, que correspondem às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é explorado os principais fundamentos da técnica de Spray-Pirólise (SP), o método de síntese utilizado no crescimento dos filmes finos desta pesquisa. Foram fabricados filmes de ZnO puros e dopados com érbio (Er) e európio (Eu), e os detalhes dos procedimentos experimentais assim como uma explicação geral da técnica dada nas próximas seções. Além disso, são apresentadas todas as técnicas de caracterização utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais, como a Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Perfilometria óptica, Espectroscopia UV-Vis-NIR, dentre outras.

3.1 A Técnica de Spray Pirólise (SP)

A SP é considerada uma técnica de deposição química com fase líquida que devido à simplicidade de seu aparato técnico, a não exigência de reagentes tóxicos ou compostos sofisticados e, no caso da síntese de óxidos, a possibilidade do processo se realizar em atmosfera ambiente, a torna uma técnica de ótimo custo-benefício [79]. A opção de deposições uniformes em grandes áreas sem perda de qualidade também é muito atrativa, principalmente para aplicações em escalas industriais. O princípio da técnica se baseia na atomização ou formação de pequenas gotas de uma solução (no caso, chamada também de solução precursora) via spray, que é impulsionada por gás pressurizado. Após a saída do spray, essa solução atinge o substrato que está aquecido, ocorrendo então a *pirólise*, nome grego dado a uma reação química devido a ação de altas temperaturas. Assim, o processo é adaptável e resulta na preparação de filmes de camada única ou multicamadas, densos ou porosos e vários materiais em pó [80]. As técnicas de síntese por SP podem variar no método usado para atomização dos precursores, na fonte de energia utilizada, no fluxo de deposição do material, dentre outros.

Nas próximas seções será apresentado o sistema experimental utilizado nesse trabalho, assim como os principais parâmetros utilizados para sua otimização.

3.1.1 Sistema Experimental

O sistema de SP empregado para o crescimento de todos os filmes estudados neste trabalho foi montado e refinado ao longo do tempo à medida que novos projetos eram realizados, visando aprimorar os resultados e proporcionar maior conforto e segurança aos operadores. O crescimento dos filmes ocorre em uma atmosfera livre dentro de uma capela de exaustão, e os gases residuais resultantes da evaporação não são tóxicos ao meio ambiente. A Figura 3.1 mostra o esquema do sistema experimental utilizado, composto por (1) um bico atomizador com conexões que ligam (2) uma bomba de seringa ao (3) gás pressurizado (ar que arrasta a solução), formando o spray pulverizador. A chapa aquecedora (4), responsável por manter a temperatura do substrato (que, nesse trabalho, são lamínulas de vidro) correspondente à pirólise do precursor no processo de deposição, e (5) um termopar acoplado no porta amostras que mede essa temperatura durante a síntese dos materiais. Esse sistema foi otimizado para trabalhar na faixa de temperatura ideal para a pirólise dos precursores utilizados e produzir filmes uniformes de área 18 mm x 18 mm (tamanho do substrato).

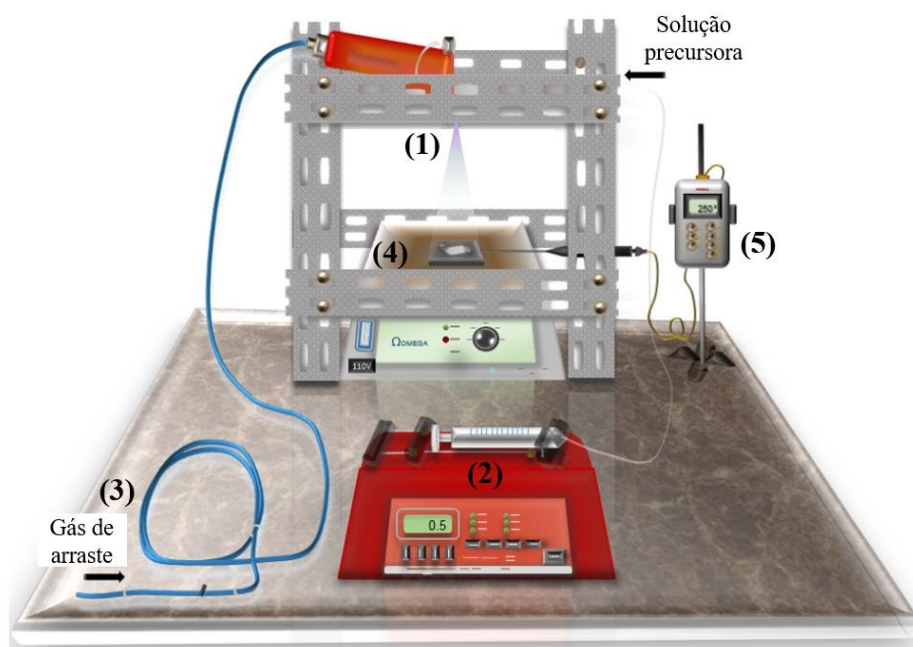


Figura 3.1: Representação do sistema SP utilizado. A solução precursora é inserida dentro de uma seringa e enviada para o bico do atomizador por um fluxômetro automático. Quando chega ao bico do atomizador, é arrastada pelo gás que vem de um compressor sobre o substrato, que está em altas temperaturas pelo contato com a chapa aquecedora. A temperatura é aferida no porta amostras por um termopar. (FONTE: Elaborado pela autora).

O substrato é preso por dois parafusos ao porta amostras, evitando a sua locomoção com a pulverização e para fornecer o “degrau” necessário nas medidas de espessura via perfilometria. Além disso, o atomizador e uma chapa de aquecimento estão presos dentro de uma gaiola metálica, que mantém o spray e o substrato alinhados.

3.1.2 Parâmetros de controle

A técnica da SP é muito versátil pois permite o controle de diversos parâmetros de síntese que influenciam a formação do filme final. Na literatura, estudos relacionam desde as condições de pulverização como o tipo de atomizador e substrato [81], distância do bico ao substrato [82], até a concentração da solução precursora e tempo de deposição [83], taxa de fluxo da solução [84] e temperatura de crescimento [85]. Dentre os principais para a síntese dos filmes de acordo com o sistema experimental utilizado nesse trabalho, estão: I) Concentração (ou molaridade) da solução precursora, II) Temperatura de crescimento, III) Taxa de fluxo da solução e pressão do gás de arraste, IV) Distância entre o spray e o substrato e V) Ciclos ou tempo de crescimento. Os parâmetros III) e IV) foram mantidos fixos para todos os filmes, regulando o tamanho das gotas e permitindo o controle do tamanho da área de deposição, respectivamente.

O parâmetro I) é usado para o cálculo e preparo das soluções através da molaridade (M) desejada. Para isso, utiliza-se a massa molar (MM) dos precursores, a massa do soluto e o volume (V) de solvente utilizado:

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

Onde a $MM = \text{massa soluto} / n^{\circ} \text{ de mols}$ é encontrada através da fórmula química dos precursores utilizados.

O parâmetro II) influencia diretamente os processos químicos que podem ocorrer durante a formação do filme, dado que a temperatura utilizada controla a pirólise do material. A Figura 3.2 ilustra os possíveis processos propostos [86] de acordo com o aumento da temperatura.

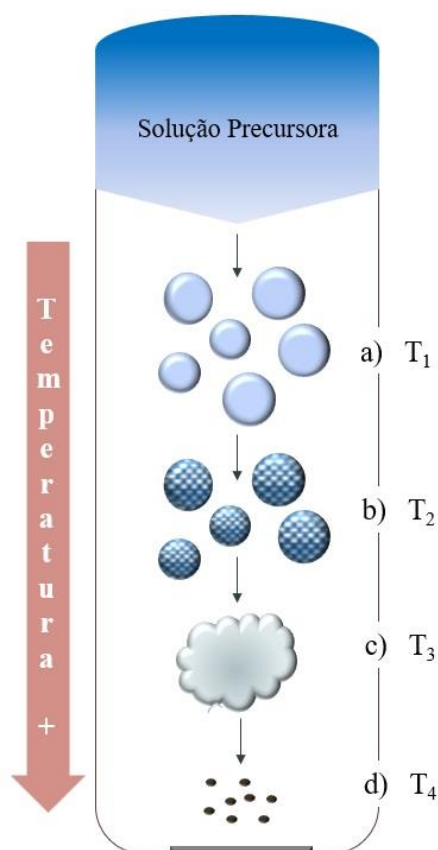


Figura 3.2: Representação dos mecanismos de deposição variando a temperatura de crescimento: em a) a temperatura T_1 não é suficiente para evaporar a gota, em b) a temperatura T_2 mais elevada faz com que parte do solvente seja evaporado (precipitado). Na temperatura T_3 em c), existe a evaporação completa da solução e em d), a temperatura mais elevada T_4 faz com que sejam depositadas partículas sólidas (FONTE: Elaborado pela autora de [86]).

A escolha dos solventes e solutos da solução precursora é feita de modo que o solvente possa evaporar sem apresentar reações químicas indesejadas com o soluto ou com o gás de arraste. É considerado um regime de baixas temperaturas T_1 quando as gotas são pulverizadas em cima do substrato sem nenhuma evaporação do solvente (a), o que leva a formação de regiões trincadas e com fissuras devido a contínua chegada dessas gotas, ricas em solvente. Em uma temperatura maior T_2 (b), o solvente evapora-se parcialmente resultando no chamado precipitado, que ao atingir o substrato, pode formar um filme com maior porosidade. A uma temperatura ainda maior T_3 (c), o precipitado se funde e o vapor resultante é difundido ao substrato, com filmes mais homogêneos. No regime de altas temperaturas T_4 (d), o precursor se decompõe em partículas sólidas antes de chegar ao substrato, formando um material com alta rugosidade.

O parâmetro V) se refere as deposições cíclicas utilizadas nos filmes e ao tempo total de deposição, dado que quanto maior quantidade de ciclos de deposição, maior o tempo de crescimento. Esse parâmetro controla principalmente a espessura dos filmes, representado na Figura 3.3 que mostra como os ciclos de deposição acontecem. Na representação, a chapa aquecedora diminui a temperatura até um valor mínimo devido a pulverização da solução estar ligada e, para retomar a faixa de temperatura ideal para a pirólise acontecer, a pulverização é desligada, voltando a ser ligada quando atinge a temperatura máxima. Cada vez que a pulverização é ligada e desligada corresponde a 1 ciclo de deposição, resultando em um material com várias camadas, que podem ser visualizadas na imagem MEV (escala 20 μm) da lateral de um dos filmes depositados.

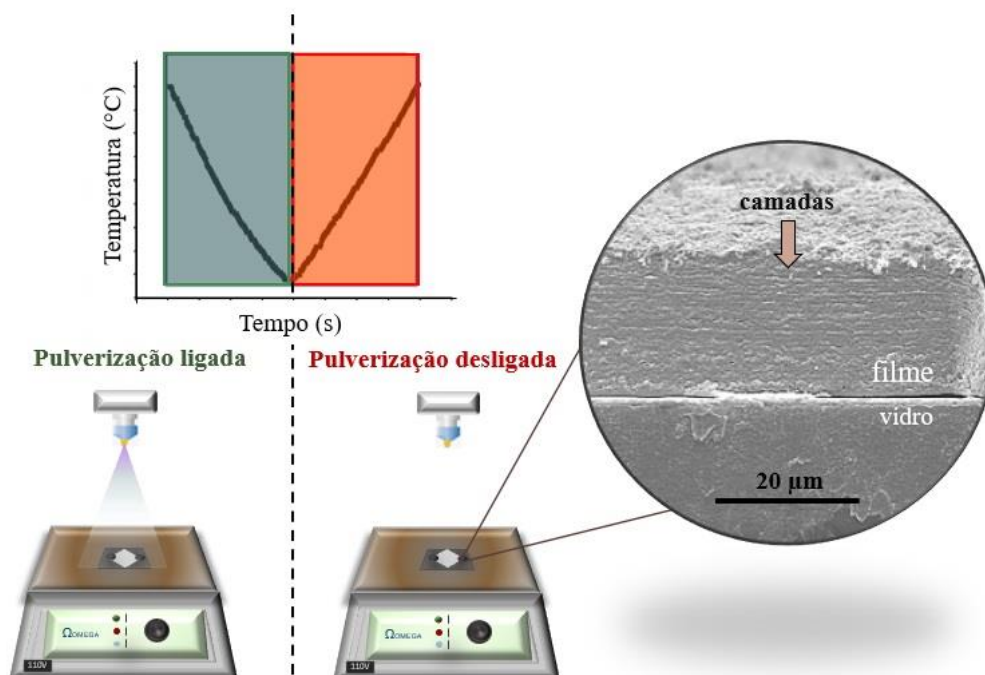


Figura 3.3: Representação do crescimento em ciclos feito nos filmes. Cada ciclo corresponde a pulverização ligada (temperatura cai) seguido de uma desligada (temperatura aumenta), repetindo o processo até obter a quantidade desejada de material depositado. Na imagem MEV (escala 20 μm), é possível ver linhas horizontais nas bordas do filme, delimitando a camada crescida em cada ciclo. (FONTE: Elaborado pela autora).

3.1.3 A Síntese dos Filmes

Os filmes de ZnO puros e ZnO dopados com érbio (ZnO:Er) e európio (ZnO:Eu) foram preparados a partir dos precursores de acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – *Synth*) de massa molar 219,53 g/mol, cloreto de érbio (*III*)

hexahidratado ($(Cl_3Er) \cdot 6H_2O$ – *Sigma Aldrich*) massa molar 381,71 g/mol e acetato de európio (III) hidratado ($(Eu(C_2H_3O_2)_3 \cdot H_2O$ – *Sigma Aldrich*) de massa molar 329,10 g/mol.

O processo de síntese dos filmes pode ser dividido em etapas, conforme ilustrado na Figura 3.4. Primeiro, os solutos precursores são pesados em uma balança analítica, depois, diluídos em água destilada separadamente durante 30 minutos e em agitação magnética à 50 °C. A solução de acetato de zinco foi utilizada para o crescimento de todos os filmes, na qual a combinação dessa solução com as soluções de cloreto de érbio e acetato de európio foi utilizada no preparado dos filmes de ZnO:Er e ZnO:Eu, respectivamente. Na terceira etapa, cada solução é misturada em condições apropriadas de volume com o uso de pipetas volumétricas para uma transferência mais rigorosa entre os volumes de cada solução, a fim de obter a concentração de dopagem necessária. Como última etapa, essa solução é depositada em ciclos em cima do substrato aquecido, na faixa de temperatura $T = 300\text{ °C} - 220\text{ °C}$ devida para pirólise.

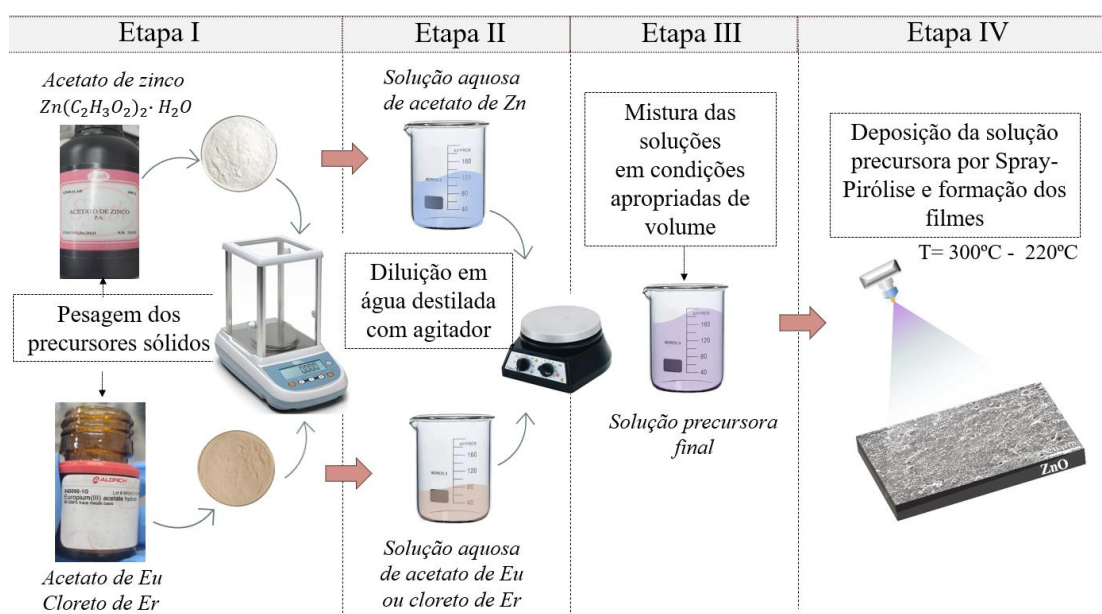
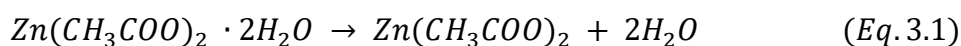


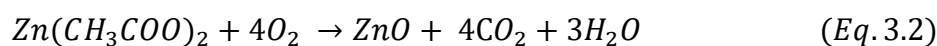
Figura 3.4: Etapas do processo de síntese dos filmes e dopagem: (I) os precursores sólidos são selecionados e pesados, (II) os precursores são diluídos em água destilada e a solução aquosa de acetato de zinco e dos dopantes são preparadas através de agitação magnética, (III) com as soluções prontas é feita a mistura em proporções de volume apropriadas, indicando uma dopagem nominal do material. Por fim, (IV) a pulverização da solução precursora se dá por spray pirólise e os filmes são depositados em ciclos de crescimento. (FONTE: Elaborado pela autora).

Os filmes de ZnO puros e dopados foram crescidos utilizando ar comprimido como gás de arraste (1 atm), com fluxo de deposição de 0,3 mL/min. A distância ideal entre o bico do spray e o substrato, para garantir o crescimento homogêneo das camadas por toda a área, foi determinada em 12,5 cm. Além disso, foi selecionado o valor nominal de 2% para a dopagem dos TRs, por ter sido a condição ótima encontrada para a emissão óptica desses íons.

Uma proposta para a reação química do acetato de zinco dihidratado que ocorre com a pirólise na formação de ZnO é dada a partir da saída das duas moléculas de água da esfera de coordenação do íon metálico [87,88](Eq. 3.1):



Após o aquecimento pela chapa, os íons orgânicos de acetato se transformam em dióxido de carbono e água, sendo eliminados do meio em forma gasosa, resultando no material depositado (Eq. 3.2):



Os parâmetros de síntese usados no crescimento de cada filme são mostrados na Tabela 3.1. A identificação dos filmes foi pensada de maneira a separá-los de acordo com a condição de crescimento empregada. Como será visto no Capítulo 4, filmes com menor tempo de deposição/ciclos e maior molaridade deram origem a um material “tipo-pó”, então foram representados com o subscrito “P”. Os filmes sintetizados em maior tempo/ciclos e menor molaridade são mais orientados, representados pelo subscrito “O”. Como todos são de óxido de zinco, os filmes puros são simplesmente representados por S_P e S_O (em algumas tabelas e imagens, também podem estar como ZnO-S_P e ZnO-S_O), enquanto os dopados também mostram o elemento TR utilizado na dopagem. Como nesse estudo não queremos considerar o efeito de espessura, a mesma quantidade de soluto foi usada no crescimento de cada filme de mesmo material. Assim, no caso dos filmes com a solução de molaridade maior do grupo S_P, foi usado um volume V = 10ml de água destilada. No caso das soluções de molaridade menor do grupo S_O, utilizou-se um V = 1000ml, o que gerou a diferença exibida entre o número de ciclos depositados e, conseqüentemente, o tempo de crescimento usado em cada grupo, mas sem mudanças consideráveis na espessura.

Tabela 3.1: Parâmetros de síntese usados: Material crescido (ZnO puro e dopado com Er e Eu), Molaridade usada na solução precursora, Tempo de crescimento, Ciclos de deposição e Identificação dos filmes.

| Material | Molaridade (mol/L) | Tempo de crescimento | Ciclos | Identificação do Filme | Grupos |
|----------|--------------------|----------------------|--------|------------------------|--------|
| ZnO | 0,1 | 15 min | 5 | Sp | Sp |
| ZnO:Er | | 16 min | 5 | Sp-Er | |
| ZnO:Eu | | 15 min | 5 | Sp-Eu | |
| ZnO | 0,001 | 11h | 220 | So | So |
| ZnO:Er | | 10h30min | 200 | So-Er | |
| ZnO:Eu | | 9h | 170 | So-Eu | |

Os filmes foram crescidos em substrato de vidro (lamínulas de microscópio) e, antes do processo de deposição dos filmes, são realizadas 4 etapas de limpeza: (i) o substrato é imerso em acetona e submetido a um banho ultrassom, (ii) depois é submerso em álcool isopropílico, (iii) mergulhado em água destilada e, por fim, (iv) seco com jatos de ar.

3.2 Métodos Experimentais

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica se baseia na interação da luz de comprimento de onda de raios-X com as distâncias comparáveis dos planos cristalinos do material. Dessa maneira, quando a radiação incidente interage com os átomos da rede cristalina, é espalhada e sofre interferências construtivas em um fenômeno também chamado de difração. Os picos de difração ocorrem devido as múltiplas dispersões, obedecendo a um padrão único para cada material devido ao espaçamento interplanar diversificado, conforme mostrado na seção 2.1.1. A análise por Difração de Raios-X é uma das abordagens experimentais mais usadas na investigação dos arranjos atômicos periódicos de um cristal. Com ela é possível a determinação da fase cristalina, a orientação do crescimento, a medição do tamanho dos cristalitos, e outras propriedades relevantes.

As medidas de DRX feitas em CNTP desse trabalho foram realizadas empregando a geometria Bragg-Brentano, também conhecida como θ - 2θ . Nesta configuração, a fonte de Raios-X permanece fixa incidindo o feixe em um ângulo θ ao plano da amostra. A amostra e o detector são rotacionados de maneira que os feixes difratados são coletados a um ângulo 2θ em relação aos feixes incidentes, conforme ilustrado na Figura 3.5 (a). Assim, quando a amostra é rotacionada em θ é possível fazer uma varredura dos ângulos nos quais ocorre o máximo de intensidade em função de 2θ , gerando os chamados difratogramas como o da Figura 3.5 (b).

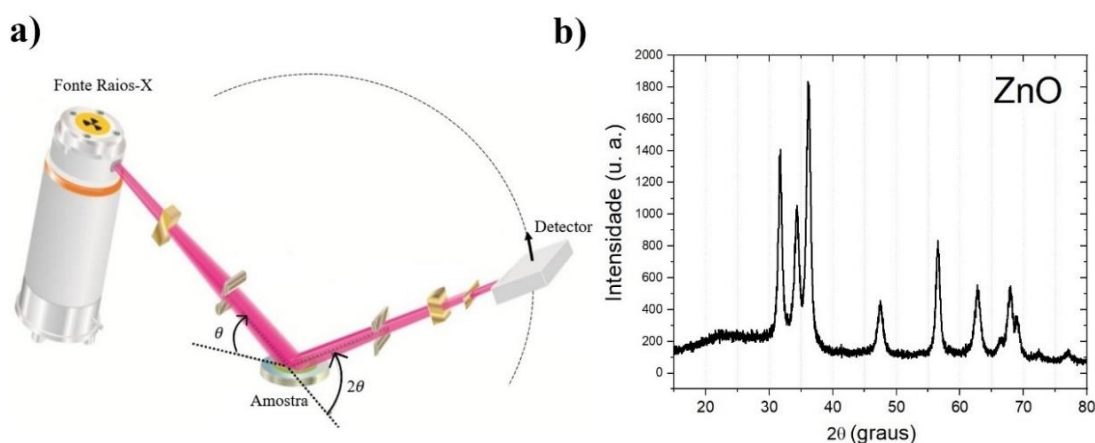


Figura 3.5: a) Representação da montagem usada para coleta de dados DRX usando a geometria θ - 2θ com fonte de raios-X fixa e amostra e detector rotacionando e b) exemplo do difratograma de ZnO de um filme fino. (FONTE: a) Adaptado de [89] e b) Medido pela autora).

Nesta pesquisa, a técnica de DRX é usada na identificação das redes cristalográficas, para o estudo da qualidade cristalina dos materiais sintetizados e na análise de como as diferentes condições de crescimento empregadas nos filmes alteram suas propriedades estruturais.

3.2.2 DRX em função da Pressão

A utilização de condições de altas pressões se mostra muito importante no estudo das propriedades estruturais de materiais, dado que permite a análise de mudanças na estrutura como variações no volume da célula unitária (V_0), possíveis transições de fase e a estimativa de algumas constantes termodinâmicas fundamentais, como a compressibilidade (β) e o módulo volumétrico (B_0) [90].

Nessa técnica, uma das células de alta pressão mais usadas e desenvolvida ao longo dos anos é a do tipo bigorna de diamante (do inglês: *Diamond anvil cell* - DAC), como mostrado na Figura 3.6. Como ilustrado, uma DAC é composta de dois diamantes opostos um ao outro, que possuem pontas planas chamadas “*culets*” geralmente da ordem de centenas de μm , que entram dentro de uma gaxeta metálica. A gaxeta possui um furo cilíndrico de espessura da ordem de dezenas de micrômetros, no qual deve ser colocado a amostra, o medidor de pressão e um meio transmissor de pressão (MTP). As setas vermelhas indicam a direção e sentido da força aplicada para estabelecer a pressão, que também é o caminho no qual a radiação se propaga. Para o movimento dos diamantes, é aplicado uma pressão de ar comprimido na membrana para gás expansível através da entrada de gás, que estão fixados a um cilindro e ao pistão. Para medir a pressão dentro dessa câmara são usadas esferas micrométricas de rubi, que possui linhas de emissão ópticas bem definidas e sensíveis a variação de pressão, registradas simultaneamente com as medidas de DRX através de um espectrômetro óptico acoplado ao aparato experimental. A conversão é feita automaticamente no computador. O MTP pode ser composto de líquidos como álcoois e água (ou uma mistura dessas soluções), além de gases como Ar, He, Ne, entre outros [38].

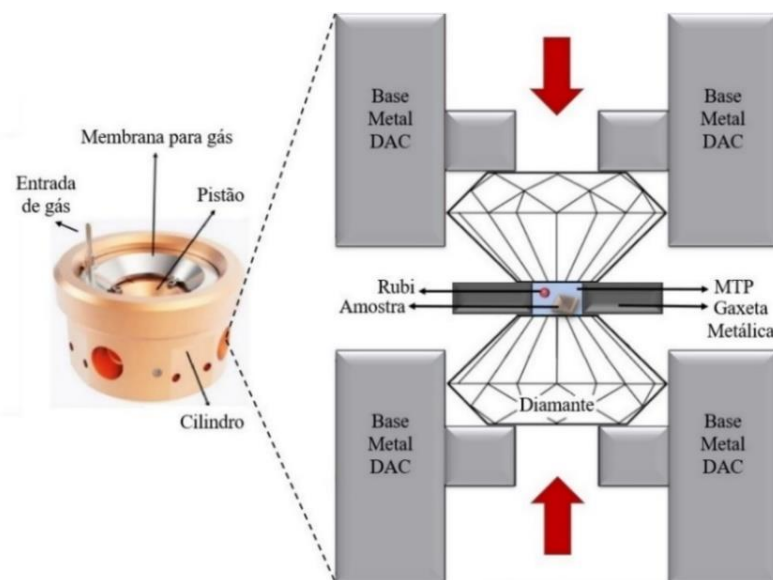


Figura 3.6: Exemplo de DAC usada para medidas em altas pressões com o cilindro, pistão e a entrada de gás. Zoom do interior da célula contendo a representação dos diamantes, da gaxeta metálica, o MTP, o rubi e a amostra (dimensões micrométricas). (FONTE: Elaborado pela autora).

Nesse trabalho, a aplicação de DRX em altas pressões foi utilizada para investigar a influência que a mesma causa na estrutura e nas emissões ópticas de uma amostra de ZnO:Eu, com medidas de PL feitas simultaneamente através de um espectrômetro óptico acoplado ao sistema.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é amplamente empregado na pesquisa de materiais devido a sua versatilidade na análise da morfologia microestrutural e na composição química dos elementos. O processo de geração das imagens conta com uma coluna em alto vácuo onde elétrons produzidos por um canhão eletrônico são emitidos, acelerados, focalizados e direcionados por lentes e bobinas para varrer a superfície da amostra formando um feixe finamente colimado, também chamado de primário [91]. Ao interagir com a superfície do material, os elétrons do feixe primário perdem energia através de múltiplas interações com a matéria, o que resulta na emissão de um feixe secundário devido a colisões inelásticas com os átomos do material, além de elétrons retroespalhados, Raios-X, dentre outros. Os elétrons do feixe secundário (SE) possuem baixa energia (≤ 50 meV) e seu livre caminho médio baixo possibilita a detecção dos elétrons da superfície do material formando imagens da morfologia superficial com resolução nanométrica. O modo de operação SE é o mais comumente utilizado para aplicações gerais do MEV e, foi utilizado nessa pesquisa para a obtenção de imagens com alta resolução da microestrutura dos filmes.

O MEV utilizado nesse trabalho possui sistema de microanálise por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Elétrons), que permite a determinação de elementos químicos em pontos de até 2 μm de diâmetro. Nesse caso, o detector EDS mede as energias dos elétrons e raios-X característicos emitidos pela amostra. Os raios-X são emitidos quando um elétron secundário é ejetado do interior do átomo e um elétron de uma camada exterior preenche a vaga originada [92]. Assim, a diferença de energia da transição é emitida como fótons de comprimentos de onda dos raios-X. Com base nas energias detectadas, é possível a análise da composição química do material através de informações sobre os elementos químicos presentes na amostra e suas concentrações relativas. Além disso, a EDS permite realizar o mapeamento químico

da superfície dos materiais, fornecendo informações detalhadas sobre a distribuição espacial de cada elemento.

3.2.4 Perfilometria óptica

A técnica de perfilometria óptica sem contato proporciona uma abordagem não invasiva que preserva a integridade da superfície da amostra. Este método, em contraste com um perfilômetro de contato, evita qualquer potencial arranhão na extensão do material durante a medição, enquanto permite a obtenção instantânea de imagens 2D e 3D. O sistema funciona com base na microscopia interferométrica de luz branca, onde a luz é colimada e dividida em dois feixes: um feixe referência e um feixe de teste, resultante da reflexão da superfície da amostra [93]. Ao se encontrarem, esses dois feixes formam um padrão de interferência conhecido como franjas de interferência, que são captadas por um dispositivo CCD (*Charge-Coupled Device*) e o sinal é então processado por um *software*.

O perfilômetro óptico sem contato foi empregado nesse estudo no modo interferometria de varredura vertical (VSI), no qual é possível varreduras verticais de aproximadamente um micrômetro até um milímetro. Essa técnica foi aplicada na análise da espessura dos filmes de ZnO puros e ZnO dopados com Er e Eu, bem como na investigação da rugosidade desses materiais, crescidos em vidro.

3.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR

A espectroscopia de absorção desempenha um papel fundamental na caracterização óptica de materiais, permitindo a análise precisa da absorbância e transmitância ópticas. A absorbância óptica (A) fornece a quantidade de luz que um material é capaz de absorver em uma determinada energia. No caso de materiais semicondutores, por exemplo, essa energia precisa ser maior ou igual ao seu *gap* para promover a excitação de portadores de carga (elétrons) de sua banda de valência para banda de condução. Se essa energia não for absorvida, ela será transmitida pelo material.

Esse método experimental envolve a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda, abrangendo o ultravioleta, a luz visível e o infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). O espectrofotômetro possui uma fonte de luz que passa por

um *beam splitter* para ser dividido em dois caminhos, o primeiro passando pela amostra e outro passando no substrato de referência utilizado. Depois, a radiação chega ao detector com as informações da diferença de intensidades absorvidas -para o mesmo comprimento de onda- e envia o sinal medido para um computador. A quantidade de luz que o material absorve também pode ser calculada através do cálculo do logaritmo do inverso da transmitância [94] e, conseqüentemente, obter o coeficiente de absorção (α) (Eq. 3.3):

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Onde A são os valores de absorbância óptica medidos experimentalmente e d a espessura dos filmes.

Esse processo permite a obtenção de espectros de absorção ou transmissão em função do comprimento de onda do material estudado. Nesse trabalho, essa técnica forneceu informações importantes sobre propriedades ópticas como a determinação do *gap* e defeitos do semicondutor, a avaliação da transparência de filmes e a identificação de picos de absorção de elementos dopantes.

3.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica empregada na investigação das emissões ópticas em materiais, onde ocorre a emissão de luz como resultado de uma transição de elétrons devido a absorção de radiação. Essa transição pode ser feita entre níveis discretos, como em átomos isolados (nesse caso, os dopantes) ou entre bandas de energia no caso da matriz semicondutora. Além disso, nesse caso, também podem influenciar na emissão de luz os níveis de impurezas e defeitos dentro do *gap*, como descrito na seção 2.1.3.

Quando um material semicondutor absorve luz – de energia ($E_{excitação}$) maior a energia de *gap* (E_G) –, os elétrons excitados para a banda de condução (BC) deixam lacunas ou buracos na banda de valência (BV). Esses portadores fotoexcitados passam por um processo de termalização via fônons (transições não-radiativas), relaxando para o máximo da BV e o mínimo da BC. Ao relaxarem para níveis de defeitos ou para a BC, como mostra a Figura 3.7 (a), ocorre a emissão de luz ($E_{luminescência}$) devido as

recombinações radiativas dos pares elétron-buraco. Já o processo para os átomos isolados é ilustrado na Figura 3.7 (b), no qual os elétrons são promovidos se for fornecida uma energia de excitação igual a diferença entre os níveis de energia eletrônicos -exemplificado com os níveis do Er^{3+} . Com a absorção dessa energia, o elétron sai do estado $I_{15/2}$ para o estado $G_{11/2}$, podendo iniciar um relaxamento não radiativo para níveis abaixo, para finalmente retornar ao estado fundamental emitindo luz. Esse processo também é conhecido por *downconversion (DC)*, sendo de mais fácil ocorrência quando comparado a outros possíveis processos ópticos nos Ln^{3+} , independente da concentração da dopagem [95].

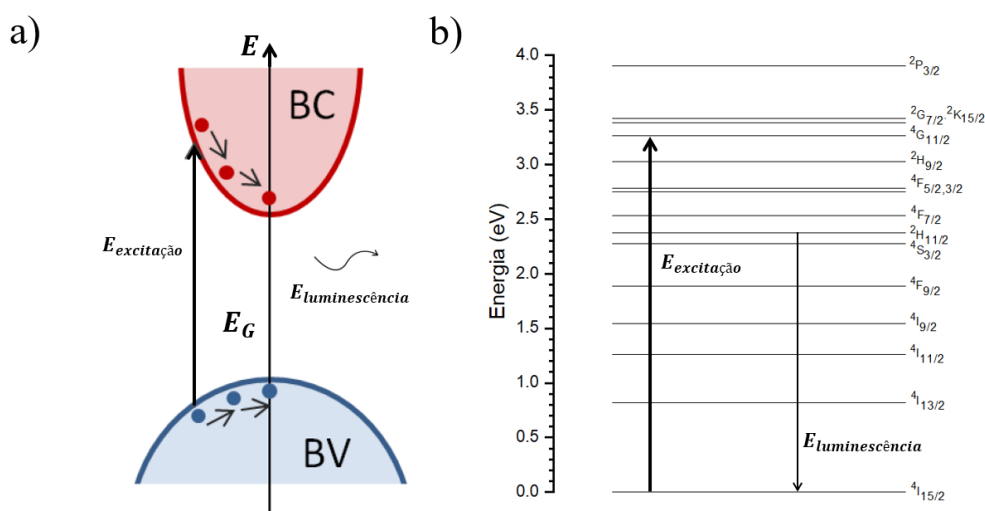


Figura 3.7: a) Esquema ilustrativo da fotoluminescência em uma estrutura de bandas de um semiconductor, no qual uma energia de excitação superior ao *gap* excita os elétrons da BV para a BC. Quando os portadores de carga relaxam através da emissão de fônons, recombinam-se emitindo luz. Em b) o esquema de fotoluminescência em um átomo isolado.

A Figura 3.8 (a) mostra um *setup* experimental típico usado para as medidas de PL. O Laser (1) emite um feixe (representado em azul) que é direcionado por um espelho (2) para um filtro de linha (3). Em seguida, o feixe passa por um divisor de feixe (*beam splitter*) (4) e por uma lente objetiva (5), que o focaliza na amostra analisada. Quando excitada opticamente a amostra emite luz em todas as direções, com uma parcela atravessando novamente o *beam splitter* até chegar a uma lente convergente e a um filtro para o laser (6) que focaliza o sinal da amostra na fenda no espectrômetro (7). O espectrômetro é acoplado a um detector que processa e envia os

dados para um computador (8), obtendo os espectros de intensidade em função do comprimento de onda. A Figura 3.8 (b) é a vista de cima do mesmo *setup*.

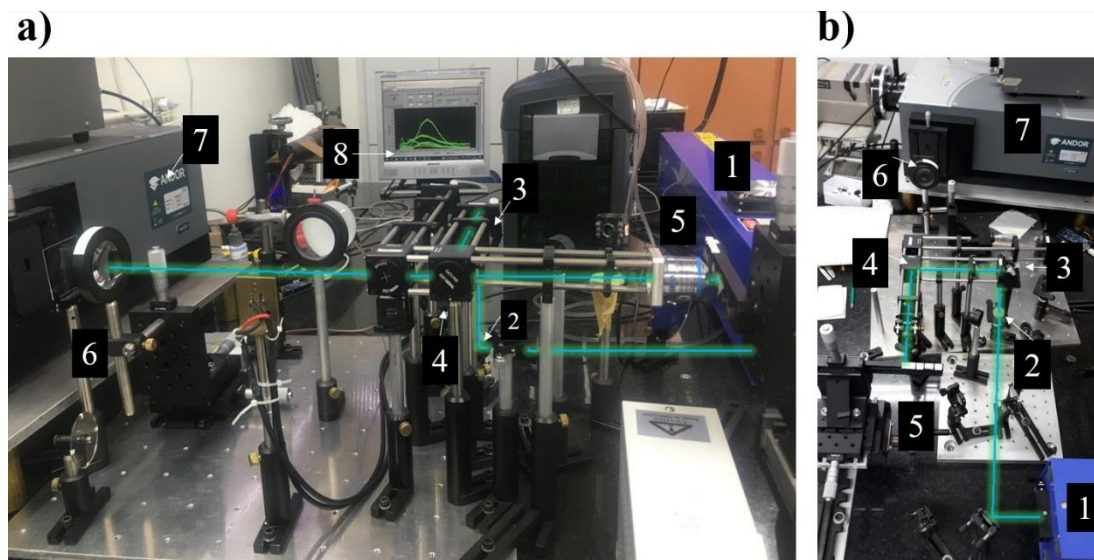


Figura 3.8: a) *Setup* experimental usado nas medidas de PL feitas a temperatura ambiente contendo (1) o laser usado, o (2) espelho para direcionar o feixe até o (3) filtro de linha e o (4) *beam splitter*, que divide o feixe mandando-o para a (5) objetiva e as amostras. Na imagem também é possível visualizar o (6) filtro do laser e a lente usada para focalizar o feixe dentro do (7) espectrômetro. O sinal é enviado do detector acoplado ao espectrômetro para o (8) computador. b) Mesmo *setup* visto de cima. (FONTE: a) Fotografado e editado pela autora e b) adaptado de [96]).

A PL fornece informações a respeito do *gap*, energia próxima à borda de absorção óptica (*near band edge* – NBE), dos possíveis níveis de defeitos do semiconductor usado nesse estudo e das emissões ópticas dos dopantes TRs. Todas as medidas de PL apresentadas foram feitas usando uma lente objetiva, portanto, também podem ser referidas como micro-PL (μ PL).

3.2.7 PL em função da Temperatura

Para medidas de PL em função da temperatura, é adicionado um sistema criostato no qual vão as amostras e um material para resfriar o sistema, geralmente hélio (He) ou nitrogênio (N) líquido. Um exemplo de *setup* experimental para medidas desse tipo é mostrado na Figura 3.9. Nas imagens, é possível ver o espectrômetro (1), que contém espelhos em seu interior responsáveis por direcionar o feixe do laser (não mostrado) na lente objetiva (2) e no criostato (3). O criostato está conectado a uma bomba de

vácuo para poder retirar o ar de seu interior e permitir abaixar a temperatura. Foi feito um *zoom* na região do porta amostras (4) para melhor visualização dos filmes, que estão em um dedo-frio conectado ao condensador (5), que rouba o calor das amostras. Embaixo das amostras tem um aquecedor resistivo, que as aquece quando necessário, usando um controlador de temperatura eletrônico (7) (do tipo PID) para definir a temperatura desejada. A imagem também mostra um compressor (6) que trabalha em um ciclo de He fechado, comprimindo o gás que chega do condensador e devolvendo He líquido novamente para o condensador através dos tubos. O sinal é coletado e processado por um detector acoplado ao espectrômetro, que envia os dados para um computador.

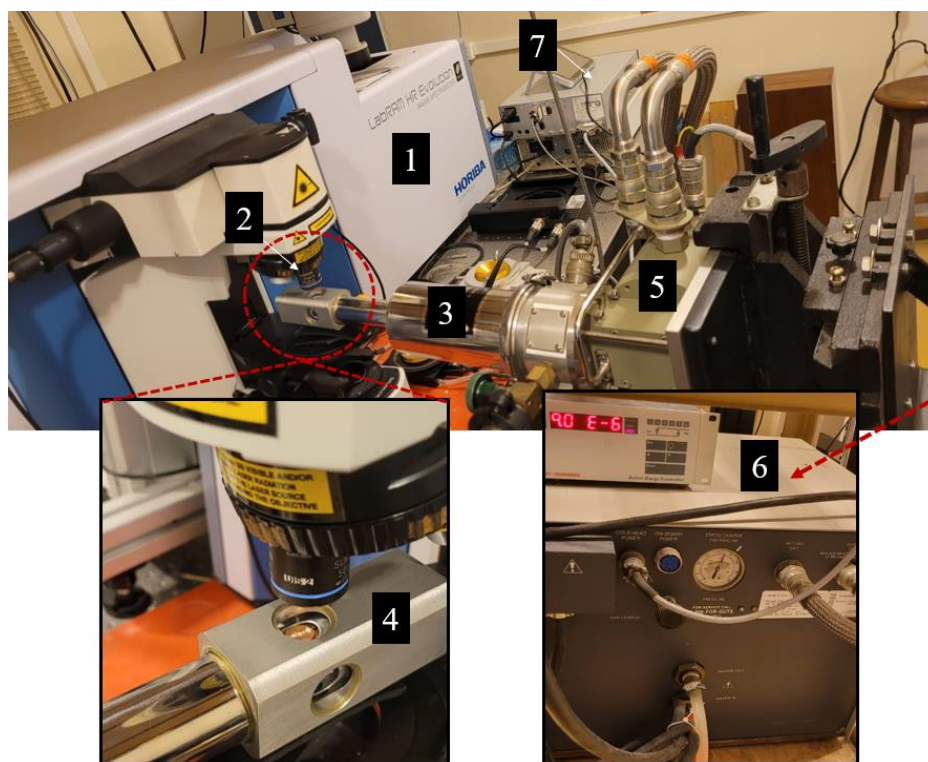


Figura 3.9: *Setup* experimental usado nas medidas de PL feitas em função da temperatura contendo (1) o espectrômetro, de onde sai o feixe de laser através da (2) objetiva, o (3) criostato com um zoom na região onde o (4) porta amostras está localizado, com conexão para a bomba de vácuo (não mostrada). O (5) condensador com os tubos de entrada de He líquido e saída de He gasoso, ligadas ao (6) compressor. A imagem também mostra o (7) controlador de temperatura, que controla o aquecedor embaixo das amostras. (FONTE: Fotografado e editado pela autora).

4 PROPRIEDADES GERAIS DOS FILMES

Esse capítulo contém informações a respeito das propriedades estruturais dos filmes de ZnO puro e ZnO dopado com Er e Eu, conforme as condições de crescimento descritas na seção 3.2. Medidas de difração de raios-X, MEV e EDS foram empregadas para identificação de fase, cristalinidade e microestrutura, dentre outros parâmetros analisados. Também é apresentada a resposta óptica desses materiais usando as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência, transmitância e absorbância óptica, e como essa resposta é influenciada pela cristalinidade da matriz semicondutora. Todas as medidas deste capítulo foram feitas a condições normais de temperatura e pressão.

Os dados DRX foram coletados com o difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo *XRD-6100*) do Departamento de Física (DF-UFSCar), configurado na geometria de Bragg-Brentano e linha de emissão característica de 1,5406 Å (Cu-K α_1). As medidas foram realizadas em modo contínuo com 2θ variando de 10 a 90°, com velocidade de varredura 1°/min. O equipamento utilizado para a perfilometria óptica foi um Wyko (modelo NT1100), com a aquisição dos dados feita através do *software Vision*. Essas medidas foram feitas no Laboratório de Engenharia de Precisão da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP.

Para o MEV e EDS, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura FEG (Field Emission Gun) da marca FEI (modelo Magellan 400L), presente no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

Para executar as medidas de absorção no UV-Vis-NIR, foi usado um espectrofotômetro UV-Vis da AGILENT (modelo Cary 5000 UV-Vis-NIR), equipado com lâmpadas de deutério para emissão na região UV e de mercúrio para emissão de luz visível e NIR, acoplado a um detector HAMAMATSU R928. O laboratório do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman (GEOER) do DF-UFSCar realizou essas medidas. No mesmo laboratório, a PL foi feita com duas linhas de laser ($\lambda = 488$ nm, laser Ti: Safira e $\lambda = 532$ nm, laser Nd-YAG), empregando um espectrômetro de alta resolução da marca Horiba (modelo HR800 Evolution) acoplado a uma CCD.

4.1 – Os Filmes

A Figura 4.1 exibe as imagens das amostras de ZnO puras e dopadas com Eu e Er (colunas), assim como o código de identificação abaixo de cada imagem. Essa identificação separa cada material em dois grupos (linhas) de acordo com as condições de síntese (Tabela 3.1), que interfere diretamente nas características estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais, conforme será explorado nesse capítulo.

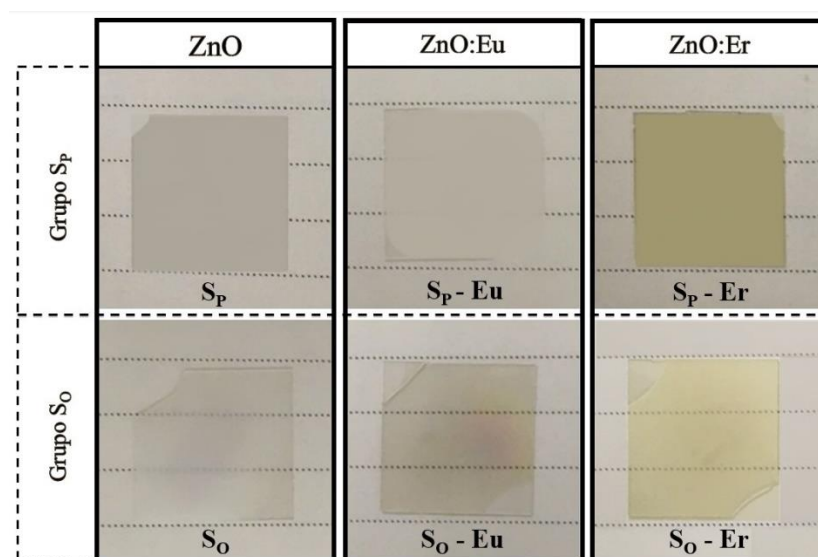


Figura 4.1: Imagem dos filmes finos (dimensão 18 mm x 18 mm) de ZnO puros (primeira coluna) e dopados com Eu e Er (segunda e terceira colunas, respectivamente), com a identificação correspondente abaixo de cada filme. Os grupos S_P (linha superior) e S_O (linha inferior) foram separados de acordo com as condições de síntese.

Como pode ser visto, os filmes S_P , S_P -Er e S_P -Eu são mais opacos que os filmes S_O , S_O -Er e S_O -Eu, nos quais nesses últimos é possível ver as linhas do papel devido à alta transparência. Além disso, é visível a olho nu que os filmes do grupo S_P apresentam menos aderência ao substrato, sendo facilmente removidos a passagem de algum objeto na superfície, com partículas se desprendendo em uma característica tipo pó. Um estudo sobre ZnO sintetizado por spray-pirólise, considerando o tipo de precursor (acetato/nitrato) utilizado e do tempo de deposição (t), mostrou que, para $t \geq 30$ minutos, as amostras apresentam boa adesão e estabilidade a longo prazo [83]. Os filmes crescidos do grupo S_P e S_O consolidam esses resultados, dado que o primeiro foi crescido em $t \sim 15$ minutos e o outro em $t \sim 10$ horas, sendo que no grupo S_O todos

os filmes são bem aderidos ao substrato e as partículas entre si. No caso desse trabalho, os efeitos do uso de diferentes molaridades também tem que ser levados em conta para esse resultado.

Encontrou-se a espessura e rugosidade dos filmes através de medidas de perfilometria óptica¹ sem contato realizadas no modo VSI, como mostrado na Figura 4.2 com imagens 3D do pedaço da amostra estudada. As imagens 2D *inset* mostram a respectiva vista de cima. Para os filmes de ZnO puro S_p e S_o , a dimensão analisada é $\sim 1,2$ mm x 0,5 mm, no caso dos dopados com Er, a dimensão é $\sim 1,2$ mm x 0,6 mm e, para os filmes dopados com Eu, $\sim 1,5$ mm x 0,9 mm.

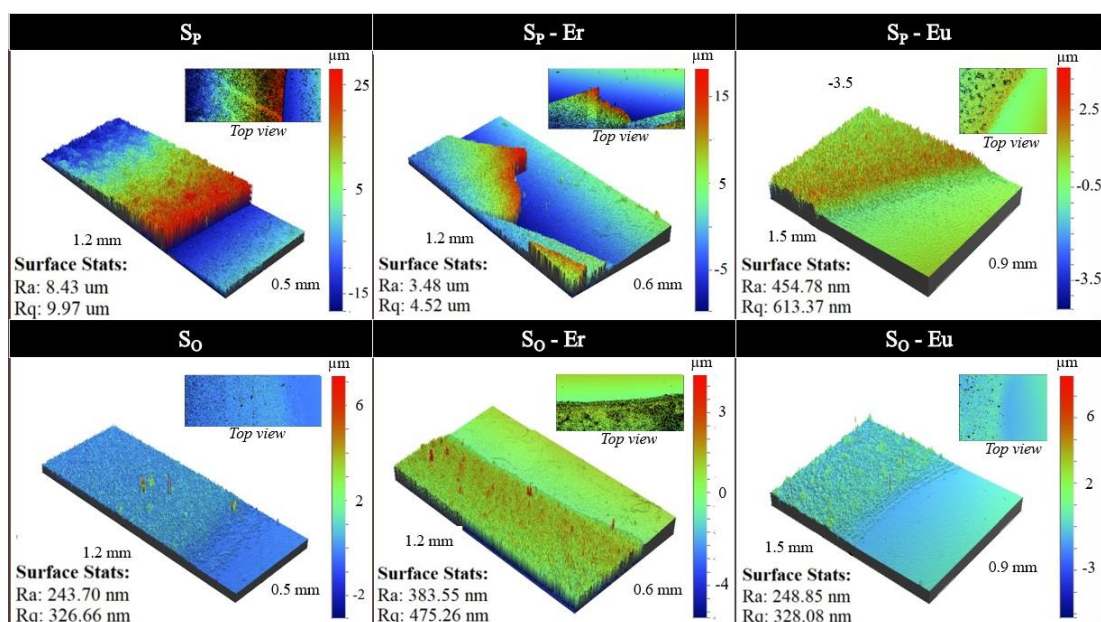


Figura 4.2: O perfil de rugosidade das amostras e a espessura dos filmes foram obtidos por um perfilômetro óptico sem contato (imagens 3D e 2D *inset*) em modo VSI. As partes lisas e mais baixas (vide escala ao lado direito dos filmes) é do substrato de vidro.

Cada pedaço de amostra analisado na Figura 4.2 contém uma parte do filme crescido (regiões mais rugosas) e uma parte do substrato de vidro (região lisa). Para evitar a locomoção das amostras durante a síntese, duas bordas do substrato de vidro são presas com parafusos, o que também evita o crescimento de óxido na região (pode ser visto nas fotos dos filmes da Figura 4.1) e permite criar o “degrau” necessário para

¹ As medidas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Precisão da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) na USP, com o auxílio do professor Dr. Renato Goulart Jasinevicius.

alguns tipos de medidas de perfilometria. No caso desse trabalho, foram coletados dez pontos diferentes na superfície do filme, sendo a espessura encontrada com base na diferença de altura entre estes e o substrato de referência. O valor médio de espessura no caso dos filmes de ZnO puro foi $\sim 20 \mu\text{m}$, para os filmes de ZnO:Er $\sim 10 \mu\text{m}$ e, para ZnO:Eu, $\sim 5 \mu\text{m}$.

A Figura 4.2 também exibe os valores do parâmetro R_q associado a rugosidade da superfície, calculado através do desvio quadrático entre a diferença de altura da linha média e o ponto mais alto do filme. Os valores encontrados mostram que os filmes S_P puro ($R_q \sim 10 \mu\text{m}$) e dopados com Er ($R_q \sim 5 \mu\text{m}$) e Eu ($R_q \sim 0,6 \mu\text{m}$), apresentam uma rugosidade maior que os filmes S_O (R_q entre $\sim 0,3$ e $0,4 \mu\text{m}$). A temperatura usada durante o crescimento na técnica de spray-pirólise é um dos parâmetros mais influentes na morfologia do material sintetizado, dado que pode reduzir em mais da metade a rugosidade da superfície [97,98]. Como descrito na seção 3.1.3, para deixar as amostras com espessuras similares, foi gasto um tempo maior de deposição para os filmes S_O , S_O -Er e S_O -Eu e, conseqüentemente, estes ficaram muito mais tempo sujeitos a ação da temperatura. Essa condição pode explicar a diminuição da rugosidade nesses filmes, dado que em cada novo ciclo as camadas depositadas anteriormente passam por um processo térmico mais longo, que vai atenuando a distribuição das partículas na superfície. Além disso, como principal fator, têm-se o uso de uma solução com molaridade maior no caso dos filmes S_P , que forma partículas que se aglomeram no material, como mostrado na próxima seção pelas imagens MEV.

4.2 – Análise Morfológica

O estudo da superfície dos filmes foi realizado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo SE e da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A Figura 4.3 mostra os filmes S_P e S_O puros (ZnO) com magnitude de 250x, ampliação usada para ver uma imagem geral da superfície das amostras. As setas nas imagens do filme S_P (a esquerda) mostram uma parte do material que foi removido com a passagem de um objeto (provavelmente uma pinça durante a manipulação da amostra). Na superfície dos filmes do grupo S_O não foram encontradas falhas devido a manipulação externa, além da superfície ser mais homogênea e lisa, como exemplificado na imagem

do filme (a direita). Nesse caso, as setas mostram apenas algumas regiões de trincas/rachaduras que são causadas na fase de síntese.

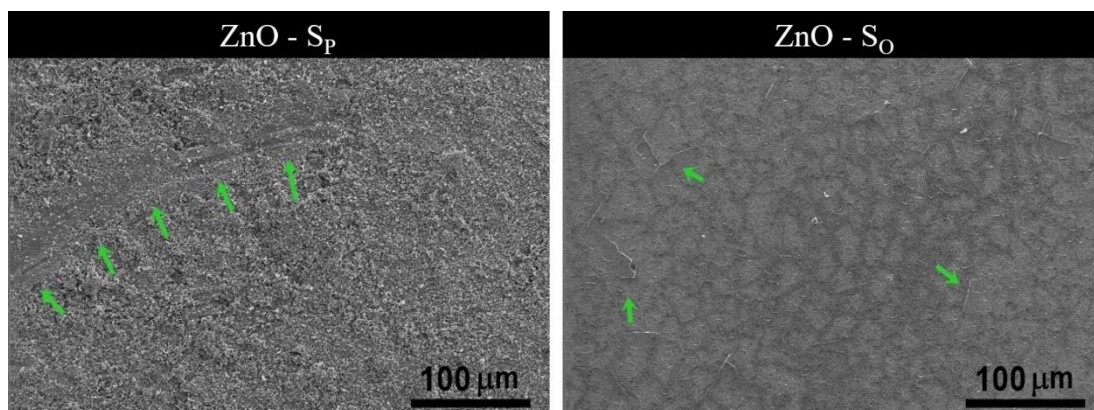


Figura 4.3: MEV em modo SE mostrando a superfície dos filmes puros de ZnO, S_P (a esquerda) e S_O (a direita), com ampliação de 250x e escala de 100 μm . As setas na imagem do filme S_P indicam uma parte do filme que foi removida com a passagem de algum objeto. No filme S_O , a superfície é mais lisa, com apenas algumas rachaduras evidenciadas pelas setas.

A Figura 4.4 mostra as imagens MEV dos filmes (a) S_P , (b) S_O , (c) $S_P\text{-Er}$, (d) $S_O\text{-Er}$, (e) $S_P\text{-Eu}$ e (f) $S_O\text{-Eu}$ com magnitude 1000x (escala 20 μm), os *inset* são imagens da superfície correspondente com um zoom na região e magnitude 10000x (escala 2 μm). No caso dos filmes do grupo S_P , é possível ver contorno de grãos mais definidos e angulosos, com dimensões aproximadas marcadas pelas setas. No caso da amostra de ZnO puro (S_P), os contornos de grão possuem tamanhos variados, com média de $\sim 2 \mu\text{m}$ e distância de valor semelhante. No filme $S_P\text{-Er}$, eles aparentam ser menos angulosos, já que a presença de regiões escuras (sem material) é menor/distância menor entre eles, porém, seu tamanho médio é igual à da amostra pura. Já no caso do filme $S_P\text{-Eu}$, as dimensões dos contornos de grão caem para $\sim 1 \mu\text{m}$. A Figura 4.5 exhibe as distribuições (curva gaussiana em vermelho) e os valores médios encontrados para o tamanho de grão (G_M), assim como o desvio padrão (σ) respectivo para os filmes do grupo S_P . Os dados foram encontrados com o uso do *software ImageJ*.

A presença de grãos mais angulosos é característica de um material mais rugoso e frágil, em contraste com a superfície dos filmes do grupo S_O , que não foi possível diferenciar contornos bem definidos (com exceção de alguns pontos isolados), por ser bem mais compacta e menos rugosa em comparação a superfície dos filmes S_P .

As imagens MEV da Figura 4.4 mostram que o material sintetizado nas amostras

do grupo S_P e S_O possuem morfologias bastante distintas e, embora o primeiro exiba um caráter mais parecido ao pó que o segundo, ambos são filmes finos. É interessante notar que, mesmo usando uma quantidade igual de material na síntese dos filmes de mesma composição, uma cobertura homogênea (menos angulada) maior é encontrada no caso das amostras do grupo S_O .

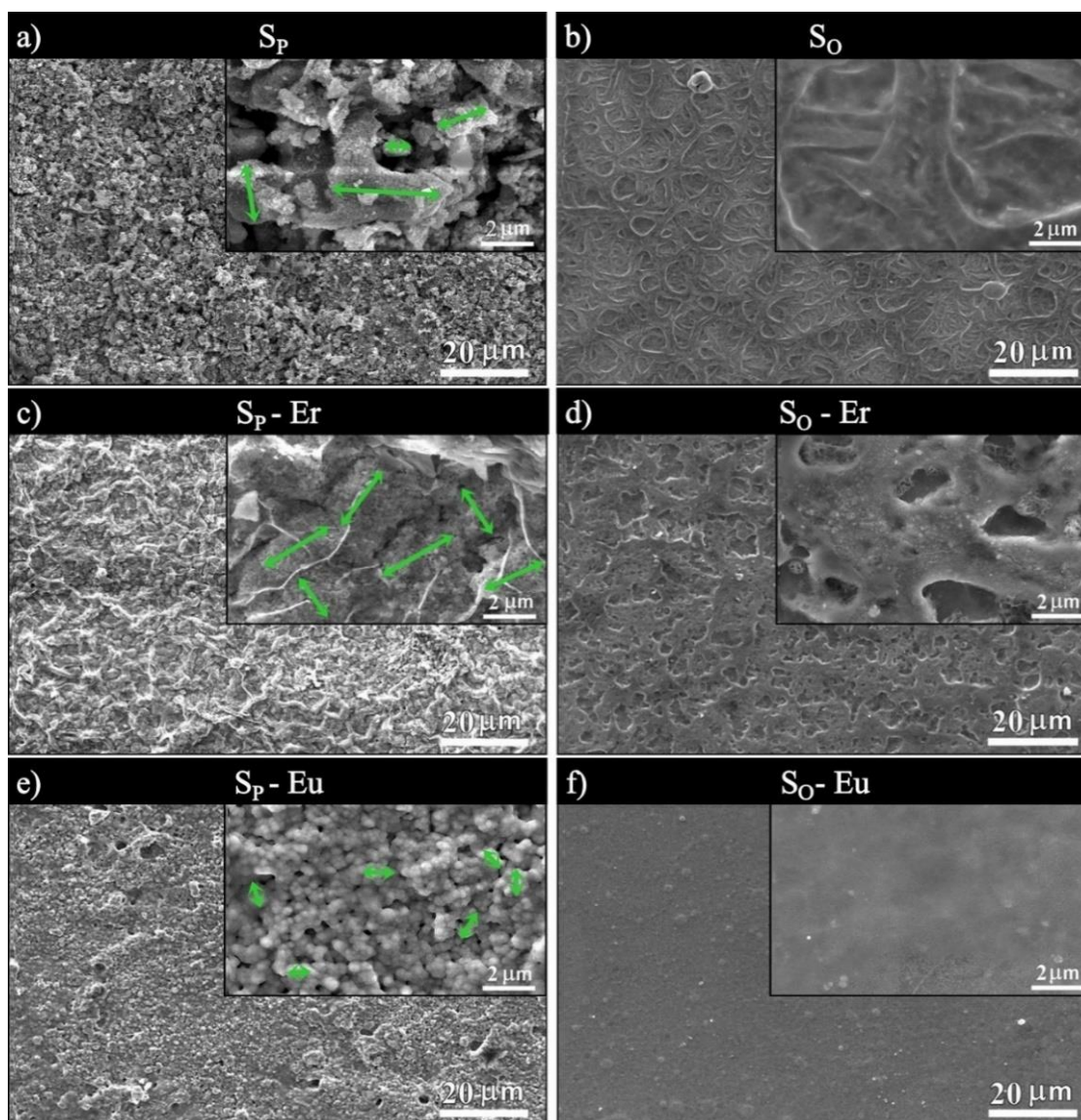


Figura 4.4: MEV dos filmes (a) S_P , (b) S_O , (c) S_P -Er, (d) S_O -Er, (e) S_P -Eu, e (f) S_O -Eu com magnitude 1000x (escala 20 μm). As imagens *inset* são ampliações em uma região da superfície correspondente de magnitude 10000x (escala 2 μm), nas quais as setas verdes mostram o tamanho aproximado dos grãos.

Uma cobertura mais homogênea também é encontrada no caso de amostras de

ZnO sintetizados com um tempo de crescimento maior [83], sendo atribuída ao aumento da taxa de crescimento do óxido após o estágio inicial de nucleação. Esse aumento de taxa levou a maior texturização da direção (002), que no caso dos filmes desse trabalho, é mais bem discutido na próxima seção e pode ser visto na Figura 4.10, que também mostra uma orientação nessa direção para os filmes S_O .

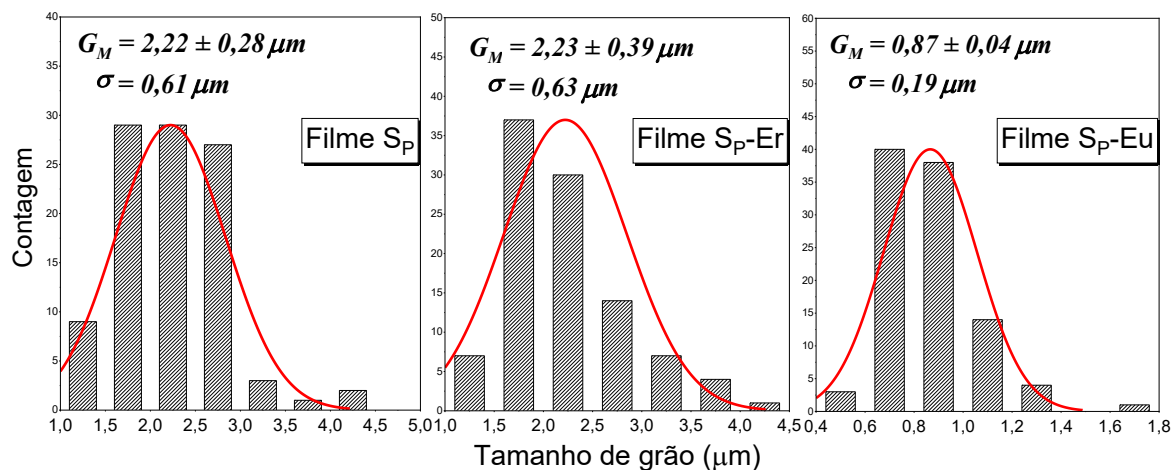


Figura 4.5: Histograma com o tamanho de grão médio (G_M) dos filmes S_P , $S_P\text{-Er}$ e $S_P\text{-Eu}$ e o desvio padrão (σ) correspondente a cada distribuição.

A Figura 4.6 mostra a análise EDS da composição química dos materiais, exemplificada para os filmes de a) $S_P\text{-Eu}$ e b) $S_O\text{-Eu}$, com o *inset* das imagens MEV (escala $9 \mu\text{m}$) correspondentes a região analisada. Na Tabela 4.1 é exibido os valores para todos os filmes, assim como a razão estequiométrica entre o Zn e O.

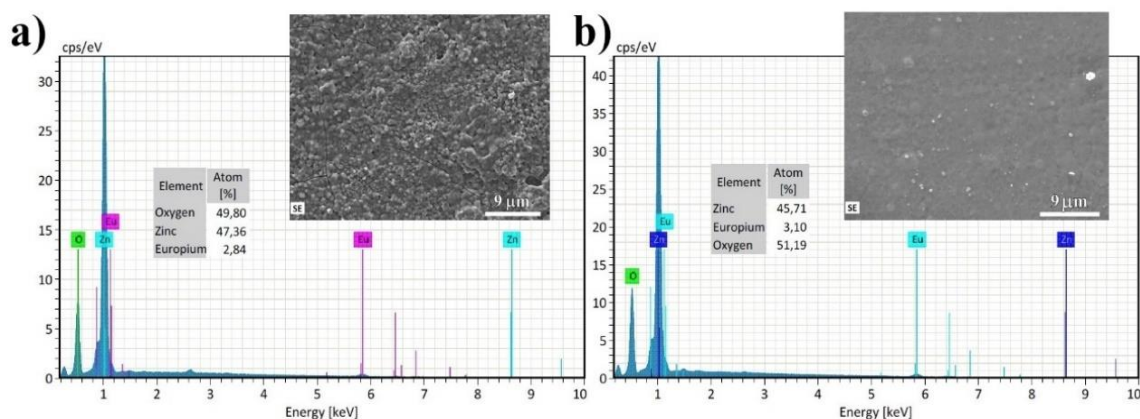


Figura 4.6: EDS mostra a porcentagem de cada elemento nos filmes a) $S_P\text{-Eu}$ e b) $S_O\text{-Eu}$. As imagens MEV *inset* representam a região analisada.

Tabela 4.1: Valores encontrados da composição química de todos os filmes feita por EDS, com a porcentagem de Zn, O, Er e Eu correspondente, assim como a razão estequiométrica entre os elementos da matriz.

| Filme | Elemento | Atom (%) | Zn/O |
|----------------------|----------|------------|------|
| ZnO - S _P | Zn | 54,0 ± 4,7 | 1.17 |
| | O | 46,0 ± 2,0 | |
| ZnO - S _O | Zn | 52,9 ± 5,1 | 1.12 |
| | O | 47,1 ± 2,2 | |
| S _P - Er | Zn | 50,6 ± 4,4 | 1.05 |
| | O | 48,1 ± 2,0 | |
| | Er | 1,3 ± 0,3 | |
| S _O - Er | Zn | 48,1 ± 4,3 | 0.95 |
| | O | 50,5 ± 2,1 | |
| | Er | 1,4 ± 0,3 | |
| S _P - Eu | Zn | 47,4 ± 4,1 | 0.95 |
| | O | 49,8 ± 2,1 | |
| | Eu | 2,8 ± 0,5 | |
| S _O - Eu | Zn | 45,7 ± 4,1 | 0.89 |
| | O | 51,2 ± 2,1 | |
| | Eu | 3,1 ± 0,5 | |

Com os resultados de EDS acima, temos que a concentração atômica dos dopantes TRs varia entre os valores 1,3% - 3,1%, intervalo dentro do esperado para a concentração nominal buscada de 2% durante o preparo das soluções. Além disso, ao comparar as amostras de mesma composição, temos que razão Zn/O é maior em todos os casos para os filmes do grupo S_P. Foi reportado em filmes de ZnO crescidos por *sputtering* [99,100], que o aumento na razão Zn/O pode indicar um aumento na tensão e na densidade de deslocamento no material, como também encontrado para os filmes desse trabalho, conforme a Tabela 4.4.

Com o mapeamento EDS pode-se visualizar como os elementos se encontram distribuídos na superfície dos filmes. Como não houve mudanças significativas entre uma amostra e outra, a Figura 4.7 é um exemplo para o filme S_P-Eu (coluna a esquerda) e S_O-Eu (coluna a direita).

É possível notar que a distribuição dos elementos é homogênea no material, além do európio não formar regiões aglomeradas e estar presente na mesma quantidade por área nos dois filmes, como esperado e pretendido pelas condições de crescimento usadas durante a síntese dos filmes.

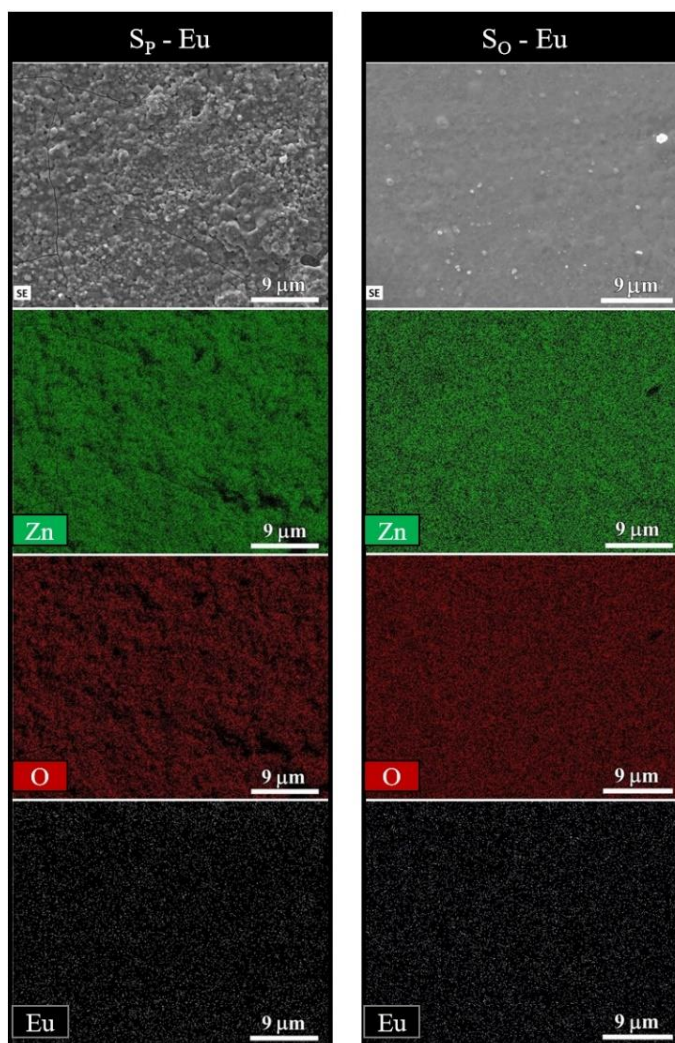


Figura 4.7: Mapeamento EDS dos filmes S_p -Eu (coluna esquerda) e S_o -Eu (coluna direita) exibe o MEV da região analisada (escala $9\mu\text{m}$) seguido das imagens destacando cada elemento Zn (verde), O (vermelho) e Eu (branco) isolados.

4.3 – Análise Estrutural

Nesse trabalho, os gráficos relacionados ao grupo S_o serão representados em vermelho, enquanto os gráficos do grupo S_p , em preto.

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas dos filmes de ZnO puros, além da referência (JCPDS No: 36-1451), correspondente ao padrão em pó do material na fase hexagonal wurtzita. Pelos gráficos, temos que ambos os materiais se identificam com a estrutura cristalina wurtzita da referência. Também é possível notar que o filme S_p apresenta todos os picos presentes na referência e, no caso do filme S_o , o pico (200) não pode ser identificado (dentro do limite de detecção), e o pico (002) é bem mais

intenso que os demais.

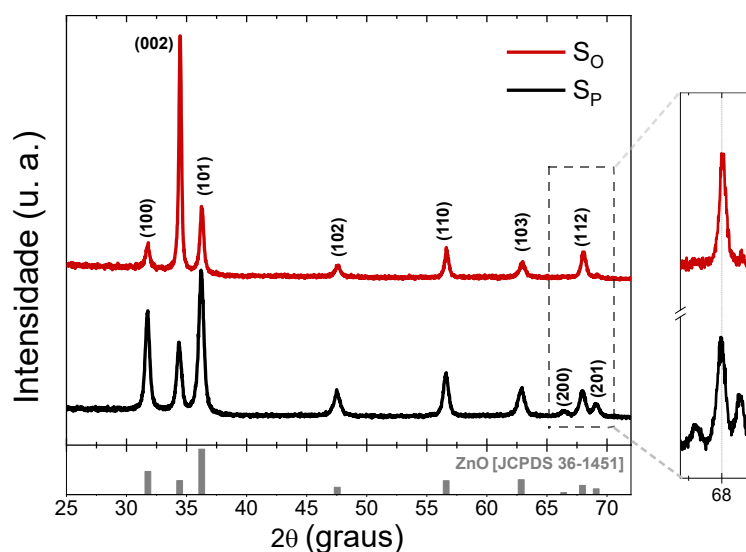


Figura 4.8: Difratomogramas das amostras de ZnO e o padrão de referência [JCPDS 36-1451], mostrando que ambos os materiais possuem fase cristalina hexagonal wurtzita e, no caso da S_O , uma texturização na direção (002).

A Figura 4.9 mostra os difratogramas para os filmes de ZnO dopados com a) Er e b) Eu. De acordo com o padrão JCPDS 36-1451, todos as amostras dopadas também exibem a mesma natureza policristalina da estrutura hexagonal wurtzita.

O íon de érbio apresenta exclusivamente valência +3, sendo que seu óxido é encontrado na natureza na forma Er_2O_3 [101]. Em contraste, o íon de európio pode existir nas valências +2 ou +3, sendo o estado trivalente (Eu^{3+}) o mais comum na natureza. Dessa forma, o óxido mais estável do európio é o Eu_2O_3 , embora outros óxidos, como EuO e Eu_3O_4 , também possam ser encontrados [102]. A ausência de fases secundárias relacionadas aos óxidos de érbio (ICSD 039521) e európio (ICSD 040472), dentro dos limites de detecção do equipamento utilizado, indica que esses elementos TRs estão incorporados e diluídos na rede cristalina do ZnO. A substituição dos íons dopantes na rede do ZnO é dificultada, não apenas pela diferença nos raios iônicos entre o Zn^{2+} (0,74 Å) [103], Er^{3+} (0,89 Å) e Eu^{3+} (0,95 Å) [104], mas também pelo desequilíbrio de cargas introduzido quando os íons TR^{3+} substituem os Zn^{2+} . Esse fenômeno contribui para a dificuldade de incorporação dos dopantes, resultando em íons ocupando, preferencialmente, sítios intersticiais [83].

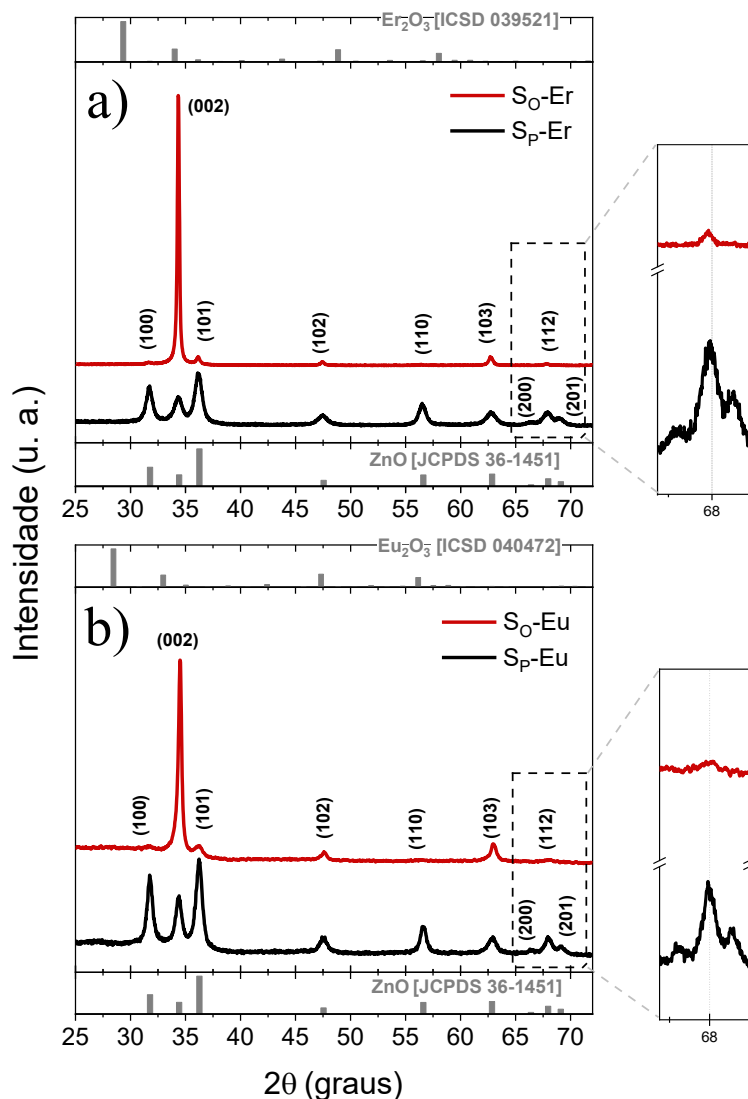


Figura 4.9: Difractogramas dos filmes de ZnO dopados com a) Er e b) Eu, além das referências para o Er_2O_3 (ICSD 039521) e Eu_2O_3 (ICSD 040472), indicando que não há presença de fases secundárias nas amostras dopadas.

Assim como no caso do filme S_P (ZnO puro), os filmes dopados $\text{S}_\text{P-Er}$ e $\text{S}_\text{P-Eu}$ também apresentaram o padrão de picos mais próximos a referência do pó, com o pico (101) mais intenso. Esse resultado corrobora o que pode ser visto nas escalas macroscópicas apresentadas anteriormente pelas fotos e MEV, onde esses mesmos filmes são formados de partículas que não estão fortemente aderidas entre si, de caráter mais parecido ao pó.

A quantificação da texturização do material pode ser encontrada através do fator de textura (T_c) (Eq. 4.1), que mostra a distribuição das orientações cristalográficas de

um policristal:

$$T_{C(hkl)} = N \cdot \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{O(hkl)}}}{\sum_N \frac{I_{(hkl)}}{I_{O(hkl)}}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Onde $I_{(hkl)}$ e $I_{O(hkl)}$ são as intensidades integradas medida e padrão para o pico (hkl), respectivamente, (hkl) os índices de Miller e N é o número de picos difratados observados. Assim, quando $T_c > 1$ somente para um dos picos analisados (e não para mais de um), pode-se considerar que o material tem uma direção preferencial de crescimento. O fator de textura foi encontrado através de um ajuste gaussiano dos picos de difração, e os valores encontrados são mostrados na Figura 4.10.

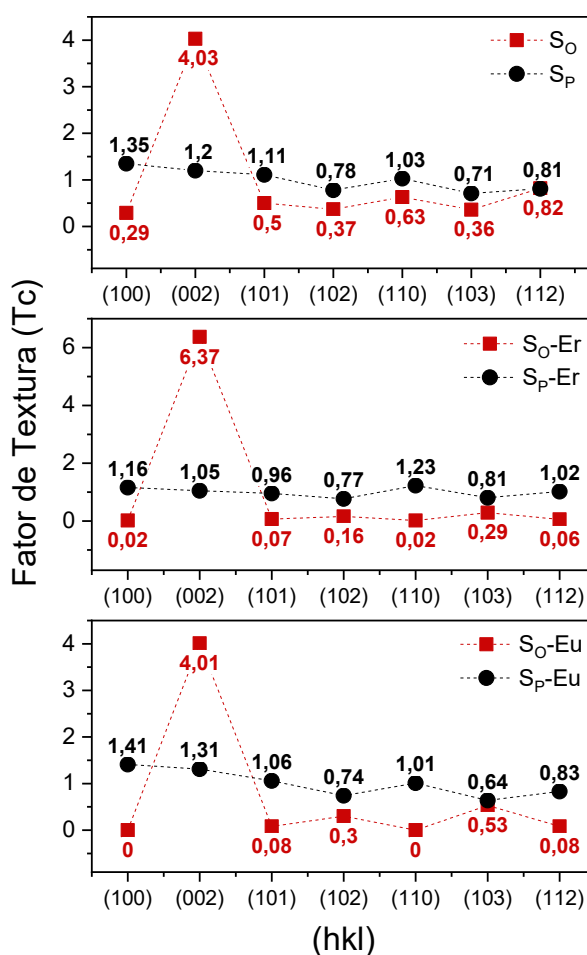


Figura 4.10: Gráficos do fator de textura calculados, mostrando uma direção preferencial (002) do eixo-c para os filmes S_o , $S_o\text{-Er}$ e $S_o\text{-Eu}$, direção que é perpendicular ao plano do substrato.

Como exibido na Figura 4.10, nenhum dos filmes do grupo S_P possuem direção preferencial de crescimento. Para os demais (grupo S_O – filmes orientados), ocorre uma cristalização na direção do eixo-c (002), perpendicular ao plano do substrato. Essa mesma direção preferencial é reportada na literatura para a técnica de SP também para outros tipos de dopantes, como o Co [105,106] e Cu [107,108], quando a solução precursora é feita usando a molaridade em valores menores que 0,1M. Outros fatores como temperatura, atmosfera, taxa de deposição e outras condições de síntese também levam a auto-texturização [109,110] do ZnO.

É sugerido que, no caso dos filmes S_O que apresentaram a direção preferencial no eixo-c, a vaporização da solução nas proximidades do substrato durante a síntese se aproxima do processo CVD (*chemical vapor deposition*), em um processo como o ilustrado na Figura 3.2 (c). Já para o grupo S_P a vaporização é mais rápida, dada a menor quantidade de solvente por soluto na solução precursora inicial (vide seção 3.1.3), podendo ser mais parecido ao processo da Figura 3.2 (d). Para o primeiro caso, a adsorção é seguida pela decomposição do precursor e o vapor se difunde e reage com o oxigênio. Nessas situações, foi proposto um modelo [111] que explica a textura das camadas depositadas por vapor a partir do conceito de nucleação: o crescimento horizontal dos núcleos e ao crescimento vertical da camada fechada. A formação da direção preferencial ocorre devido as diferentes taxas de crescimento vertical dos cristais individuais, que podem se compensar e incorporar uns aos outros. Dessa maneira, para aumentar a probabilidade de que uma orientação específica prevaleça, a taxa de crescimento deve ser maximizada para que somente algumas orientações privilegiadas sobrevivam, enquanto as demais desaparecem gradualmente. Outro motivo possível é que, no caso dos filmes S_O , os átomos precursores interagem mais com a superfície que no outro caso (dado que estão mais diluídos), e assim o maior contato com o substrato leva a uma nucleação dos cristais mais direcionada e organizada na direção específica. Para cristais hexagonais com $c/a > 1$, como no caso do ZnO, a direção do eixo-c tem a taxa de crescimento mais rápida [111].

Para analisar quantitativamente as possíveis modificações estruturais do ZnO, como distorções que aumentam o grau de desordem cristalina, é importante considerar medidas do tamanho de cristalito (D). Esse parâmetro fornece o tamanho da porção do material que é formado por células unitárias com mesma orientação cristalográfica.

Assim, com D , temos a medida da cristalinidade do material/quão longa é a periodicidade da estrutura.

Esse cálculo é feito a partir da equação de Scherrer (Eq. 4.2) [112]:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (Eq. 4.2)$$

Onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda dos raios X corresponde à linha $K\alpha$ do cobre, θ é o ângulo de difração de Bragg e FWHM (*full width at half maximum*) é a largura a meia altura do pico em radianos. Os valores encontrados são referentes a direção (002) e exibidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores referentes a largura meia altura (FWHM) do pico (002) de todos os filmes e o tamanho de cristalito (D) correspondente encontrado.

| Filme | FWHM (°) | D (nm) |
|----------------------|----------|------------|
| ZnO – S _P | 0,43 | 19,4 ± 1,3 |
| ZnO - S _O | 0,24 | 35,4 ± 1,8 |
| S _P - Er | 0,79 | 10,5 ± 1,0 |
| S _O - Er | 0,21 | 40,4 ± 2,4 |
| S _P - Eu | 0,65 | 12,8 ± 1,1 |
| S _O - Eu | 0,33 | 25,0 ± 1,6 |

Um valor semelhante para o tamanho de cristalito ($D = 41 \text{ nm}$) para um filme de ZnO dopado com Er, crescido por SP e utilizando a mesma concentração 2% de dopante, pode ser visto em [113]. Nessa literatura é variado a concentração do érbio para determinar a condição ótima de porcentagem de dopagem no ZnO, sendo que, além do maior D, nessa concentração também ocorre a maior texturização na direção (002).

A Figura 4.11 exibe o pico (002) para os filmes do grupo S_P e S_O com destaque na diferença da largura, além de um gráfico em barras que evidencia a maior qualidade cristalina dos filmes S_O, S_O-Er e S_O-Eu, em comparação aos demais de mesma composição.

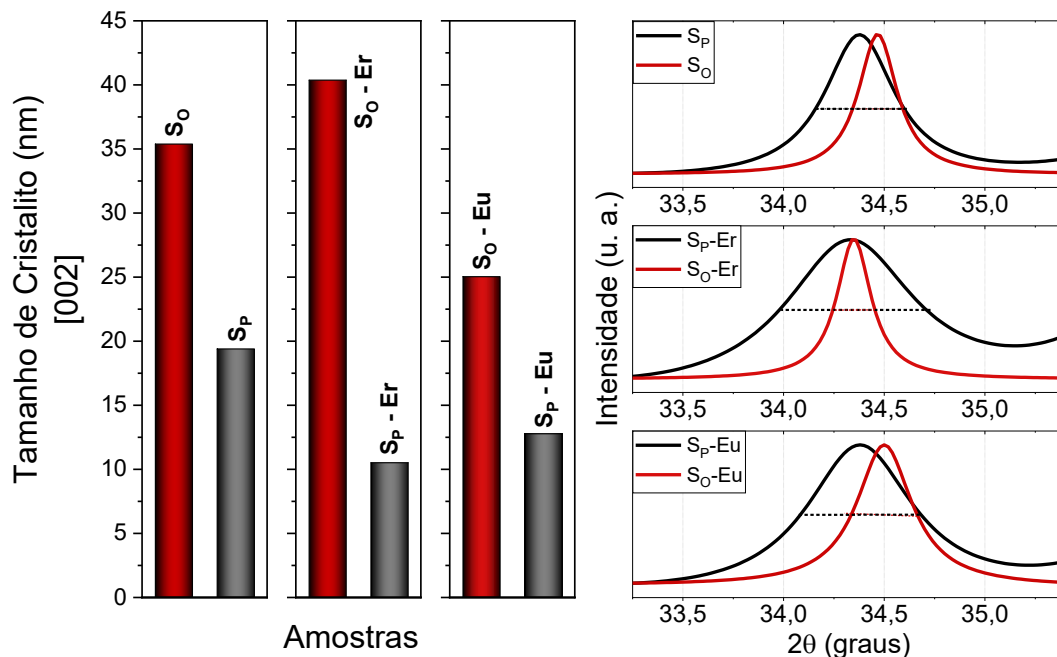


Figura 4.11: Tamanho de cristalito de todos os filmes com os gráficos da FWHM correspondente para cada material na direção (002) analisada.

Pela Figura 4.11 é possível ainda notar que, além da mudança na largura dos picos, existe um desvio para maiores ângulos do pico (002) no caso dos filmes do grupo S₀. De acordo com a lei de Bragg, esse desvio mostra uma diminuição do espaço interplanar (d_{002}) e do eixo-c ($c = 2d_{002}$). A relação para calcular o parâmetro de rede c foi obtida por meio da lei de Bragg (Eq. 4.3) e a equação da distância interplanar (Eq. 4.4):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \text{sen}\theta_{(hkl)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Onde a e c são os parâmetros de rede da fase hexagonal do ZnO. Substituindo $d_{(hkl)}$ e isolando c para a direção (002), temos:

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

E, de maneira análoga, isolando o parâmetro a:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \operatorname{sen}\theta} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

A Tabela 4.3.2 mostra os valores encontrados para a posição do pico ($^{\circ}$) na direção (002), os parâmetros de rede a (\AA) e c (\AA), do fator c/a e da distância interplanar $d_{(002)}$ (\AA).

Tabela 4.3: Identificação do filme, posição do pico 2θ ($^{\circ}$) para a direção (002), parâmetros de rede a (\AA) e c (\AA) e distância interplanar $d_{(002)}$ para a fase hexagonal wurtzita do ZnO.

| Filme | 2θ ($^{\circ}$) | Parâmetro de rede c (\AA) $\pm 0,005$ | Parâmetro de rede a (\AA) $\pm 0,005$ | c/a | $d_{(002)}$ (\AA) |
|----------------------|--------------------------|---|---|-------|------------------------------|
| ZnO – S _P | 34,377 | 5,213 | 3,253 | 1,603 | 2,607 |
| ZnO - S _O | 34,468 | 5,198 | 3,251 | 1,599 | 2,599 |
| S _P - Er | 34,328 | 5,219 | 3,255 | 1,603 | 2,610 |
| S _O - Er | 34,349 | 5,216 | 3,260 | 1,600 | 2,608 |
| S _P - Eu | 34,378 | 5,213 | 3,250 | 1,604 | 2,607 |
| S _O - Eu | 34,500 | 5,195 | 3,258 | 1,595 | 2,598 |

Quando comparados os valores do parâmetro c e a incerteza da medida, não existe diferenças notáveis entre os filmes dopados e puros. Pelo maior raio iônico dos dopantes, um aumento do parâmetro c seria esperado caso esses íons substituíssem os de Zn na rede. Nesse caso, é um indício de que os dopantes estão ocupando posições intersticiais ou, que a baixa concentração usada de dopagem não foi o suficiente para causar grandes modificações na estrutura, caso estejam ocupando sítios substitucionais. Por outro lado, quando avaliamos os parâmetros da Tabela 4.3 considerando os filmes de diferentes grupos de síntese, existe uma diminuição do parâmetro c para os filmes S_O quando comparados aos de mesma composição do grupo S_P. Assim, as condições de crescimento usadas na síntese dos filmes do grupo S_O pela técnica de SP, levam a uma estrutura hexagonal do ZnO com fator c/a menores (mais compacta). Para explicar o desvio na posição e as mudanças nos parâmetros de rede nas amostras de grupos diferentes, é conveniente calcular a deformação nos filmes, dado que a mudança desses parâmetros é um indicativo de stress na rede. Os valores

de stress (σ) válidos para uma rede hexagonal são estimados pela expressão (Eq. 4.7) [114] :

$$\sigma \text{ [GPa]} = -233 \times \frac{c_{filme} - c_0}{c_0} = -233 \times \varepsilon \text{ (Eq. 4.7)}$$

Onde $\varepsilon = \frac{c_{filme} - c_0}{c_0}$ é a tensão, a constante é o resultado do cálculo para a estrutura hexagonal considerando os valores das constantes elásticas do ZnO em GPa, c_{filme} é o parâmetro de rede c experimental e $c_0 = 5,205 \text{ \AA}$ o de referência. A Tabela 4.4 apresenta os resultados encontrados, na qual é possível notar que a tensão é mais compressiva para os filmes S_O.

Tabela 4.4: Identificação dos filmes, stress σ (GPa), tensão ε_c (%) e densidade de deslocamento δ (nm⁻²) no material.

| Filme | σ (GPa) | ε_c (%) | δ (nm ⁻²) |
|----------------------|----------------|---------------------|------------------------------|
| ZnO – S _P | -0,358 | 0,154 | 26,6 |
| ZnO - S _O | 0,313 | -0,134 | 8,0 |
| S _P - Er | -0,626 | 0,269 | 61,3 |
| S _O - Er | -0,494 | 0,211 | 16,0 |
| S _P - Eu | -0,358 | 0,154 | 90,5 |
| S _O - Eu | 0,447 | -0,129 | 6,1 |

Temos ainda que, o stress negativo é maior para os filmes S_P quando comparados aos filmes S_O para o mesmo material. Esse tipo de stress é relacionado a maior quantidade de defeitos no material [114], sendo causado principalmente por fenômenos de relaxação na interface entre o substrato e o filme e defeitos de deslocamentos/*netshift*. Em contraste com as vacâncias de O⁻² e átomos intersticiais, os deslocamentos são imperfeições de não equilíbrio e podem ser mensurados através da densidade de deslocamento ($\delta = 1/D_2$) [99], que é uma medida do comprimento do deslocamento por unidade de volume do cristal. Dessa maneira, fornece uma visão geral dos defeitos cristalográficos/irregularidades dentro da rede cristalina, que ficam evidentes para as amostras S_P. No caso desses filmes, mostra que estão sujeitos a mais defeitos relacionados a deslocamentos, o que é esperado de acordo com a morfologia

parecida ao pó. Os valores nas Tabelas 4.3 e 4.4 também apontam para o fato de os filmes S_O estarem mais aderidos ao substrato e a estrutura ser mais compacta e orientada. Além de δ , o módulo da tensão também é maior para os filmes S_P quando comparados aos demais do mesmo material, concordando com a análise estequiométrica por EDS prévia. Os estudos com ZnO atribuem esses aumentos a maior razão Zn/O no material, dado que a interface entre os átomos de O e Zn é alterada para formar filmes finos do óxido com estequiometrias, tamanhos cristalinos e morfologias diferentes [99,100]. É notável que as diferenças entre os grupos S_P e S_O vale tanto para defeitos microscópicos quanto macroscópicos do material, que prevalecem independente da amostra ser pura ou dopada.

Como a diferença de stress entre os filmes é relevante, o cálculo do tamanho de cristalito usando o plot de Williamson-Hall [115] é recomendado, uma vez que nesse caso é considerado a tensão sofrida no material resultando em um valor de D mais preciso. Para isso, é considerado além do alargamento devido ao tamanho de cristalito ($FWHM_D$) o alargamento do pico devido a micro-tensão induzida ($FWHM_\varepsilon$) no material, de maneira que:

$$FWHM_{Total} = FWHM_D + FWHM_\varepsilon \quad (Eq. 4.8)$$

Da Eq 4.2 temos que:

$$FWHM_D = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} \quad (Eq 4.9)$$

Similarmente, o alargamento do pico devido a micro-tensão é:

$$FWHM_\varepsilon = 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan\theta = 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (Eq. 4.10)$$

Substituindo a Eq 4.9 e a Eq 4.10 na Eq. 4.8, temos:

$$FWHM_{Total} = \frac{K\lambda}{D \cdot \cos\theta} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad \text{ou, ainda,}$$

$$FWHM_T \cdot \cos\theta = \frac{K \lambda}{D} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (Eq. 4.11)$$

A Eq. 4.11 representa uma equação de reta onde $\frac{K \lambda}{D}$ intercepta o eixo y, dessa maneira, é possível encontrar D a partir de um ajuste de reta. A Figura 4.12 mostra o ajuste Williamson-Hall para todos os filmes e o valor encontrado para o tamanho de cristalito D, considerando os efeitos de tensão no filme.

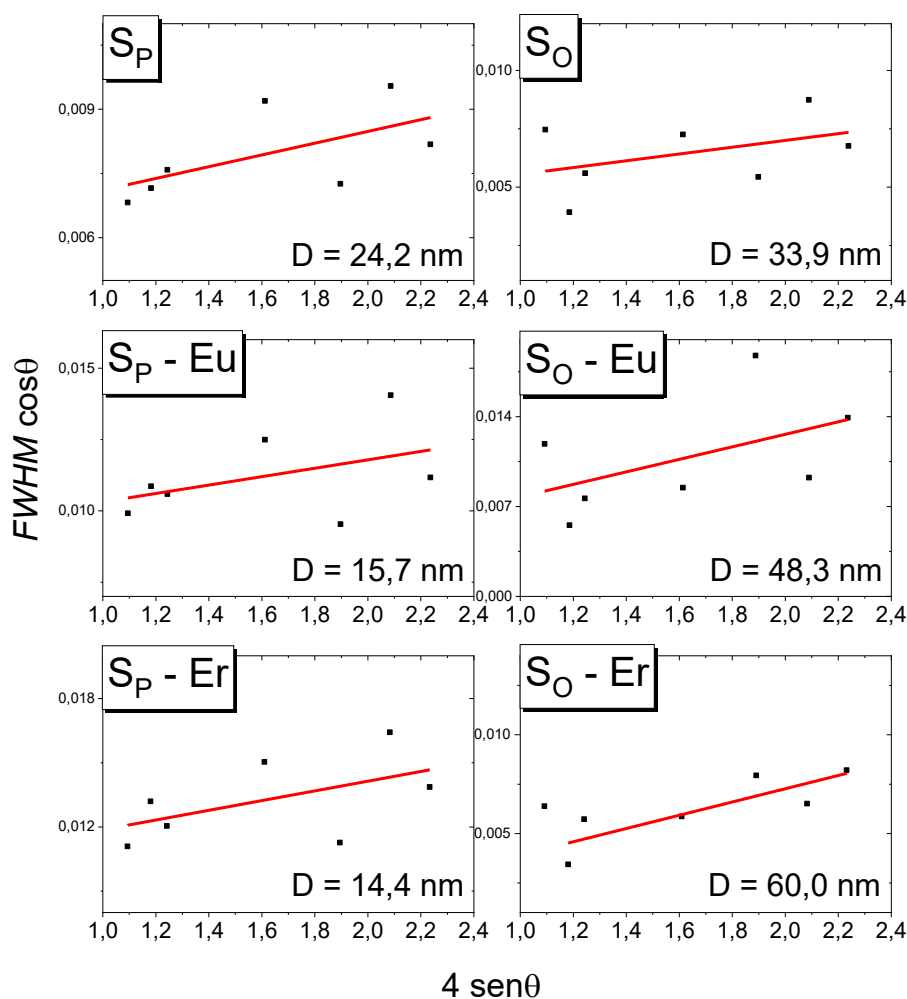


Figura 4.12: Williamson-Hall plot de todos os filmes de ZnO puros e dopados com Eu e Er, com os tamanhos de cristalito D respectivos.

Comparando os valores do tamanho de cristalito na Tabela 4.5 é notável que, pela equação de Scherrer, D é menor que aquele adquirido pelo método Williamson-Hall. Essa discrepância nos valores evidencia ainda mais a diferença de cristalinidade entre

os filmes do grupo S_P e do grupo S_O, mostrando que a deformação da rede no material sintetizado é significativa.

Tabela 4.5: Identificação do filme e comparação do tamanho de cristalito (D) obtido pelo método de Williamson-Hall (W-H) e pelo método de Scherrer.

| Filme | D (nm) método W-H | D (nm) método Scherrer |
|----------------------|----------------------|---------------------------|
| ZnO – S _P | 24,2 ± 1,5 | 19,4 ± 1,3 |
| ZnO - S _O | 33,9 ± 1,7 | 35,4 ± 1,8 |
| S _P - Er | 14,4 ± 1,2 | 10,5 ± 1,0 |
| S _O - Er | 60,0 ± 2,8 | 40,4 ± 2,4 |
| S _P - Eu | 15,7 ± 1,2 | 12,8 ± 1,1 |
| S _O - Eu | 48,3 ± 2,3 | 25,0 ± 1,6 |

4.4 – Transmissão óptica do ZnO e Absorção do TR

A Figura 4.13 exibe os gráficos da porcentagem da luz que é transmitida através do material para os filmes de ZnO (a) puros e dopados com (b) Er e (c) Eu. Conforme indicado pelas curvas de transmissão UV-Vis-NIR, é possível notar a maior porcentagem de transmissões ópticas dos filmes S_O, S_O-Er e S_O-Eu (gráficos em vermelho) na região do visível e NIR. Nessa região, no caso dos filmes de ZnO puro (S_O) e dopado com Eu (S_O-Eu), a transmissão é na média de 80% e, para o filme dopado com Er (S_O-Er), cai para ~ 50%. Essa queda provavelmente se deve a coloração mais amarelada dos filmes dopados com Er (Figura 4.1), resultado de defeitos adicionais na estrutura cristalina do ZnO, como vacâncias de oxigênio ou zinco, que podem aumentar a absorção óptica. Para os filmes S_P, S_P-Er e S_P-Eu (gráficos em preto) uma queda mais acentuada na transmissão já se dá no infravermelho e, de 700 nm até 400 nm fica entre 10% até 0%, respectivamente.

Na Figura 4.13 (a), aparece um pico (*) mostrando um aumento da absorbância nessa região, esse mesmo aumento já foi encontrado em estudos [116] para o ZnO utilizando o mesmo sistema, sendo relacionado aos defeitos da matriz. Durante a síntese do material, pode haver a criação de sítios com zinco intersticial (Zn_i), que criam níveis energéticos de menor energia que a banda de condução (BC). De maneira análoga, podem ocorrer vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}) e

oxigênio intersticial (O_i). Assim, podem ocorrer transições em energias menores que entre a BC e a banda de valência (BV). Conforme mostrado nas seções anteriores, os filmes do grupo S_P possuem uma estrutura mais desorganizada ou maior densidade de defeitos, o que facilita a criação de níveis de energia localizados adicionais dentro do *band gap*, ocasionando a diminuição dos valores na transmitância encontrados. Os valores associados à absorção $BV \rightarrow BC$ fornecem a energia de *gap* (E_g) [117] do ZnO, que foi calculada nesse trabalho usando o método do ponto de inflexão.

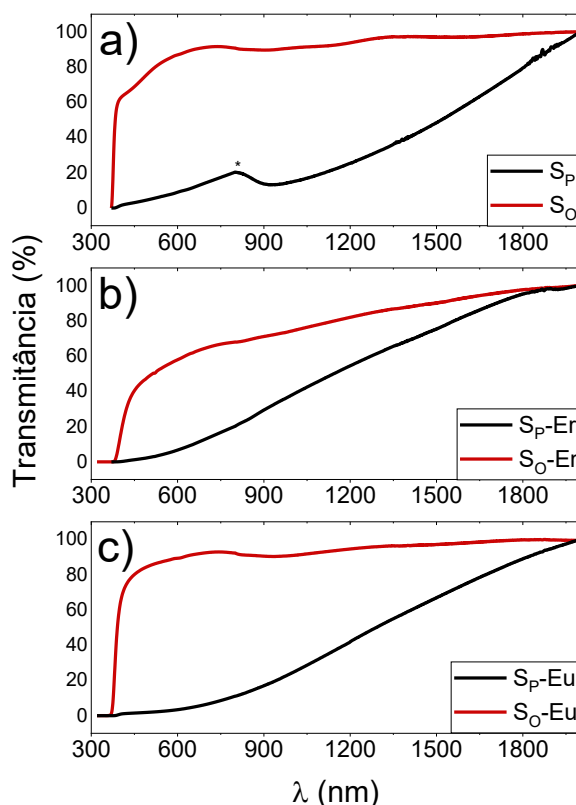


Figura 4.13: Transmissão óptica na região UV-Vis-NIR para os filmes de ZnO a) puros e dopados com b) Er e c) Eu.

O método do ponto de inflexão consiste em derivar o espectro da transmitância com relação ao comprimento de onda (λ) [118], como ilustrado na Figura 4.14 (a) para os filmes de ZnO puros. No ponto de inflexão, no qual a primeira derivada é máxima e a segunda é nula, é associada a energia do *gap* (E_g), que está relacionada à energia mínima necessária para que um fóton promova elétrons da banda de valência para a banda de condução – pares elétrons-buracos. O comprimento de onda associado a absorção de fótons é então transformado em energia através da relação:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Eq 4.13})$$

Onde $h \sim 4,13566 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ é a constante de Planck, $c = 299.792.458 \text{ m/s}$ é a velocidade da luz no vácuo, λ é o comprimento de onda (nm) associado ao ponto máximo da derivada da transmitância e E é a energia (eV).

A Figura 4.14 (b) exibe o valor do *gap* óptico para todos os filmes analisados. Os valores da $E_G \sim 3,25 \text{ eV}$ encontrados para os filmes S_O , são semelhantes aos valores relatados na literatura para filmes ZnO de alta qualidade crescidos por spray-pirólise [83,119,120]. Não é possível encontrar uma relação entre a inserção de dopantes na rede e mudanças na transmissão ou na E_G dos materiais, possivelmente dada a baixa concentração da dopagem.

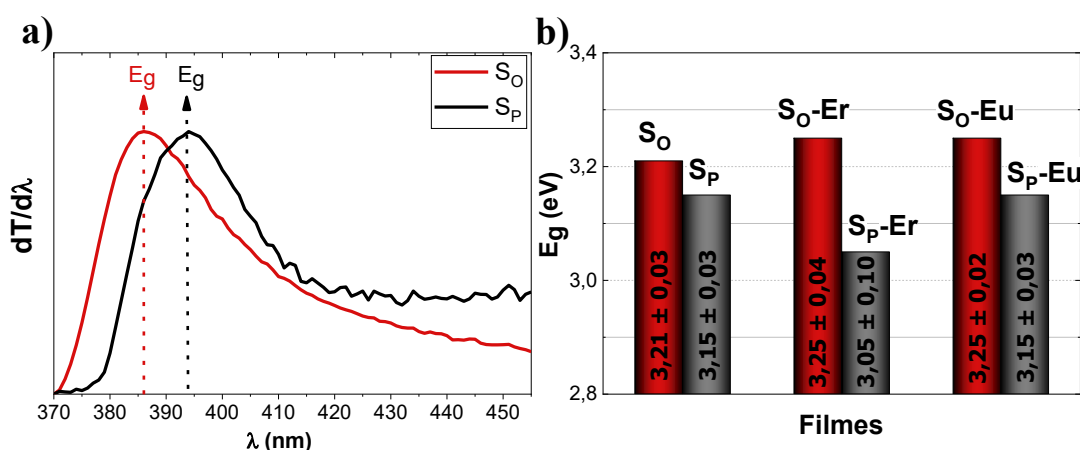


Figura 4.14: a) Curvas $dT/d\lambda$ em função do comprimento de onda para os filmes de ZnO puros e b) Energia (eV) do *gap* óptico de todos os filmes obtidos pelo método do ponto de inflexão.

Como esperado, os filmes do grupo S_P apresentaram desvio para menores energias ($\sim 2\%$ para o ZnO puro, 3% para o dopado com Er e 6% para a dopado com Eu) devido a maior presença de defeitos nesses materiais. Além disso, geralmente, materiais tensionados possuem alteração na E_G , que se desloca para maiores valores no caso de compressão, como nos filmes do grupo S_O .

O estudo das possíveis absorções ópticas dos dopantes foi feito a partir dos dados do coeficiente de absorção óptico (α), segundo a Eq. 3.3. Os gráficos para os filmes S_O -Er e S_P -Er são mostrados na Figura 4.15 (a), sendo o *inset* um aumento na região

onde ocorre a absorção mais intensa do Er^{3+} , em $\lambda = 522,1$ nm.

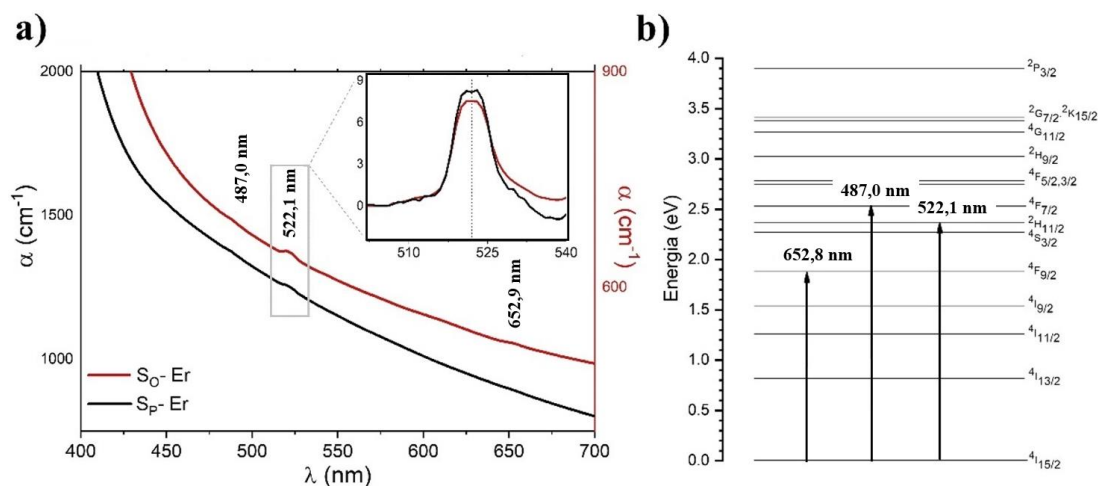


Figura 4.15: a) Gráficos do coeficiente de absorção óptica (α) em função do comprimento de onda para os filmes $\text{S}_0\text{-Er}$ (vermelho) e $\text{S}_p\text{-Er}$ (preto) e b) representação dos níveis de energia do Er^{3+} identificando as respectivas absorções. O gráfico *inset* é um aumento no pico em 522,1 nm, e representa a transição $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$.

A Figura 4.15 (b) exibe o diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} , em que cada uma das absorções encontradas em $\lambda = 487,0$ nm ($\sim 2,6$ eV), 522,1 nm ($\sim 2,4$ eV) e 652,9 nm ($\sim 1,9$ eV) é identificado como as transições $I_{15/2} \rightarrow F_{7/2}$, $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ e $I_{15/2} \rightarrow F_{9/2}$, respectivamente. A transição correspondente ao nível fundamental $I_{15/2}$ e o nível $H_{11/2}$ é conhecida por ser sensível a pequenas mudanças de ambiente em torno dos íons Er^{3+} [121]. Isso ocorre dado que essa transição é puramente de dipolo elétrico, assim, mudanças no campo cristalino afetam diretamente a probabilidade e a energia dessas transições eletrônicas. Por exemplo, em um estudo com matriz vítrea, a absorção $I_{15/2} \rightarrow H_{11/2}$ (em $\lambda = 521,0$ nm) também mostrou ser uma das mais eficientes [122], no qual foi justificado que as pequenas divergências entre os valores de absorção se deve principalmente às diferentes composições da matriz, que mudam o ambiente químico em torno desses íons. Não foi possível encontrar absorções referentes ao íon Eu^{3+} dentro do limite de detecção do equipamento usado.

4.5 – Emissões Ópticas

A Figura 4.16 (a) mostra os espectros de PL relacionados à banda de defeitos dos filmes de ZnO puros (S_P e S_O) quando excitados com $\lambda = 488$ nm (linhas) e $\lambda = 532$ nm (quadrados) à temperatura ambiente. Quando comparadas as intensidades relativas das bandas, fica evidente que o filme S_P possui uma emissão óptica mais intensa (defeitos) que o filme S_O , tanto para a excitação no azul quanto no verde. Esse resultado corrobora o que foi visto na espectroscopia UV-Vis, dado que nesses materiais existem mais níveis de energia associados a defeitos dentro do *gap*, que capturam os portadores excitados e contribuem para uma maior emissão da PL.

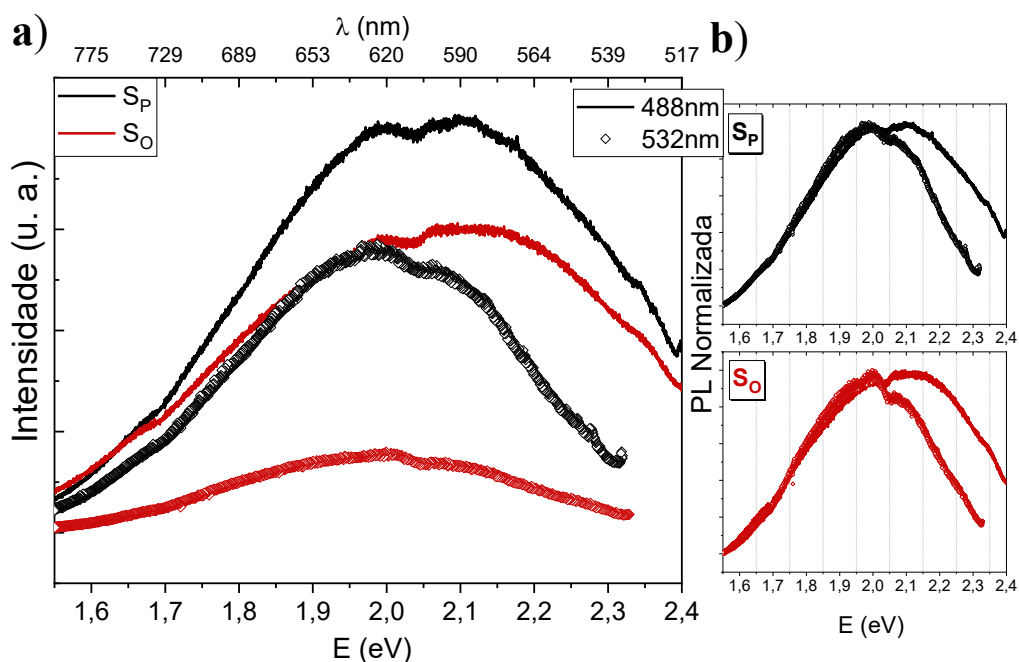


Figura 4.16: a) Espectros PL dos filmes de ZnO puros (S_P e S_O) exibindo a emissão da banda de defeitos da matriz para as excitações $\lambda = 488$ nm (linha) no azul e $\lambda = 532$ nm (quadrados) no verde. b) PL normalizada para melhor visualização do perfil dos espectros para cada filme.

As largas bandas de emissão reportadas são uma soma de contribuições de diferentes transições relacionadas a níveis de defeitos, e cada uma dessas contribuições podem levar a diferenças nos perfis de luminescência, com efeito dominante dependendo do método de preparação [62,117,123,124]. Para ambos os filmes S_P e S_O , os perfis são aproximadamente parecidos, nos quais a PL tem uma queda em $\sim 2,04$

eV (607,7 nm). As emissões em 1,5 eV até ~2,1 eV estão na região do infravermelho próximo até o laranja, enquanto as demais emissões, de 2,1eV até ~ 2,4eV, são relacionadas a região do amarelo até o verde do espectro visível.

A Figura 4.16 (b) mostra a PL normalizada para as duas excitações nas amostras S_P e S_O . No caso do laser azul ($E = 2,54$ eV), a energia de excitação não é suficiente para promover os elétrons da BV a BC. Em [125], é mostrado que o tratamento térmico em 700°C diminui a eficiência da PL do ZnO na região do visível quando utilizada mesma energia de excitação. Essa diminuição foi atribuída à redução do excesso de zinco devido ao tratamento em atmosfera rica em oxigênio, que por sua vez, diminui a densidade de doadores relacionados a Zn_i . Dessa maneira, o mais provável é que a excitação no azul deve começar com elétrons de níveis doadores rasos, principalmente devido a íons de zinco intersticiais (Zn_i) [125,126]. Para materiais com alta concentração de defeitos carregados, formam-se campos elétricos locais que afetam os elétrons ao redor dos doadores rasos, reduzindo a probabilidade de ionização desses níveis e justificando a necessidade de excitação adicional para ativar a luminescência ou outras propriedades ópticas.

A contribuição de cada defeito pontual na emissão geral da banda de defeitos do ZnO ainda é controversa, porém, as emissões no verde, em ~ 2,3 - 2,4 eV (vistas quando usada fonte de excitação azul), são frequentemente relacionadas a vacâncias de zinco (V_{Zn}) que agem como níveis aceitadores [62,125,127]. Emissões na região amarela, em ~ 2,1 - 2,2 eV, já foram relacionadas a vacância de oxigênio (V_o) [128,129] e, as emissões na região do laranja – vermelho, em ~ 1,7 - 2,1 eV, ao contrário, são mais reportadas como sendo causadas por excesso de oxigênio, que cria níveis relacionados a presença de oxigênio em sítios intersticiais (O_i) [125,130–132].

Uma representação do diagrama de energias do ZnO com os níveis criados pelos defeitos mencionados acima é mostrado na Figura 4.17, com algumas das possíveis transições quando (a) $\lambda = 488$ nm (2,54 eV) e (b) $\lambda = 532$ nm (2,33 eV). Em (a), após os elétrons serem promovidos de níveis doadores Zn_i para a BC, relaxam para níveis de V_{Zn} , V_o e O_i . Em (b), é provável que a energia de excitação esteja promovendo portadores que estão armadilhados em níveis de defeitos, como de V_o para Zn_i . Em seguida, os elétrons podem relaxar para níveis de V_o e O_i , resultando nos espectros observados na Figura 4.16.

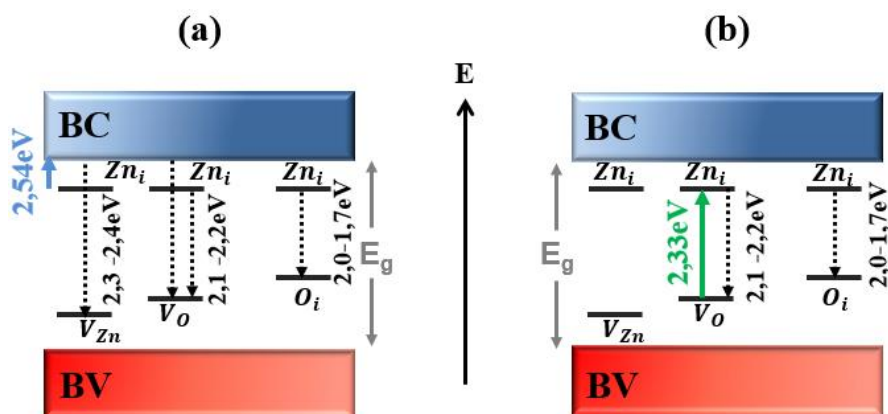


Figura 4.17: Representação do diagrama de energias com algumas das possíveis transições de energia que podem ocorrer dado a fonte de excitação com a) $\lambda = 488$ nm (2,54 eV) e b) $\lambda = 532$ nm (2,33 eV). São mostradas as bandas de valência (BV) e condução (BC), além dos níveis de energia devido aos defeitos no material, como zinco intersticial (Zn_i), vacância de zinco (V_{Zn}), vacância de oxigênio (V_O) e oxigênio intersticial (O_i). (FONTE: Elaborado pela autora, representação fora de escala).

Com relação as amostras de ZnO dopadas com Er (S_P-Er e S_O-Er) e Eu (S_P-Eu e S_O-Eu), os espectros de PL correspondentes tiveram melhor resposta óptica dos dopantes quando estes foram excitados com as linhas ressonantes no azul ($\lambda = 488$ nm) e no verde ($\lambda = 532$ nm), respectivamente. Assim, a Figura 4.18 (a) exibe os dados para os filmes ZnO:Er com a PL normalizada em função da energia (eV) com excitação em $\lambda = 488$ nm. Os espectros PL da Figura 4.18 (b) comparam a intensidade de emissão relativa de cada amostra, assim como o diagrama dos níveis de energia do Er³⁺, ilustrando a absorção e emissões ópticas correspondentes.

A larga banda de PL relacionada às emissões de defeitos da matriz somadas às emissões ópticas características do Er³⁺ podem ser identificadas no filme S_P-Er. As emissões desse dopante aparecem em $\sim 2,35$ eV (528 nm), $\sim 2,27$ eV (546 nm) e $\sim 1,87$ eV (663 nm), correspondentes as transições entre os níveis de energia $H_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$, $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ e $F_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$, respectivamente [21,25,27]. Como mostram as medidas, não foi possível detectar emissões ópticas relacionadas ao Er³⁺ no filme S_O-Er além da PL da matriz, que contém somente a banda larga entre 1,5 eV e 2,5 eV devido a emissão da banda de defeitos do ZnO.

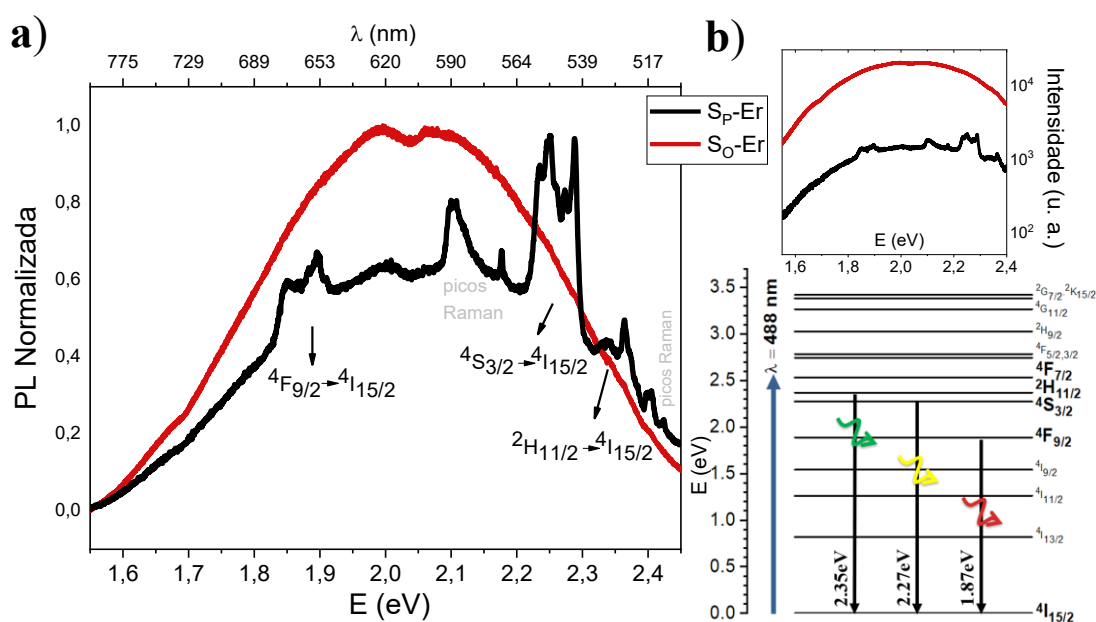


Figura 4.18: a) Espectros de PL normalizados dos filmes de ZnO dopados com Er (S_p-Er e S_o-Er) com excitação em $\lambda = 488$ nm. As transições acontecem entre os níveis $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ e o nível $^4I_{15/2}$. b) Intensidade de PL dos filmes e diagrama de energia do Er³⁺ com as emissões ópticas correspondentes.

Na Figura 4.18 (a), para a amostra S_p-Er, ainda é possível verificar a presença de várias emissões resolvidas, compondo principalmente a emissão $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$. Essas emissões mais finas são atribuídas ao efeito do campo cristalino da matriz, que quebra os níveis eletrônicos em níveis Stark [18], como mostrado na imagem *inset* da Figura 4.19, na qual exibe a PL do filme S_p-Er sem o fundo da banda da matriz. Como as transições intra-4f do íon Er³⁺ isolado são conhecidas como proibidas, a adição de impurezas pode reduzir a simetria no entorno dos íons, causando uma distorção local que favorece as transições intra-4f. A presença de emissões Stark também já foi reportada como um indicador sensível da simetria em torno dos íons Er³⁺ na matriz hospedeira, onde quanto mais níveis, menor a simetria [133]. Dessa maneira, a ausência das emissões PL do Er³⁺ no filme S_o-Er pode estar relacionada ao fato de que nesse material, o tamanho de cristalito (~ 60 nm, o maior encontrado em todos os materiais crescidos) e a alta texturização aumentem as chances dos íons se encontrem em sítios de maior simetria. Adicionalmente, os poucos íons situados em regiões de desordem ainda podem ter a emissão encoberta pela PL da matriz, que compete com o sinal do dopante em desigualdade.

Na Figura 4.19 estão marcados picos (*) que se devem ao sinal Raman do ZnO

em outras ordens. Como destacado pelo retângulo em cinza, essa amostra apresentou durante a medida de PL um sinal Raman intenso, no qual a conversão para número de onda foi feita usando a Eq. 4.14:

$$k = 1/\lambda \quad (\text{Eq. 4.14})$$

Considerando que no espalhamento Raman temos que subtrair λ medido de λ_{exc} (488 nm) e, usando o fator de conversão $[nm^{-1}] = 10^7 [cm^{-1}]$, temos que os picos em 2,47 eV (502,1 nm) e 2,49 eV (498,7 nm) são os sinais Raman de primeira ordem característicos do ZnO, em $\sim 425,9 \text{ cm}^{-1}$ (E_2 (high)) e em $\sim 575,9 \text{ cm}^{-1}$ (A_1 (LO)) [134].

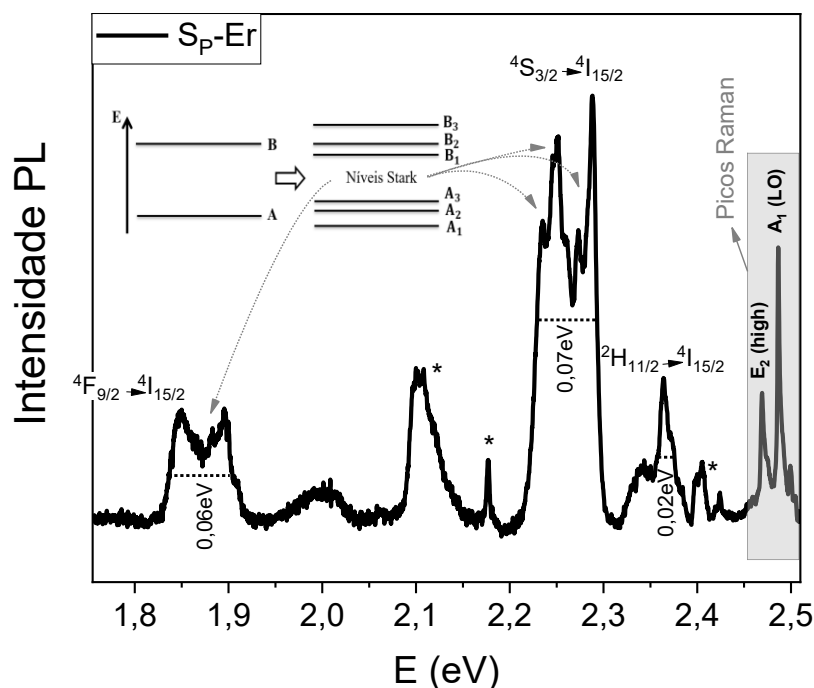


Figura 4.19: Intensidade de PL em função da energia (eV) para a amostra $S_P\text{-Er}$ com sinal da matriz ZnO removido. No gráfico é destacado as emissões ópticas com a identificação das transições do Er^{3+} e a largura meia-altura dos picos correspondentes, além dos picos Raman do ZnO e os picos devidos a outras ordens (*).

A Figura 4.20 (a) mostra os espectros de PL normalizados em função da energia (eV) para os filmes de ZnO:Eu com excitação em $\lambda = 532 \text{ nm}$. Os espectros de PL da Figura 4.20 (b) comparam a intensidade de emissão relativa de cada amostra, assim

como um diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} , ilustrando a absorção e emissões ópticas.

As emissões relacionadas ao Eu^{3+} , diferente do Er^{3+} , aparecem tanto no filme S_P -Eu quanto no filme S_O -Eu, dominando a medida de PL em comparação com a matriz ZnO quando excitado com uma linha do laser ressonante. As emissões do Eu^{3+} aparecem em $\sim 2,14$ eV (580 nm), $\sim 2,10$ eV (590 nm), $\sim 2,01$ eV (617 nm), $\sim 1,90$ eV (653 nm) e $\sim 1,77$ eV (700 nm), relacionadas as transições entre os níveis de energia $D_0 \rightarrow F_0$, $D_0 \rightarrow F_1$, $D_0 \rightarrow F_2$, $D_0 \rightarrow F_3$ e $D_0 \rightarrow F_4$, respectivamente [20,23,28].

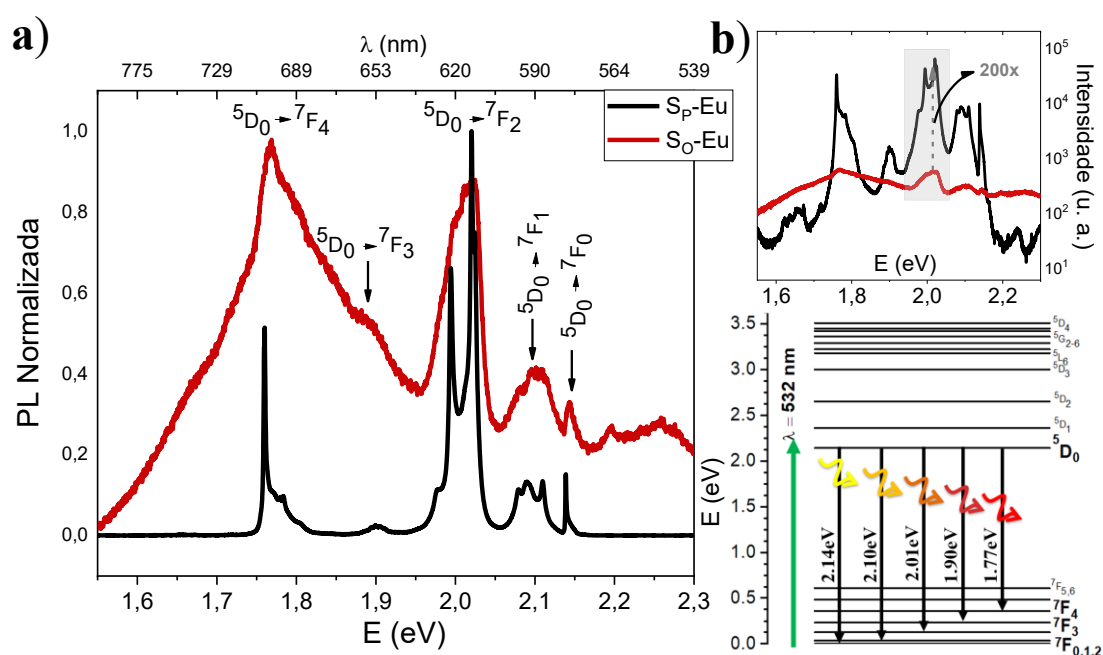


Figura 4.20: a) Espectros PL normalizados dos filmes de ZnO dopados com Eu (S_P -Eu e S_O -Eu) com excitação em $\lambda = 532$ nm. As transições acontecem entre o nível $^5\text{D}_0$ e os níveis $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$. b) Intensidade de PL dos filmes, destacando um aumento de 200x no caso do filme S_P -Eu e diagrama de energia do Eu^{3+} com as emissões ópticas correspondentes.

Diferente da transição D_0 para o nível F_1 , de natureza dipolo magnética (DM), as transições para os níveis F_4 e F_2 são de dipolo elétrico (DE), e as transições para F_0 e F_3 são proibidas tanto por DE quanto por DM [20,135]. Nesse último caso, a presença de emissões relacionadas a essas transições são atribuídas ao efeito de mistura de J induzido pelo campo cristalino [136]. A emissão óptica correspondente à transição $D_0 \rightarrow F_2$ também é considerada hipersensível, sendo assim, o ambiente da matriz em torno do íon Eu^{3+} pode influenciar significativamente a intensidade da PL [137].

Conseqüentemente, os picos desse tipo de emissão tendem a ser relativamente mais intensos em comparação aos demais e mais sensíveis às variações da matriz. De acordo com a teoria de Judd-Ofelt, a intensidade dessa emissão é a mais forte quando os íons Eu^{3+} estão localizados em um local de baixa simetria sem centro de inversão [67,139].

Os picos PL correspondentes às transições $D_0 \rightarrow F_3$ e F_4 aparecem combinados a uma banda larga na região entre 1,55 eV – 1,95 eV para a amostra $\text{S}_0\text{-Eu}$, dificultando a quantificação dos dados para essas emissões. Para investigar melhor a origem dessa banda, também foram feitos espectros PL nesse filme com excitações no azul ($\lambda = 488$ nm) e vermelho ($\lambda = 633$ nm), linhas que não são ressonantes com o íon Eu^{3+} . Como pode ser visto na Figura 4.21, ambas excitações também apresentaram a banda na mesma região, indicando que essas emissões são devidas aos defeitos da matriz ZnO, que diferente do dopante, consegue absorver essas radiações e emitir no padrão exibido.

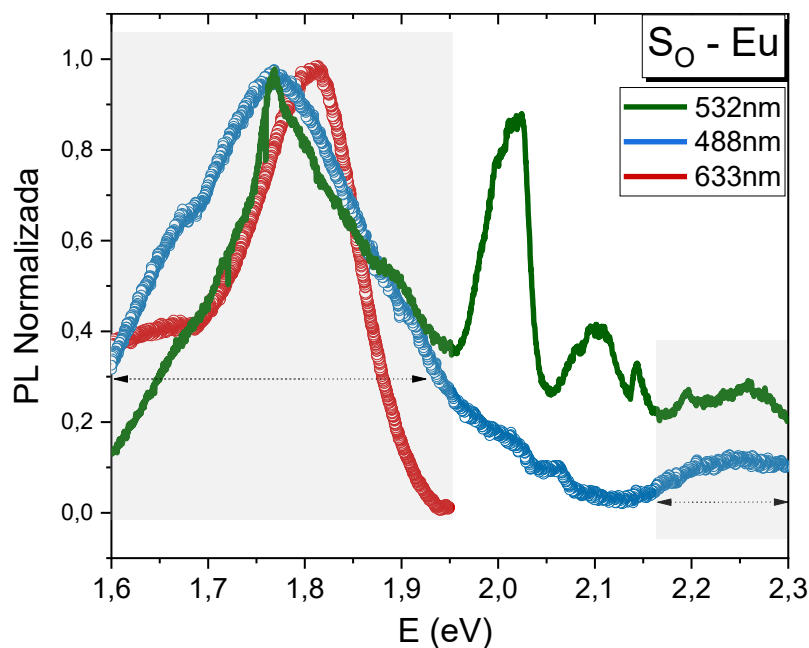


Figura 4.21: PL normalizada em função da energia (eV) do filme $\text{S}_0\text{-Eu}$ excitado com $\lambda = 532$ nm (espectro verde), $\lambda = 488$ nm (espectro azul) e $\lambda = 633$ nm (espectro vermelho). As regiões destacadas mostram bandas de energia com padrão similar em todos os casos, indicando a emissão da banda de defeitos da matriz ZnO.

A Figura 4.22 mostra os espectros de PL com intensidade normalizada e separados nas regiões a) 2,13 – 2,16 eV, b) 2,06 - 2,13 eV, c) 1,96 – 2,06 eV e d) 1,70 – 1,95 eV,

nas quais o perfil de emissão dos picos, com as componentes devido a ação do campo cristalino, ficam bem visíveis. Mesmo que as transições para F_0 (a) e F_3 (d) sejam fortemente proibidas, a aparição dessas emissões bem resolvidas na amostra S_P -Eu mostra que o íon Eu^{3+} está localizado em regiões com baixa ou nenhuma simetria. No mesmo filme, a emissão relacionada ao nível F_1 possui três subníveis (b), o que é atribuído a ação de um campo cristalino intenso no material [136]. No caso da transição para F_2 (c), também já foram reportados quebra desse nível em 3 subníveis, devido ao efeito Stark [23,139].

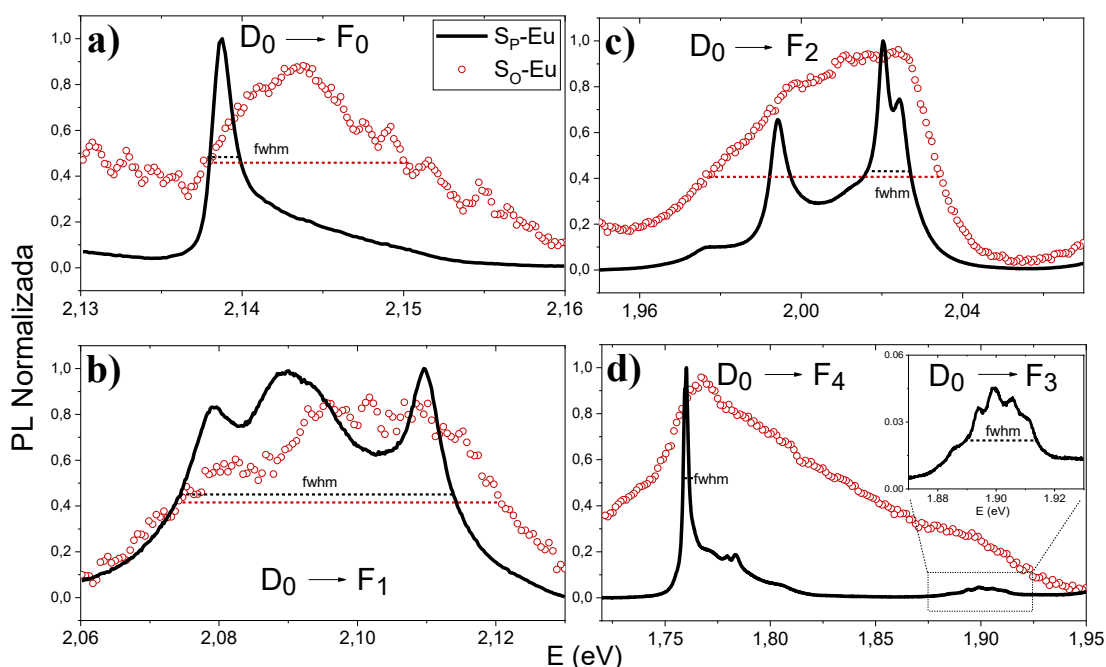


Figura 4.22: Medidas PL dos filmes S_P -Eu e S_O -Eu para as emissões entre o nível 5D_0 e os níveis a) 7F_0 , b) 7F_1 , c) 7F_2 , d) 7F_3 e 7F_4 destacando a diferença na largura (FWHM) entre os picos.

A Tabela 4.6 apresenta os valores da largura à meia-altura (FWHM) e a intensidade relativa associada aos picos de PL observados. Essa tabela permite visualizar claramente a significativa diferença entre a intensidade dos picos, evidenciando um aumento notável na intensidade, da ordem de 200 vezes, na emissão óptica $D_0 \rightarrow F_2$ para o filme S_P -Eu em comparação com o S_O -Eu.

Tabela 4.6: Largura meia altura (FWHM) dos picos (eV) e Intensidade relativa da PL para as emissões do Eu^{3+} correspondentes as transições eletrônicas entre o nível 5D_0 e os níveis 7F_0 , 7F_1 e 7F_2 .

| Transição | FWHM (meV) $\pm 0,5$ meV | | Intensidade relativa |
|-----------------------|--------------------------|------------|---------------------------|
| | $S_P - Eu$ | $S_O - Eu$ | (I_{S_P-Eu}/I_{S_O-Eu}) |
| $D_0 \rightarrow F_0$ | 1,8 | 12,0 | 124,2 |
| $D_0 \rightarrow F_1$ | 39,9 | 49,9 | 74,2 |
| $D_0 \rightarrow F_2$ | 9,0 | 51,8 | 180,1 |
| $D_0 \rightarrow F_3$ | 29,1 | - | - |
| $D_0 \rightarrow F_4$ | 3,0 | - | - |

A mudança nas emissões ópticas do Eu^{3+} e do Er^{3+} pode ser explicada através da mudança estrutural que esses íons encontram na rede ZnO para os diferentes grupos S_P e S_O : as emissões dos TRs³⁺ dependem da simetria que esses íons encontram na estrutura, e os sítios de baixa simetria implicam em uma maior emissão PL [18,22,140–143]. Quando um íon TR está em um ambiente cristalino com simetria específica, como um cristal simétrico, os campos elétricos ao redor do íon exibem determinada simetria. No entanto, se esse íon estiver localizado em um sítio assimétrico na estrutura cristalina, a simetria do campo elétrico local é quebrada/distorcida. Essa quebra pode levar a uma mistura de estados eletrônicos dentro do íon TR (seção 2.2.2), resultando em transições eletrônicas permitidas que não ocorreriam em um ambiente mais ordenado. Consequentemente, a luminescência associada a essas transições permitidas pode ser intensificada.

Uma das maneiras mais usadas para diminuir a simetria local em torno dos íons TRs é através da adição de outros íons ou moléculas na rede. Por exemplo, no caso do Er^{3+} , já foram reportados trabalhos que a co-dopagem com Li^+ em matriz de ZnO [18,22,141], assim como Yb^{+3} e nanopartículas de TiO_2 na matriz PbO-GeO_2 [142], ajudaram a aumentar consideravelmente a PL do TR. Para o Eu^{3+} , também houve um aumento na PL por efeitos semelhantes quando inserido em $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ com nanopartículas de prata [143], e em matriz PbO-GeO_2 com nanopartículas de TiO_2 [144].

No caso desse trabalho, as condições usadas na síntese para os filmes S_O e S_P reduziram o tamanho de cristalito de ~ 60 nm para ~ 16 nm, no caso dos filmes

dopados com érbio, e de ~ 48 nm para ~ 16 nm, para a dopagem com európio. A redução dos domínios cristalinos para um certo volume ou área, conseqüentemente, leva ao aumento das regiões que os contornam, que são amorfas. A Figura 4.23 mostra uma representação dos possíveis sítios que o dopante pode ocupar dado um material a) com maior tamanho de cristalito (filmes S_O) e b) com menor tamanho de cristalito (filmes S_P). Como pode ser visto, considerando uma mesma área, a região em volta dos cristalitos (átomos em cinza, desordenados) possui proporção maior na imagem (b) do que o da imagem (a). Dessa maneira, ao distribuir os dopantes igualmente nas duas imagens, estes possuem maior chance de cair em regiões sem simetria na imagem (b) do que na imagem (a). Os círculos em vermelho nas duas imagens destacam os dopantes que ficaram localizados nas regiões amorfas (cinza), em quantidade maior na imagem (b). Como descrito na seção 3.1.3, em ambos os materiais (grupo S_P e S_O), a quantidade de precursores utilizada para o ZnO e a porcentagem de dopagem dos TRs foram iguais, assim, uma mesma quantidade de material foi depositada. O fato do material (b) possuir maiores áreas de contorno também pode ser visualizado na Figura 4.11, na qual o alargamento nos picos de difração da DRX ocorre justamente pela maior presença de regiões de maior desordem.

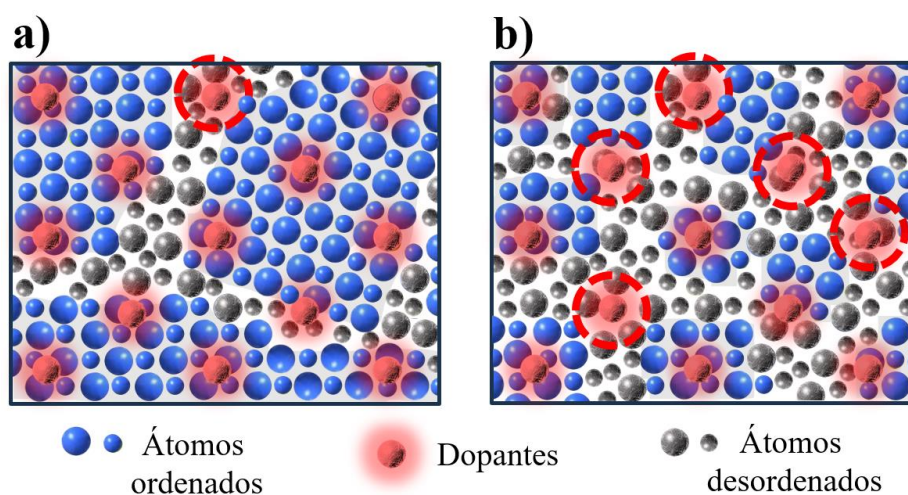


Figura 4.23: Representação de um material com tamanhos de cristalitos a) maiores e b) menores. Na imagem b), os contornos dos domínios cristalinos (regiões sem simetria, em cinza), são maiores comparadas aos da imagem a) quando considerado uma mesma área. Assim, os íons dopantes (em vermelho), tem maiores chances de ficarem localizados nessas regiões. (FONTE: Elaborado pela autora).

Assim, é sugerido no presente estudo, que o grande aumento na intensidade da PL do Eu^{3+} no filme S_P -Eu e, o fato da presença das emissões ópticas do Er^{3+} somente no filme S_P -Er, devem-se principalmente à maior probabilidade desses íons estarem localizados nas regiões sem simetria, que compõe uma porção muito maior do material quando comparados aos da amostra correspondente do grupo S_O .

Em filmes de ZnO crescidos por spray-pirólise, foi relacionado que um maior tempo de crescimento leva ao aumento da qualidade cristalina, aumentando tanto o tamanho de cristalito quanto a texturização na direção (002) [84]. Esse resultado concorda com o que foi encontrado nos dois grupos de materiais (S_P e S_O) analisados, onde os filmes do grupo S_O , que levaram mais tempo de crescimento (vide Tabela 3.1), são mais cristalinos e estão orientados. Porém, além disso, é proposto que a causa principal para a diferença cristalina e morfológica dos filmes crescidos se origine na concentração usada (molaridade) da solução precursora, que é duas ordens de grandeza maior para os filmes do grupo S_P . Neste caso, as soluções precursoras com maior quantidade de soluto por solvente minimizam o espaço para o rearranjo dos átomos, gerando mais defeitos e desordem estrutural. Assim, existe uma menor probabilidade dos íons de Zn^{+2} encontrarem um mínimo de energia ao ligar-se a íons de O^{-2} antes que o processo de cristalização se encerre, gerando um posicionamento dos átomos na rede de maneira mais caótica. No caso dos filmes crescidos com a solução de menor molaridade, o material tem mais tempo/espaço para favorecer uma ordem cristalina com maior alcance quando comparado com o caso anterior.

Com base nas discussões experimentais acima, os filmes S_O puro e dopados reuniram condições de parâmetros de síntese favoráveis ao crescimento de materiais mais transparentes e cristalinos. Essas características somadas a orientação cristalina o eixo-c (002), potencializam esses materiais para aplicações que exigem alta ordenação, excelente transparência óptica e propriedades piezoelétricas [9]. Por outro lado, a maior quantidade de regiões de menor simetria dos filmes S_P , privilegiam a emissão óptica dos dopantes. Esse resultado é promissor em aplicações que requerem confinamento óptico e baixa ordenação.

5 EFEITOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO HIDROSTÁTICA NOS FILMES

No capítulo anterior, foi realizado uma pesquisa geral com relação às propriedades estruturais e ópticas dos filmes crescidos. Já nesse capítulo, a discussão é focada na resposta fotoluminescente dos dopantes a partir de duas abordagens, variando a temperatura (T), e variando a pressão externa (P). Além disso, o estudo será concentrado, principalmente, no filme de ZnO dopado com Eu do grupo S_P , por ser considerado o material mais promissor opticamente de acordo com a pesquisa apresentada anteriormente.

Para as medidas de PL em função da temperatura ($25\text{ K} \leq T \leq 265\text{ K}$), foi usado o mesmo *setup* experimental da seção 4.5, com a adição de um sistema criostato da marca Janis (*modelo CCS-350S*), que também dispõe de um compressor do tipo HELIX 8200 (operando com um ciclo fechado de Hélio) e uma bomba de vácuo turbo molecular para obter uma atmosfera de baixa pressão, da ordem de 1×10^{-6} milibar. Esse sistema foi usado para medir o sinal dos filmes com excitações em $\lambda = 532\text{ nm}$. Para a amostra dopada com Eu, foram feitas medidas em função da temperatura ($65\text{ K} \leq T \leq 265\text{ K}$) usando também excitação no UV com outro sistema experimental. Nesse caso, o *setup* contou com um laser de He-Cd da marca Kimmon Koha ($\lambda = 325\text{ nm}$), espectrômetro da marca Andor (*modelo Shamrock 500i*) e um sistema criostato da marca Oxford *instruments* acoplado a um *dewar* com N_2 líquido, assim como uma bomba de vácuo turbo molecular. Essas medidas foram feitas no DF-UFSCar, no laboratório do Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx).

As medidas de DRX e PL em função da pressão ($0,5\text{ GPa} \leq P \leq 13,5\text{ GPa}$) foram feitas simultaneamente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando a linha de luz EMA (*Extreme condition Methods of Analysis*), em Campinas-SP. Como descrito na seção 3.2.2, diamantes (*culets* de $\sim 350\text{ }\mu\text{m}$) transparentes a radiação-X usada, são fixados em uma DAC (câmara de vedação de aço inoxidável) e o processo de carregamento é feito de maneira manual² utilizando um microscópio óptico e

² A montagem e carregamento da DAC foi feita pelos profissionais do LCTE (Laboratório de Condições Termodinâmicas Extremas), no LNLS.

pequenas agulhas ou espinhos (com pontas micrométricas). A amostra S_P -Eu, que previamente foi raspada do substrato de vidro, teve as partículas de pó resultantes transferidas a DAC, juntamente com uma microesfera de rubi e o gás neônio (Ne), usado como meio de transmissão de pressão. O feixe de raios-X ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) com $\lambda = 0,4859 \text{ \AA}$ (25,5 keV), foi focado na posição da amostra através de um espelho e o sinal coletado pelo detector da marca Rayonix (*modelo SX165*). Para as medidas de PL, utilizou-se o laser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$) que é ressonante com o Eu^{3+} , com *spot* de $5 \mu\text{m}$, e o espectrômetro da marca Princeton (*modelo HRS300*) acoplado a um detector CCD.

5.1 – Luminescência sob variações de Temperatura

O fenômeno de fotoluminescência pode apresentar grande dependência com a temperatura dependendo do material ou dopante analisado. Essa seção apresenta o estudo dos filmes S_P , S_P -Er e S_P -Eu, que apresentaram melhor resposta PL dos íons dopantes para esse grupo de amostras.

5.1.1 Dopagem com Er^{3+}

A Figura 5.1 mostra os espectros PL em cada temperatura (T), onde $25 \text{ K} \leq T \leq 265 \text{ K}$ medido a cada 20 K, para o filme a) dopado com Er^{3+} e b) o filme de ZnO puro, com excitação em $\lambda = 532 \text{ nm}$. Em a) é possível ver um pequeno pico (marcado pelas setas, em $\sim 2,25 \text{ eV}$) em todos os espectros, correspondente à transição $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$ do Er^{3+} [25,27].

Temos que para ambos os materiais, o perfil da PL é semelhante, com uma banda larga centrada em $\sim 2,0 \text{ eV}$ (620 nm) devido a emissão da banda de defeitos do ZnO. No geral, a intensidade dessas emissões diminui com o aumento da temperatura, fenômeno bem conhecido devido ao aumento da energia térmica da rede cristalina. Quando essa energia térmica aumenta, os átomos da rede vibram com maior intensidade, resultando na dissipação da energia absorvida na forma de fônons. Por outro lado, também pode existir um alargamento dos picos devido ao aumento do número de emissões com a temperatura, dado que os elétrons podem ser excitados para outros níveis dentro da banda de defeitos.

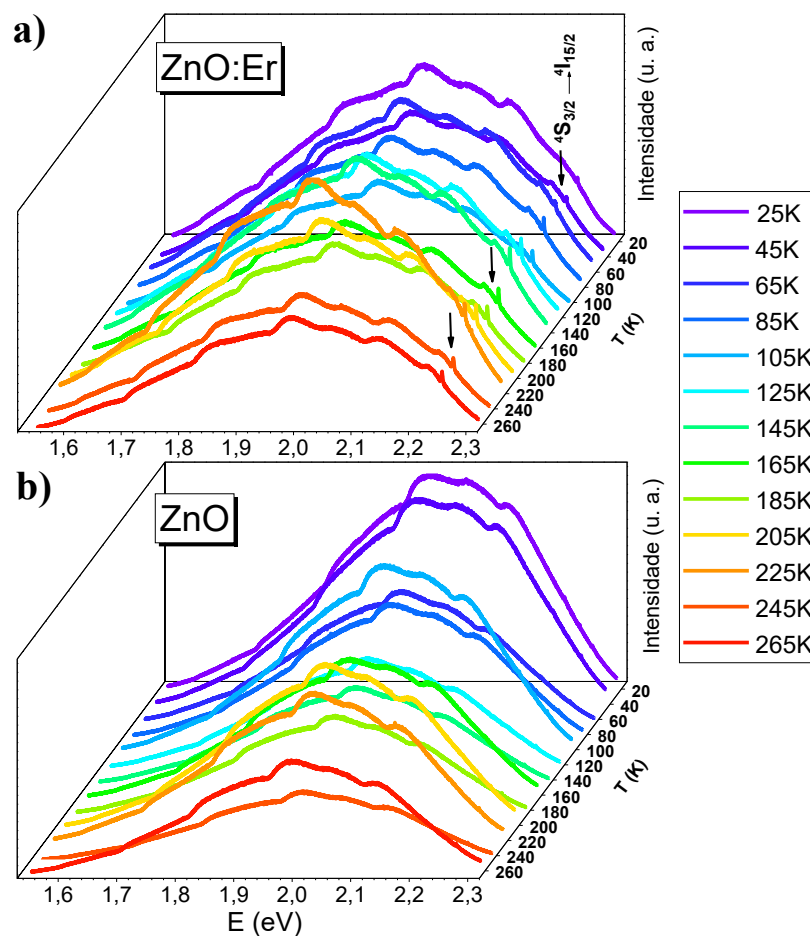


Figura 5.1: Espectros PL em função da energia (E) para todas as temperaturas (T) analisadas ($25 \text{ K} \leq T \leq 265 \text{ K}$), para os filmes a) dopado com érbio ($S_{\text{P}}\text{-Er}$) e b) ZnO puro (S_{P}). As setas em a) indicam a emissão óptica do Er^{3+} devido a transição $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$.

A Figura 5.2 exhibe a PL normalizada dos filmes para (a) $T = 25 \text{ K}$ e (b) $T = 265 \text{ K}$, nos quais pode ser mais bem observado que o perfil de emissões da banda de defeitos do ZnO é semelhante tanto no filme puro quanto no dopado com érbio. A largura da banda para o filme de ZnO aumentou de $385,0 \text{ meV}$ (25 K) para $391,1 \text{ meV}$ (265 K) e, para o filme dopado, o aumento foi de $437,8 \text{ meV}$ (25 K) para $451,5 \text{ meV}$ (265 K).

Com a investigação dos filmes em menores temperaturas é possível identificar cinco picos que compõe a banda, assim, foram feitos ajustes nos espectros, como mostrado na Figura 5.2 (c) para o ZnO, em 25 K . Os picos 1, 2, 3 e 4 centrados em $1,78 \text{ eV}$ [132], $1,89 \text{ eV}$ [125,131], $1,98 \text{ eV}$ e $2,07 \text{ eV}$ [125,130], respectivamente, são

atribuídas a transições envolvendo estados aceitadores de oxigênio intersticial O_i . As emissões relatadas aumentaram significativamente seu sinal PL quando o ZnO nesses trabalhos foi submetido a tratamento térmico em uma atmosfera rica em oxigênio, o que favorece o excesso desse elemento. Já o pico 5, em 2,15 eV, é associado à captura de buracos fotogerados por um íon de oxigênio que tunela para níveis de vacância de oxigênio (V_O), recombinando-se com elétrons da banda de condução [125,128]. O gráfico *inset* é a soma das áreas dos cinco picos em função da temperatura, que mostra através de um ajuste linear a taxa ($-12,8 \pm 2,7$ u.a./K) com que a banda de defeitos diminui com a temperatura.

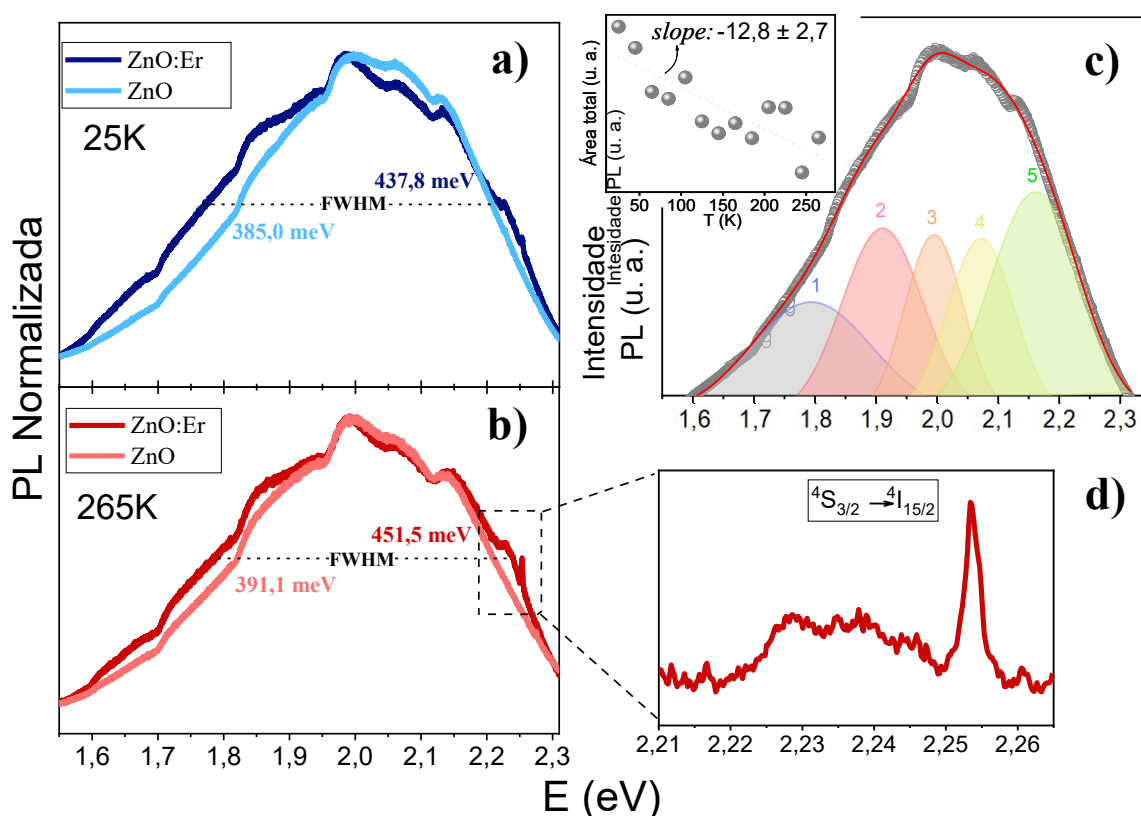


Figura 5.2: Espectros PL normalizados do filme de ZnO puro e dopado com érbio, para a menor temperatura em a) $T = 25$ K e maior b) $T = 265$ K, analisadas. Em c) o espectro do ZnO puro em 25 K mostra um total de 5 decomposições necessárias para ajuste dos gráficos, e a imagem *inset* exibe a área total (soma dos picos) em função da T . Em d), um aumento na região associada a emissão óptica do Er^{3+} , com remoção do fundo da banda.

Na Figura 5.2 (d) foi feito um aumento da única transição identificada do Er^{3+} (composta por algumas emissões devido à quebra por efeito Stark), com a remoção da banda do ZnO. Esse sinal é ruidoso devido à baixa intensidade dessa emissão, que

pode ser explicada pelo diagrama de níveis de energia do Er^{3+} , na Figura 2.5. A linha do laser usada ($E = 2,33 \text{ eV}$) não é exatamente ressonante com algum nível do Er^{3+} , diferente do caso do laser azul ($E = 2,54 \text{ eV}$) no Cap. 4, em que foi possível ver uma maior quantidade de emissões mais intensas do Er^{3+} , para o mesmo filme. Ainda assim, essa linha do laser é bem próxima aos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, então os elétrons absorvem a luz e são excitados do nível fundamental $I_{15/2}$ ao nível $^2\text{H}_{11/2}$ -e, através de um decaimento não radioativo, caem para o nível $^4\text{S}_{3/2}$ - ou ainda, são diretamente excitados ao nível $^4\text{S}_{3/2}$, para depois emitir luz na transição observada $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$. Quando a matriz apresenta grande quantidade de defeitos, o efeito do campo cristalino pode deslocar levemente os níveis de energia dos íons dopantes ou desdobrá-los em mais níveis, como discutido no Cap. 4. Dessa maneira, excitando o íon com uma energia próxima ao necessário pode ser o suficiente para promover os elétrons. De maneira análoga, o laser azul ($E = 2,54 \text{ eV}$) não é ressonante com níveis do Eu^{3+} . Porém, como mostrado em [144], é possível ver emissões ópticas bem definidas relacionadas a esse íon devido à proximidade dessa excitação com os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ do íon TR (Figura 2.5).

Com relação à possibilidade do aumento de emissão óptica do dopante via transferência de energia (TE) com o ZnO, geralmente entre semicondutores e íons de TRs a TE é fraca, principalmente devido ao limite de solubilidade desses íons na matriz [18,145]. Por exemplo, no caso da terra-rara Dy^{3+} , a baixa TE entre esse dopante e a matriz de ZnO foi atribuída à concentração relativamente baixa do dopante (2%) [145]. Além disso, parte desses íons se separou da rede cristalina do ZnO e se acumulou, principalmente, na camada superficial da estrutura. Isso evidencia que a dopagem com íons TR^{3+} não é um processo simples e requer uma otimização cuidadosa para garantir a incorporação uniforme dos íons, evitando a segregação e o acúmulo superficial.

Portanto, para a aplicação prática de materiais de ZnO dopados com terras-raras, é essencial maximizar a eficiência das interações ópticas e a luminescência dos íons, especialmente em temperaturas próximas a ambiente. Este objetivo foi alcançado com a dopagem utilizando Eu, como será demonstrado na próxima seção.

5.1.2 Dopagem com Eu^{3+}

A Figura 5.3 mostra os espectros PL em cada temperatura (T), onde $25 \text{ K} \leq T \leq$

265 K medidos a cada 20 K, para o filme dopado com európio, com excitação em $\lambda = 532$ nm. Os mesmos picos característicos do Eu^{3+} medidos em condições ambientes no Cap. 4, correspondentes às transições D_0 e os níveis, F_1 , F_2 , F_3 e F_4 , podem ser identificados.

O primeiro ponto a ser chamado atenção é o interessante aumento da intensidade das emissões ópticas com o aumento da temperatura. Como descrito anteriormente, é bem sabido que a probabilidade de transição não-radiativa devido a relaxação multifônica por ativação térmica aumenta com o aumento da temperatura [18].

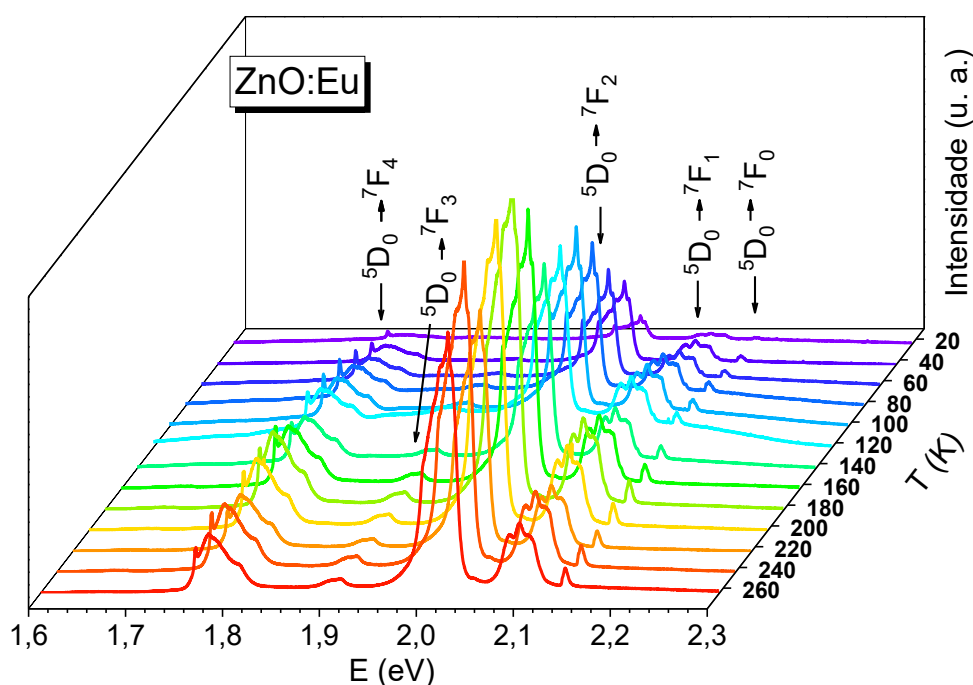


Figura 5.3: Espectros PL em função da energia (E) para todas as temperaturas (T) analisadas ($25 \text{ K} \leq T \leq 265 \text{ K}$), para o filmes dopado com európio (SP-Eu) sob excitação de $\lambda = 532$ eV. As setas marcam a posição das emissões características do Eu^{3+} , devido as transições entre o nível D_0 e os níveis F_0 , F_1 , F_2 , F_3 e F_4 .

Outro resultado que pode ser destacado com a Figura 5.3 é que, mesmo com a diminuição à 25 K, não foi possível visualizar a banda de defeitos da matriz. Para investigar melhor a PL desse material na região do visível, foram feitas medidas usando fonte de excitação no UV, em $\lambda = 325$ nm ($E = 3,81$ eV). Como o íon do dopante não absorve essa energia, é possível investigar somente a luminescência ZnO, exibida na Figura 5.4 (a). A Figura 5.4 (b) mostra o ajuste feito em todos os espectros

(usando como exemplo em $T = 265$ K), no qual além da banda referente ao defeito (em verde), também foi necessário considerar o pico devido a banda NBE (pontilhada) dada sua alta intensidade. Como nesse sistema experimental as medidas foram feitas com N_2 líquido, começaram a partir de $T = 65$ K e foram coletadas a cada 20 K.

Os espectros PL na Figura 5.4 (a) mostram que o filme apresenta a banda larga de emissões relacionados aos defeitos do ZnO. Assim, devido a quantidade de defeitos relacionados a essa amostra discutidos na análise estrutural, além da presença da banda da matriz no visível com excitação UV, é sugerido que a PL relacionada as emissões da matriz está presente, porém não pôde ser visualizada nos espectros da Figura 5.3 pois seu sinal compete em desigualdade com a intensa emissão do Eu^{3+} . A Figura 5.4 (c) exibe a área relacionada à banda de defeitos (considerando apenas a contribuição do ajuste em verde em (b)) para o filme de ZnO:Eu em função da temperatura com a excitação UV. Observa-se que, a partir de $T = 205$ K, a área dos gráficos se estabiliza, indicando um comportamento de saturação na emissão associada aos defeitos.

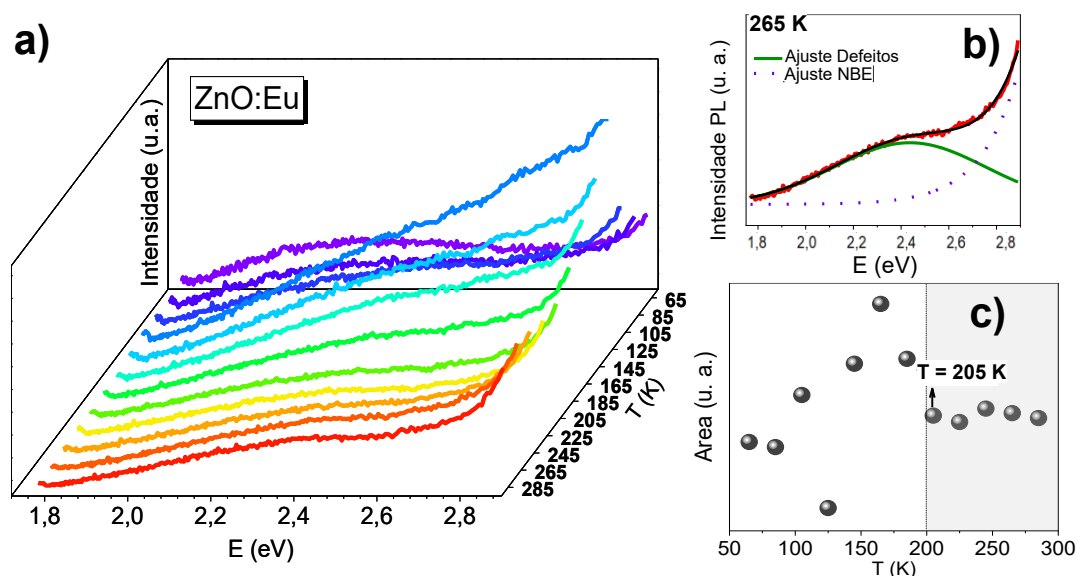


Figura 5.4: a) Espectros PL em função da energia (E) para todas as T analisadas ($65 \text{ K} \leq T \leq 265 \text{ K}$) para o filme dopado com európio (S_P -Eu) sob excitação de $\lambda = 325 \text{ eV}$. Em b) Exemplo de um ajuste realizado (em preto) a $T = 265 \text{ K}$, no qual foi necessário considerar tanto a banda de defeitos (em verde) quanto a emissão NBE (representada por linhas pontilhadas), para um ajuste preciso. c) Gráfico que mostra a variação da área relacionada à banda de defeitos da matriz em função da temperatura, evidenciando que, a partir de 205 K , a emissão se estabiliza.

A Figura 5.5 (a) apresenta a separação das regiões de luminescência do Eu^{3+}

(excitação em $\lambda = 532$ nm), permitindo uma melhor visualização do perfil da emissão em cada transição para a) $D_0 \rightarrow F_0, F_1, F_2, F_3$ e F_4 . Como pode ser notado, todas as transições são compostas de vários picos devido à quebra dos níveis do íon pelo forte efeito do campo cristalino da matriz [135,139]. As emissões Stark são ainda mais evidentes e definidas do que as medidas em condições ambientes (vide Figura 4.22), devido ao uso de temperaturas mais baixas.

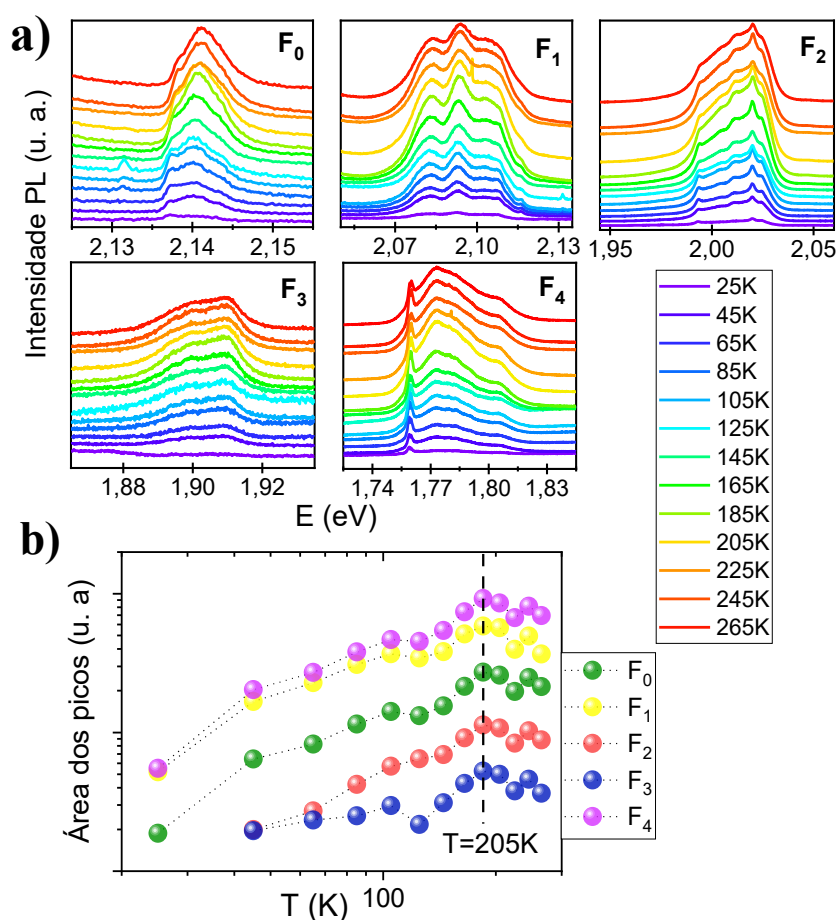


Figura 5.5: a) Gráficos com a luminescência do Eu^{3+} (excitação em $\lambda = 532$ nm) para cada transição entre o nível D_0 e os níveis F_0, F_1, F_2, F_3 e F_4 . b) Relação entre a área encontrada entre cada transição e a temperatura (T) (escala logarítmica).

Claramente, as emissões ópticas correspondentes às transições para os níveis F_2 e F_4 possuem maior quantidade de picos Stark comparadas as demais, que são compostas por até três picos. Esse resultado é explicado devido à natureza dessas transições ser puramente de dipolo elétrico [20], como explicado na seção 4.5. Dessa maneira, as emissões relacionadas a elas tem uma influência maior do campo cristalino,

aumentando o efeito Stark e, conseqüentemente, a quantidade de picos. Foram realizados ajustes nos picos de todas as cinco transições, e a relação entre a área com a temperatura é mostrada na Figura 5.5 (b). Como esperado, a área aumenta com a temperatura (devido ao aumento da intensidade, Figura 5.3) e, em $T \geq 205$ K, ela parece saturar, pois se estabiliza nos cinco casos.

Análises de PL dependentes da temperatura relataram uma redução drástica relacionada às emissões no vermelho na banda de defeitos do ZnO para medições feitas acima de 200 K [16,125]. Tal comportamento típico do ZnO a partir de 200 K também foi encontrado nesse filme, como mostrado na Figura 5.4 (c). Esse resultado, somado à saturação de todas as emissões ópticas do Eu^{3+} a partir da mesma temperatura (Figura 5.5 (c)), indica uma transferência de energia entre a banda de defeitos da matriz e o íon dopante, dado que ambos os perfis de luminescência, no geral, apresentam o mesmo comportamento. Com a diminuição e estabilização das emissões da matriz a partir de 200 K, a absorção por TE desses fótons pelos elétrons do Eu^{3+} (que anteriormente aumentava com a temperatura), também se estabiliza, resultando no mesmo comportamento para as emissões ópticas do íon. A TE do ZnO para o Eu^{3+} é conhecida da literatura [20,23,24,28,29] devido à grande eficiência desse processo. É relatado um nível de energia no *gap* do ZnO em 3,2 eV que é interpretado como um nível de armadilha -relacionado à presença de defeitos estruturais- no qual os elétrons fotoexcitados são capturados através de decaimento não radiativo [20,29]. Então, devido ao alinhamento desses estados de defeito do ZnO com os níveis de energia do Eu^{3+} , pode ocorrer TE para os íons próximos, fazendo os elétrons saltarem do estado fundamental para os estados excitados nos íons Eu^{3+} , gerando as emissões características através das subseqüentes relaxações radiativas. Esses processos são dominados principalmente pela sobreposição espectral e pelo ambiente ao redor dos íons Eu^{3+} [28]. Também são reportados processos de TE que envolvem emissão radiativa da banda de defeitos da matriz, como de vacância de zinco e oxigênio intersticial, que são absorvidas pelos elétrons do Eu^{3+} e reemitidas quando esses elétrons relaxam entre os níveis eletrônicos do TR [23]. Todos esses estudos foram realizados utilizando uma fonte de excitação no UV. No presente trabalho, por outro lado, propomos um diagrama de ZnO dopado com Eu^{3+} para excitação no visível ($E = 2,33$ eV), conforme ilustrado na Figura 5.6. Este diagrama representa o possível

mecanismo de emissão e os processos de transferência de energia que ocorrem neste material.

Após a incidência da radiação, os elétrons fotoexcitados no ZnO irão relaxar para níveis de defeitos através de emissão óptica, formando a típica banda larga no visível da matriz. Com a excitação no verde, a PL da banda de defeitos tem contribuições principalmente devido a recombinações com a vacância de oxigênio (V_o) e oxigênio intersticial (O_i), como discutido na seção 4.5. Como a emissão da banda tem sobreposição espectral às do íon dopante na região amarelo-vermelho, a luz emitida dos níveis de defeitos da matriz pode ser absorvida pelos elétrons do Eu^{3+} para o nível D_0 , que relaxam radiativamente nos picos de emissão característicos mostrados no diagrama do íon. Além disso, essa energia de excitação também pode ser absorvida diretamente pelo Eu^{3+} (ressonante), o que causa o intenso sinal PL desse TR.

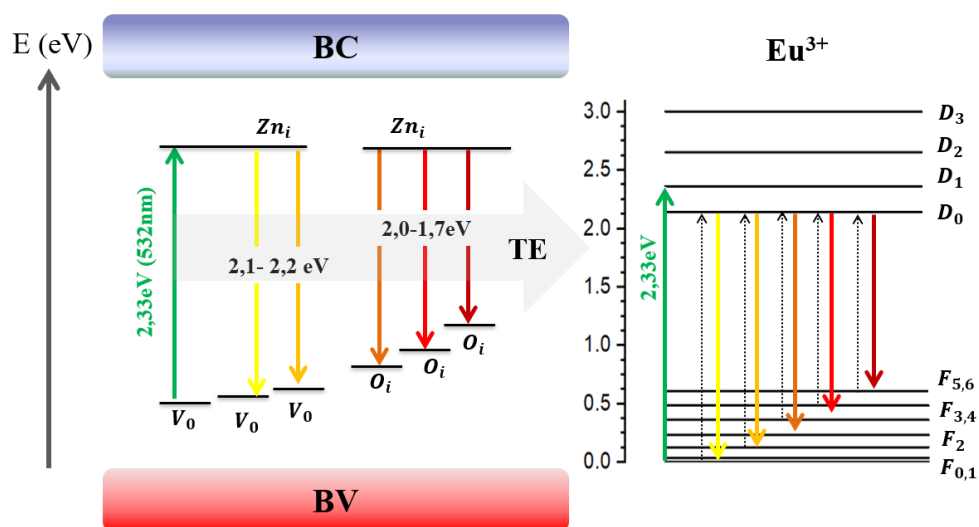


Figura 5.6: Esquema com um possível mecanismo de emissão do ZnO e do íon Eu^{3+} e processo de TE para excitação no visível ($E = 2,33 \text{ eV}$): como a emissão dessa banda apresenta sobreposição espectral com a dos íons dopantes na região do amarelo ao vermelho, a luz emitida pelos defeitos da matriz pode ser absorvida pelos elétrons do Eu^{3+} , excitando-os para o nível D_0 . Esses elétrons então relaxam radiativamente, resultando nos picos de emissão característicos encontrados.

5.2 – Influência da Pressão Externa no filme Sp-Eu

Essa seção apresenta o estudo da amostra Sp-Eu (de menor cristalinidade) -que apresentou a PL mais intensa do TR entre todos os filmes-, em função da aplicação de

uma pressão externa. A influência da pressão externa na estrutura e nas emissões ópticas de ZnO dopado com o TR európio nunca foi reportada na literatura, tornando este um estudo promissor para a área.

5.2.1 Difração de Raios-X em função da Pressão

Nas medidas de DRX em função da pressão analisadas nesta seção, existe uma diferença na posição angular (2θ) dos picos do ZnO com relação as direções da estrutura wurtzita do Capítulo 4. No caso desse experimento (realizado no modo transmissão), o feixe incidente de raios-X atravessa a amostra interagindo com os átomos na estrutura cristalina, o que resulta no espalhamento da radiação em direções que formam padrões de anéis concêntricos. Esses anéis são formados pela interferência construtiva da radiação difratada, sendo registrados em um detector de área e transformado em imagens. As imagens, por sua vez, foram tratadas pelo *software Dioplas*, que as converte em padrões de difração do tipo 2θ -Intensidade, como os obtidos pelos difratômetros convencionais de geometria Bragg-Brentano. Dessa maneira, a diferença entre os ângulos pode ser descrita pela lei de Bragg, dado que que as distâncias entre os planos não mudam (mesma amostra). Como λ e $\sin\theta$ são diretamente proporcionais, as posições dos ângulos de Bragg devem ser deslocadas para valores de 2θ menores devido ao uso de um comprimento de onda menor ($\lambda = 0,4859 \text{ \AA}$ ou 25,5 keV).

A Figura 5.7 exibe os difratogramas para cada pressão (P) exercida, assim como alguns exemplos das imagens coletadas pelo detector, que mostra o padrão de difração exemplificado para as pressões $P = 0,5 \text{ GPa}$, $8,0 \text{ GPa}$ e $12,5 \text{ GPa}$.

Pelos dados medidos, é possível dividir os difratogramas em três regiões: *I*) $0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 5,0 \text{ GPa}$, os quais apresentam os picos devidos à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO (*w*-ZnO), correspondentes as direções (100) , (002) e (101) . Em *II*) $5,8 \text{ GPa} \leq P \leq 10,0 \text{ GPa}$, é possível identificar o aparecimento de um pico (seta vermelha) em $\sim 13^\circ$, que se desloca para maiores ângulos conforme a pressão aumenta e, em *III*) $10,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$, esse pico aumenta de intensidade até o limite medido, em $P = 13,5 \text{ GPa}$. Quando a pressão atinge $5,8 \text{ GPa}$, aparecem picos (marcados por *) que, diferente dos picos mencionados anteriormente, mudam de posição e intensidade de maneira aleatória até $P = 9,5 \text{ GPa}$. Como esses picos provêm

de estruturas pontuais nas imagens de difração 2D (destacados pelos círculos em vermelho em $P = 8,0$ GPa), sua origem provavelmente está associada a fases com planos altamente orientados ou devidos às difrações de outros materiais que fazem parte do experimento.

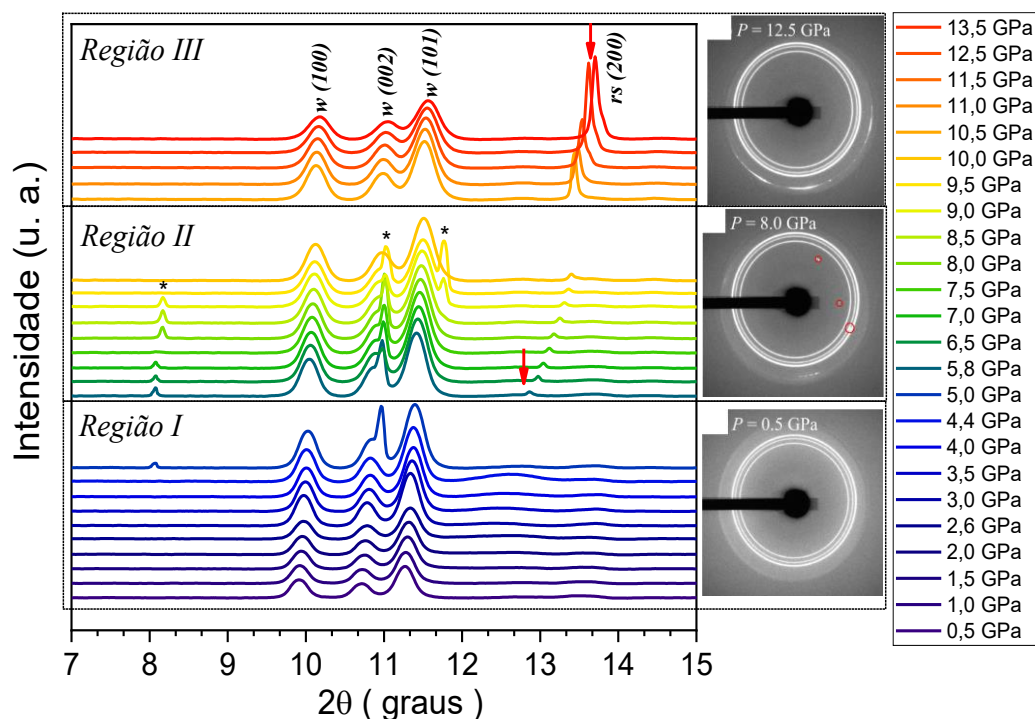


Figura 5.7: Difratogramas para cada pressão exercida no material ($0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$), com imagens (a direita) do padrão de difração coletado pelo detector em $P = 0,5$ GPa, $8,0$ GPa e $12,5$ GPa. Na imagem em $8,0$ GPa, é possível ver a presença de pontos -destacados pelos círculos- que indicam a presença de fases com planos altamente orientados, refletidos nos picos marcados com (*) nos difratogramas

A Figura 5.8³ exibe difratogramas correspondentes a cada uma das três regiões analisadas, para as pressões a) $P = 0,5$ GPa (*Região I*), b) $P = 8,0$ GPa (*Região II*), e c) $P = 12,5$ GPa (*Região III*), com a intensidade observada (I_o) (medida) em preto e a intensidade calculada (I_c) em laranja, feitos através do refinamento Rietveld.

Com o uso de *software* próprio do refinamento, foi identificado os picos devido a fase hexagonal (em verde) mencionados anteriormente, assim como o pico que aparece na *Região II* em $\sim 13^\circ$, como provável da fase cúbica rock-salt (RS) do ZnO (*rs-ZnO*)

³ Para a análise de alguns dados usando a DRX no LNLS do CNPEM, como a identificação dos picos e fases do material, foi feito um refinamento Rietveld por um dos pesquisadores responsáveis pela linha EMA que colaboraram com esse estudo, Dr. Ulisses F. Kaneko.

(em magenta), correspondente a direção (200). Na *Região III*, há uma coexistência consolidada entre as fases hexagonal e cúbica, na qual a quantidade de fase cúbica aumenta até 13,5 GPa.

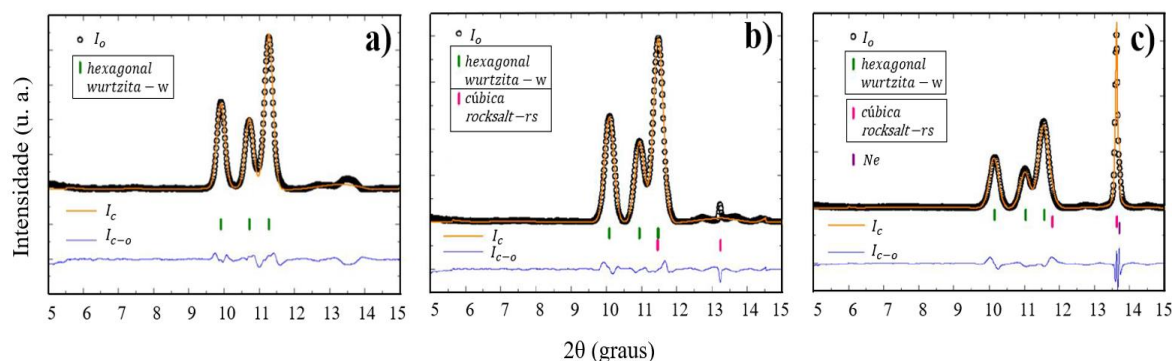


Figura 5.8: Intensidade observada (I_O) da DRX para as pressões a) 0,5 GPa, b) 8,0 GPa e c) 12,5 GPa e refinamento Rietveld com a Intensidade calculada (I_C) e ($I_C - I_O$). A posição angular do padrão para os picos das fases hexagonal e cúbica são representadas por barras verticais nas cores verde e magenta, respectivamente, além da posição do Ne (em roxo).

O meio transmissor de pressão utilizado foi o gás neônio (Ne), que começa a perder hidrostaticidade em $P = 15,0$ GPa [146]. Assim, o material é submetido a um regime hidrostático adequado para responder com uma compressão homogênea ao longo de seus parâmetros de rede, sem a influência do Ne.

Para o ZnO puro crescido por deposição a vapor, um estudo [40] da dependência da pressão na borda de absorção óptica do material mostrou que a transição de fase w -ZnO para rs -ZnO, começa a ocorrer em $\sim 9,7$ GPa e, se dá completamente a partir de $\sim 13,5$ GPa, mudando também o *bandgap* de direto para indireto. Outros trabalhos em função da pressão apontam que, para o ZnO puro, a transição $w \rightarrow rs$ começa em $P = 10,0$ GPa e termina em $P = 15,0$ GPa [147,148]. No caso do ZnO dopado com Eu aqui analisado, é visto uma transição de fases não abrupta: em $P = 5,8$ GPa, a amostra começa a entrar em uma provável polimorfismo (*Região II*). Na *Região III*, o pico rs -(200), que pode estar relacionado a fase cúbica, tem um salto em $P = 10,5$ GPa, pressão em que ocorre também a transição de fases $w \rightarrow rs$ do ZnO na literatura, conforme mencionado. O fato de, em $P = 5,8$ GPa, existir pequenos picos na posição do DRX do ZnO que é atribuída a fase rs -ZnO, pode estar relacionado a vários fatores. Exemplos estão na inserção do dopante na rede ou no tipo de síntese empregada, que podem

modificar as características estruturais do material em comparação ao ZnO puro ou o emprego de outras técnicas de deposição. Em [147], é mostrado que a fase *rs*-ZnO é metaestável perto de condições ambientes e possui estabilidade somente para pressões mais altas, sendo o limite de estudo desse óxido registrado em ~ 56 GPa [39]. Além disso, diagramas de fase de temperatura versus pressão para o ZnO [149,150], reportam que a transição entre as fases hexagonal e cúbica não apresenta uma relação bem estabelecida para uma ampla faixa de pressão (entre aproximadamente 2 GPa até 10 GPa), se tornando mais definida a partir de $P = 10$ GPa.

Para entender melhor o comportamento da DRX em função da pressão no ZnO:Eu, foram realizados ajustes em todos os picos de difração encontrados. A Figura 5.9 (a) exibe os difratogramas em 3D, na qual é possível ver os picos relacionados a fase *w*-ZnO, além do pico atribuído a presença de fase *rs*-ZnO. Com a Figura 5.9 (b), fica mais evidente a mudança na intensidade integrada (área) dos picos em função da pressão.

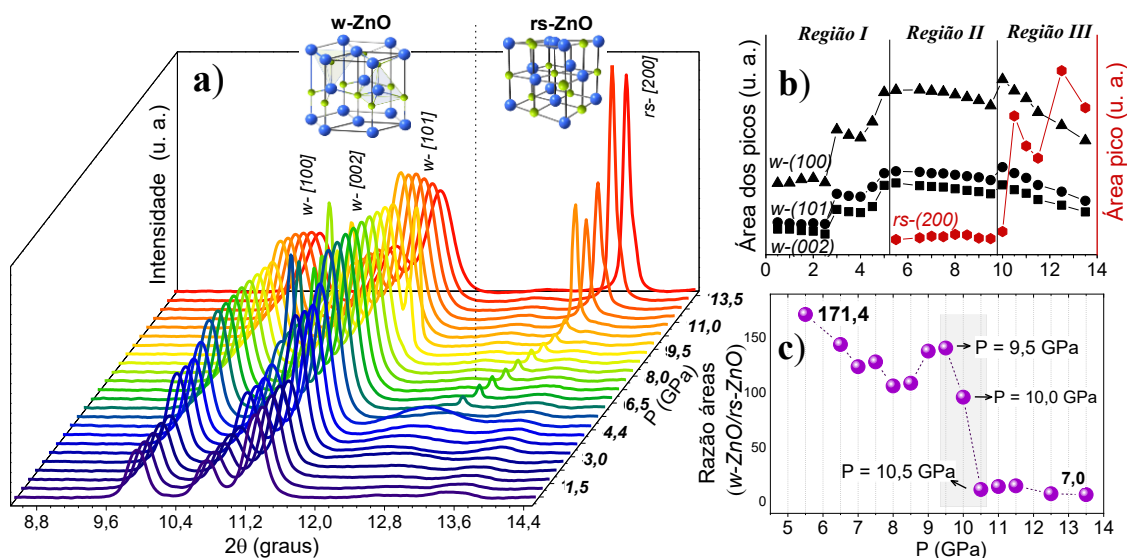


Figura 5.9: a) Difratogramas 3D para cada pressão aplicada, onde é possível identificar um salto abrupto na intensidade do pico *rs*-ZnO em $P = 10,5$ GPa; b) valores da intensidade integrada (área) de cada pico em função da pressão e c) razão entre a intensidade integrada da fase wurtzita pela fase rock-salt, evidenciando uma queda abrupta na região entre $P = 9,5$ GPa e $P = 10,5$ GPa.

É possível ver que para as menores pressões (*Região I*), ocorre, no geral, um aumento na intensidade dos picos relacionados ao *w*-ZnO. Já na região de maiores pressões (*Região III*), na qual existe a presença da fase polimorfa, a intensidade dos

picos relacionados a fase hexagonal caem e o inverso se dá para o pico *rs*-(200), igualando mais a proporção entre as fases. Essa proporção pode ser mais bem visualizada com a Figura 5.9 (c), que mostra a razão da área dos picos da fase wurtzita do ZnO pela área relacionada à fase rocksalt. O valor máximo entre a razão das áreas é 171,4 em $P = 0,5$ GPa (menor pressão), e o valor mínimo se dá em $\sim 7,0$, para $P = 12,5$ e $13,5$ GPa (pressões máximas analisadas). Desse modo, no geral, temos uma diminuição na densidade da fase hexagonal e um aumento na densidade da fase polimorfa com a pressão, principalmente na região destacada entre $P = 9,5$ GPa e $P = 10,5$ GPa.

A Figura 5.10 exibe a largura a meia altura (FWHM) em função da pressão (P) externa para os picos para as (a) fase hexagonal (*w*-(101), *w*-(002), *w*-(101)) e (b) cúbica (*rs*-(200)) do ZnO. Os gráficos *inset* mostram a normalização da intensidade de DRX em função da energia, onde a mudança na posição dos picos foi desconsiderada para verificação da variação de sua largura em função da pressão. Como mostram os gráficos, a fase *w*-ZnO apresenta um aumento na largura dos picos com o aumento da pressão, principalmente a partir de $P = 5,8$ GPa. No caso da fase *rs*-ZnO, não é possível identificar uma relação entre o aumento da pressão e a largura dos picos, que se oscila sempre em torno de uma média ($FWHM_M \cong 0,07^\circ$).

Pelos resultados, é possível concluir que até a pressão analisada de $P = 13,5$ GPa, a fase wurtzita não é transformada totalmente em cúbica, como sugerido em alguns trabalhos com o ZnO puro [151–153]. Porém, os picos DRX relacionados a essa estrutura vão se alargando cada vez mais. Esse aumento da FWHM com a pressão não é uma relação totalmente linear, mas a partir da pressão $P = 5,8$ GPa (marcada em (a)) pode ser feito um ajuste, que mostra que a taxa de aumento é de $\sim 0,005^\circ/\text{GPa}$. Como uma maior largura dos picos DRX é causada por uma maior contribuição de partes amorfas do material, os dados mostram que com o aumento da pressão, a fase wurtzita vai se amorfizando cada vez mais.

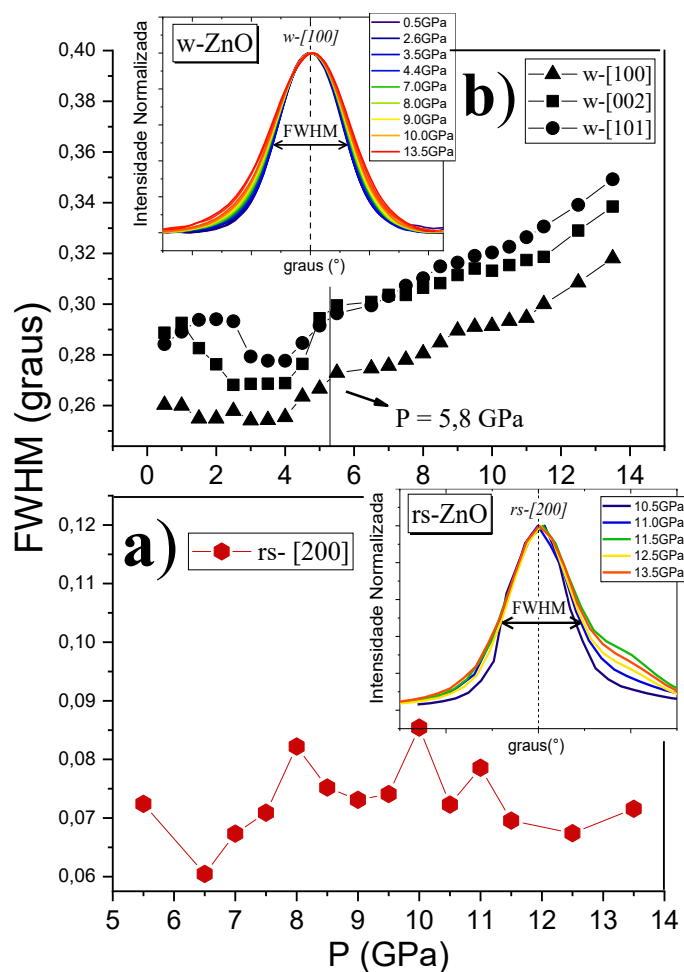


Figura 5.10: Largura a meia altura (FWHM) dos picos em função da pressão (P) aplicada para a) fase hexagonal e b) a fase cúbica. Os gráficos evidenciam que, para o *w*-ZnO, a largura dos picos aumenta com a pressão, enquanto que para o *rs*-ZnO, não houve uma relação direta. As imagens *inset* mostram a normalização da intensidade do DRX em função da energia do pico *w*-(100) e *rs*-(200), para cada fase correspondente.

A Figura 5.11 mostra a posição 2θ ($^{\circ}$) do centro de cada pico em função da pressão aplicada, em preto para a fase wurtzita (*w*-(100), *w*-(002) e *w*-(101)) e em vermelho para a fase rocksalt (*rs*-(200)). Os gráficos mostram que ambas as fases apresentam um desvio para maiores ângulos com o aumento da pressão. Pela lei de Bragg, esse deslocamento corresponde a diminuição da distância interplanar (*d*) do material, que é causada pelo aumento da pressão. Para as três direções do *w*-ZnO, esse deslocamento obedece a uma relação quase linear ($\sim 0,020 \pm 0,001^{\circ}/\text{GPa}$). Para um melhor ajuste, as regiões do gráfico relacionados a fase cúbica foram separadas entre $5,8 \text{ GPa} \leq P \leq 10,0 \text{ GPa}$, com deslocamento de $0,12 \pm 0,03^{\circ}/\text{GPa}$ e, entre $10,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$, com

deslocamento de $0,09 \pm 0,01$ °/GPa. A diminuição da distância interplanar reflete uma diminuição no volume (V) e mudanças no módulo de bulk (B_0) da rede cristalina, que é uma medida da resistência do material ao ser deformado quando comprimido uniformemente.

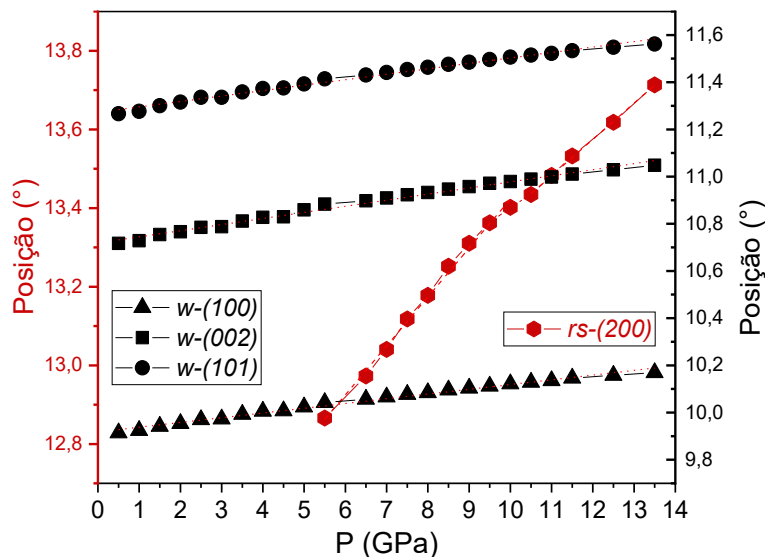


Figura 5.11: Posição dos picos (°) em função da pressão aplicada para o w -ZnO (em preto) nas direções w -(100), w -(002) e w -(101) e, para o rs -ZnO (vermelho) na direção rs -(200). O deslocamento para maiores ângulos corresponde a compressão da distância entre os planos da rede cristalina do material causada pelo aumento da pressão.

A Figura 5.12 mostra os gráficos da pressão (P) pela variação no volume (V/V_0), para a) w -ZnO e b) rs -ZnO. Com os dados, é possível fazer um ajuste e obter o módulo de bulk (B_0) para ambas as fases através da equação de estados isoterma de terceira ordem de Birch-Murnaghan [154]:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$$

Quanto maior B_0 , menor a deformação em decorrência do aumento da pressão. Pelos gráficos, temos que os pontos da fase hexagonal foram bem ajustados e correspondem a um $B_0 = 131$ GPa, o que condiz com o reportado para o ZnO [148,151,155,156]. No caso da fase cúbica, o ajuste linear pode ser feito para as maiores pressões, onde a fase polimorfa é mais consistente, resultando em um $B_0 = 54$

GPa. Dessa maneira, é sugerido que na *Região II* o material começa a ficar polimorfo, com um pico relacionado a uma fase de estrutura mais simétrica, que aumenta em proporção à medida que a pressão aumenta. Porém, a transição entre as fases ainda não é bem definida, o que pode ser verificado também pela presença dos picos (*) nessa faixa de pressão.

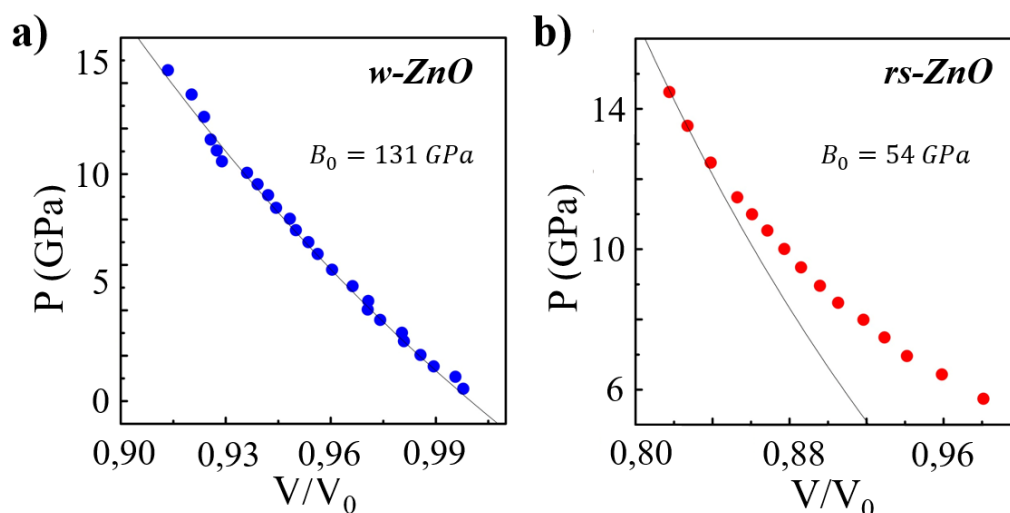


Figura 5.12: Gráficos da pressão externa (P) em função da variação do volume (V/V_0) da amostra com módulo de bulk (B_0), encontrado através do ajuste linear para a) fase *w-ZnO* e b) *rs-ZnO*.

5.2.2 Espectroscopia de Fotoluminescência em função da Pressão

A Figura 5.13 exibe os espectros de PL medidos simultaneamente aos difratogramas do tópico anterior, portanto, para as mesmas pressões ($0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$). Foram identificadas cinco emissões características do íon Eu^{3+} na região amarelo-vermelho, correspondente as transições entre o nível D_0 e os níveis F_0 , F_1 , F_2 , F_3 e F_4 , conforme discutido anteriormente.

É notável que os picos de emissão de cada transição, assim como na PL a CNTP, também podem ser divididos em vários componentes. Tais componentes dependem da simetria local [88], assim, as diferenças vistas no perfil da PL ocorrem dado que a simetria do material vai mudando conforme a aplicação de pressão, que diminui a distância entre os átomos e, conseqüentemente, modifica o campo cristalino. Os espectros de Eu^{3+} também podem ser sensíveis ao tamanho dos cátions da rede [157]

e às ligações químicas, podendo ser usados inclusive como sonda para determinação da estrutura da matriz [158].

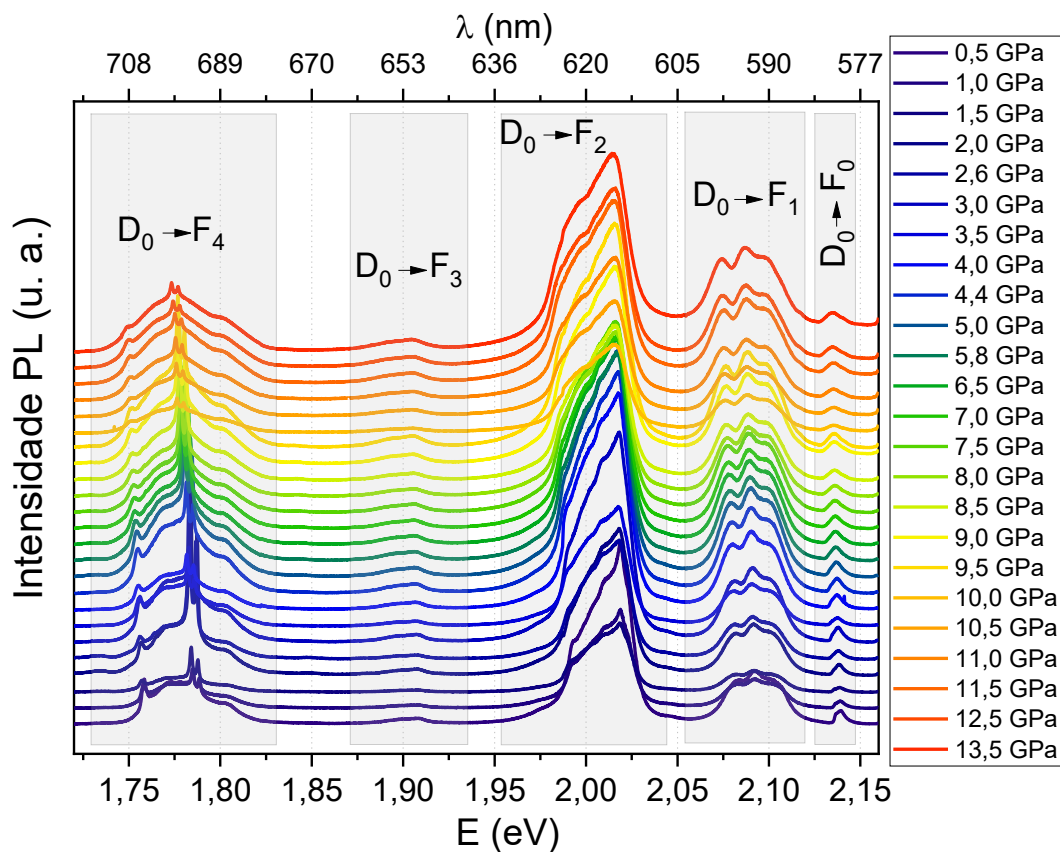


Figura 5.13: Espectros de fotoluminescência (PL) da amostra S_P -Eu em função da Energia (eV) em todas as pressões analisadas ($0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$). As emissões do íon Eu^{3+} destacadas são referentes as transições entre os níveis de energia $D_0 \rightarrow F_0$, $D_0 \rightarrow F_1$, $D_0 \rightarrow F_2$, $D_0 \rightarrow F_3$ e $D_0 \rightarrow F_4$.

Até o presente conhecimento, não existe relatos de estudo da PL do európio em função da pressão externa, no caso de íons isolados. Alguns trabalhos [159,160] já foram feitos com o óxido de Eu (Eu_2O_3) com aplicação de pressão, para estudar a variação da valência dos íons nos estados $2+$ e $3+$. No caso, é verificada uma mudança na proporção das valências entre $14,0 \text{ GPa} \leq P \leq 40,0 \text{ GPa}$, com predominância do Eu^{3+} e, para pressões maiores, o estado $2+$ é restabelecido [160].

Para melhor análise do comportamento das emissões ópticas do Eu^{3+} sob as variações de pressão, foi feito um ajuste dos picos usando o *software Origin 8.5*. Os espectros da PL em função da energia são exibidos na Figura 5.14 para as transições entre o nível D_0 e os níveis (a) F_1 , (b) F_0 , (c) F_2 , (d) F_3 e (e) F_4 , além de exibir os picos

decompostos (em cinza) utilizados em cada um dos casos. Esses picos são devido as transições para subníveis Stark, como ilustrado na Figura 5.14 (a) para a transição $D_0 \rightarrow F_1$. De acordo com o mostrado na seção 2.2.2, a quantidade máxima de quebras dos níveis do Eu^{3+} devido ao Efeito Stark é $2J+1$, dado que para esse íon, J é um número inteiro (notação $^{2S+1}L_J, E q$ 2.1) em todas as transições eletrônicas encontradas nesse estudo. É esperado então, que as transições entre o nível D_0 ($J = 0$) e o nível F_4 ($J = 4$) apresente no máximo 9 picos Stark, a transição $D_0 \rightarrow F_3$ ($J = 3$) no máximo 7 picos Stark, a transição $D_0 \rightarrow F_2$ ($J = 2$) no máximo 5 picos Stark, para $D_0 \rightarrow F_1$ ($J = 1$) um máximo de 3 picos Stark e, finalmente, para a transição $D_0 \rightarrow F_0$ ($J = 0$), somente 1 pico de emissão óptica.

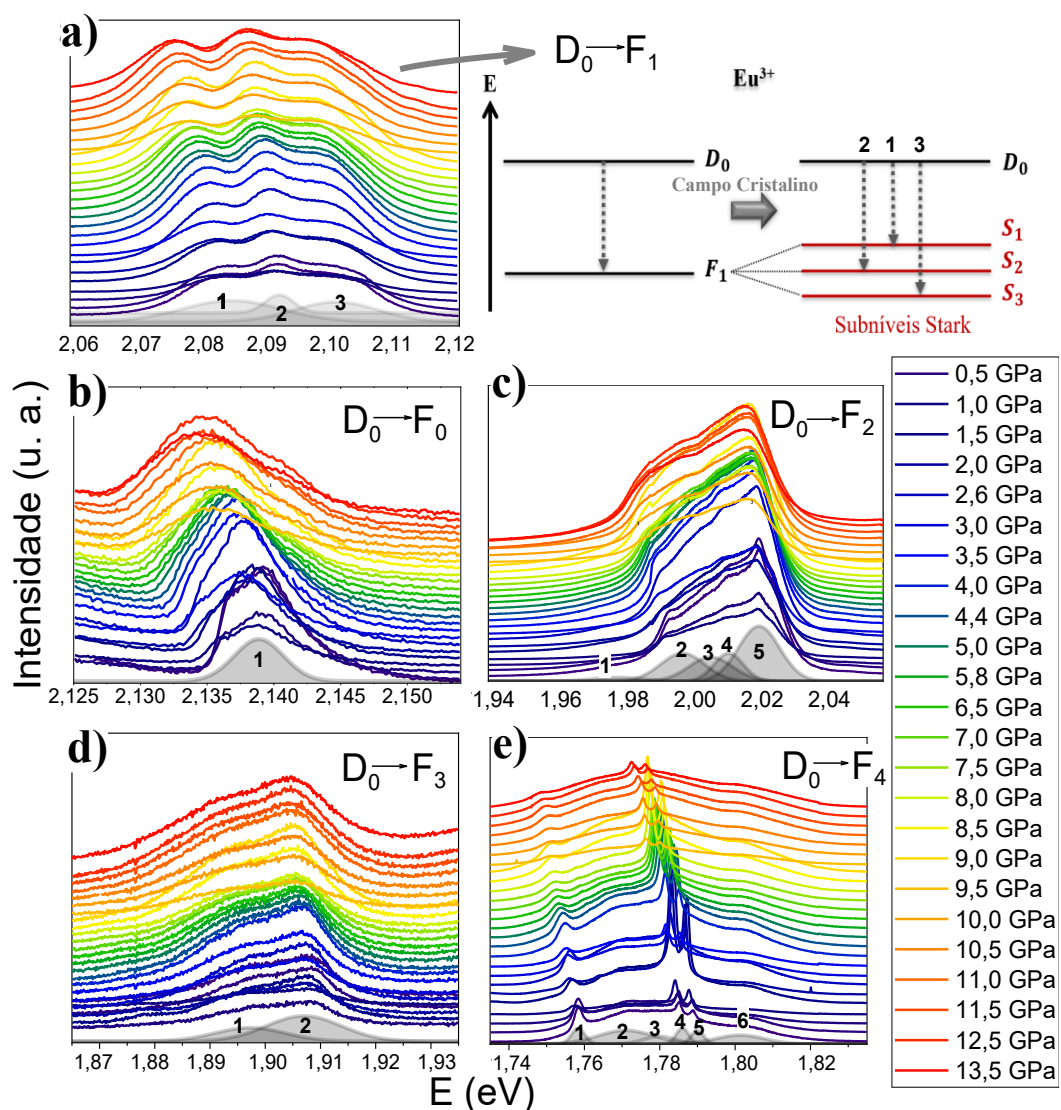


Figura 5.14: Espectros da PL em função da energia (eV) para as transições eletrônicas a) $D_0 \rightarrow F_1$, b) $D_0 \rightarrow F_0$, c) $D_0 \rightarrow F_2$, d) $D_0 \rightarrow F_3$ e e) $D_0 \rightarrow F_4$. Em (a), a representação da quebra

do nível F_1 em três subníveis Stark (S_1 , S_2 e S_3) devido a ação do campo cristalino. A quebra nos subníveis da origem a três picos de emissão (gráficos PL em cinza), cada um também representado na ilustração, como setas de origem no nível D_0 e final nos subníveis correspondentes, de acordo com o valor de sua energia.

Como pode ser visto, as transições apresentam no geral o número máximo de emissões ópticas relacionadas a transições para níveis Stark, com exceção da transição ao nível F_3 , que apresenta 2 picos Stark dos 7 possíveis. Porém, essa transição é fortemente proibida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético [20,135], sendo encontrada somente quando o íon está localizado em um ambiente químico não-simétrico [136], devido a mistura de estados eletrônicos que esse ambiente proporciona torna-a permitida. Desse modo, a presença de múltiplas emissões Stark oferece mais uma evidência da intensa influência de um campo cristalino assimétrico do ZnO sobre o íon de terra-rara nesta amostra.

A Figura 5.15 mostra os valores encontrados do ajuste para (a) variação da posição (meV) e (b) variação da largura dos picos (meV) em função da pressão aplicada. As imagens *inset* correspondentes são da PL normalizada (usando o exemplo de $D_0 \rightarrow F_0$), nas quais é possível ver o desvio na posição e largura dos picos com a mudança da pressão. O comportamento geral de todas as emissões foi o mesmo: desvio para menores energias (em média, $\sim 0,40 \pm 0,02$ meV/GPa) (Figura 5.15 (a)) e aumento na largura (em média, $\sim 0,55 \pm 0,02$ meV/GPa) (Figura 5.15 (b)) dos picos com o aumento da pressão.

A aplicação de pressão hidrostática leva a uma diminuição dos parâmetros de rede do material, que no caso do ZnO (como visto pela análise na DRX), passa a sofrer uma transição difusa da estrutura hexagonal ($c = 5,204$ Å) para a estrutura cúbica ($c = 4,271$ Å) [56,57]. Também é conhecido que, por sua vez, a diminuição do parâmetro de rede leve ao aumento do campo cristalino, uma vez a interação entre os átomos se torna mais forte à medida que a distância entre eles diminui. Dessa maneira, ambos comportamentos (deslocamento e alargamento dos picos) podem ser explicados considerando que o aumento da pressão leva ao aumento no campo cristalino do material.

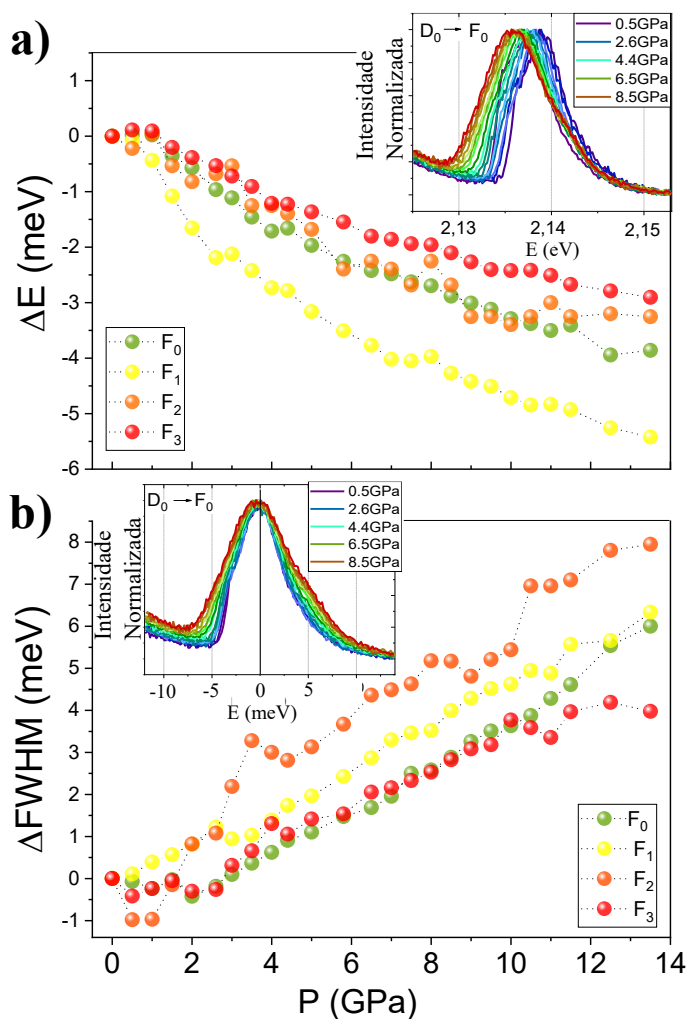


Figura 5.15: Valores do ajuste feitos nos espectros para a) variação da posição (eV) e b) variação da largura (meV) dos picos em função da pressão (GPa). Os gráficos correspondem as emissões entre o nível D_0 e os níveis F_0 (verde), F_1 (amarelo), F_2 (laranja) e F_3 (vermelho). As imagens inset mostram um exemplo (transição $D_0 \rightarrow F_0$) da PL normalizada em função da energia, para melhor visualização das variações mostradas.

Foi mostrado em uma investigação da luminescência de terras-raras que, com o aumento do parâmetro de rede do material, os picos PL foram deslocados para comprimentos de onda maiores, sendo explicado pela diminuição da intensidade do campo cristalino [161]. De maneira análoga, com a diminuição do parâmetro de rede e consequente aumento da intensidade do campo cristalino, no caso da amostra desse trabalho, faz com que os picos sejam deslocados para energias menores (ou comprimentos de onda maiores). O deslocamento dos picos PL (*shift*) é um fenômeno importante e pode estar relacionado a estrutura atômica do material. Por exemplo, no caso do ZnO, já foram observados deslocamentos para o vermelho (*red-shift*) na

posição dos máximos das bandas UV, dependendo da morfologia da estrutura de ZnO através de crescimento químico aquoso [162] e através da redução no tamanho médio das nanopartículas [163]. Para o Eu^{3+} , já foi reportado deslocamentos na luminescência para emissões laranja e amarela [164]. Foi sugerido que esse *shift* se deve a emissão de estados excitados mais altos ($^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_3$), podendo ser ajustado variando as concentrações de Eu^{3+} na matriz hospedeira. No presente trabalho, o aumento do campo cristalino devido à pressão também pode estar deslocando os níveis de energia do íon, permitindo o acesso dos elétrons a mais níveis e resultando no *shifting* observado.

Para explicar o aumento na largura dos picos, é importante ressaltar que esse resultado pode estar relacionado tanto a uma contribuição de mais emissões relacionadas a mesma transição (mais níveis Stark), quanto a um afastamento com taxas diferentes entre os picos relacionados a transição. Para resolver essa questão, foram feitos gráficos com o deslocamento para cada pico (tomando como exemplo a transição $D_0 \rightarrow F_1$, que apresentou os 3 picos devido as emissões Stark bem definidos) com a taxa (t) para cada *shift* em função do aumento da pressão. Assim, a Figura 5.16 (a) mostra que cada pico apresenta diferentes taxas de variação para menores energias, resultando em um alargamento (aumento da FWHM) conforme a pressão é aumentada. Esse resultado leva à conclusão que com o aumento da pressão, a separação entre os níveis devido ao desdobramento Stark aumenta, como representado na Figura 5.15 (b).

Dessa maneira, é possível relacionar a influência do aumento da pressão, que leva ao aumento na distância entre os níveis Stark do terra-rara e a diminuição na energia de suas emissões, com o consequente aumento do campo cristalino no material.

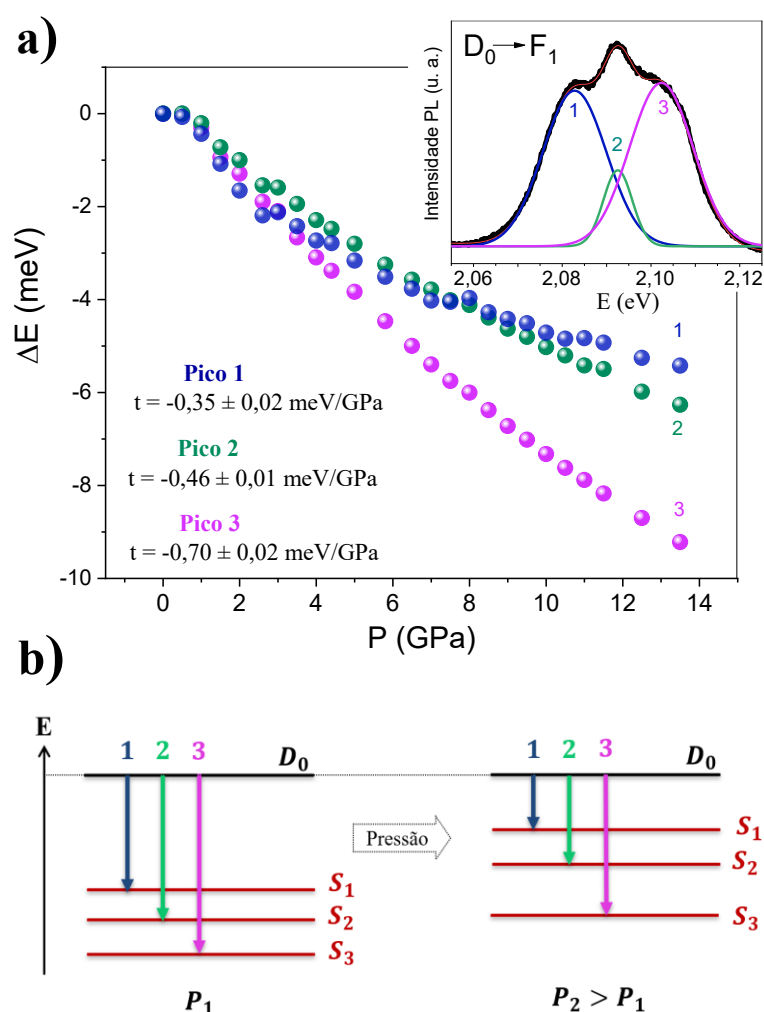


Figura 5.16: a) Gráficos exibindo a mudança no *shift* da energia (meV) em função da pressão (GPa) das emissões ópticas envolvidas na transição $D_0 \rightarrow F_1$, destacando os valores das taxas de mudança (t) para cada um dos três picos. b) Representação das emissões devido as transições eletrônicas para os subníveis Stark (S_1 , S_2 e S_3) com o aumento da pressão: todos os picos sofrem um *shift* para menores energias (setas menores quando $P_2 > P_1$) e, enquanto os picos das transições $D_0 \rightarrow S_1, S_2$ se deslocam com aproximadamente as mesmas taxas (subníveis S_1 e S_2 não se afastam muito entre si), o pico da transição $D_0 \rightarrow S_3$ possui um maior *shift* com a pressão (nível S_3 se afasta mais dos subníveis S_1, S_2).

A Figura 5.17 exhibe os espectros PL em 3D para cada transição separadamente, nos quais é possível visualizar a variação da intensidade das emissões ópticas do Eu^{3+} com o aumento da pressão hidrostática. Os valores de intensidade PL correspondentes obtidos com os ajustes, para cada um dos casos, são exibidos na Figura 5.18. A intensidade das emissões pode ser dividida entre $0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 4,4 \text{ GPa}$, onde varia sem uma relação bem definida com a pressão, entre $5,0 \text{ GPa} \leq P \leq 9,5 \text{ GPa}$, onde a

variação da intensidade fica mais comportada e, entre $10,0 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$, onde existe um aumento da intensidade dos picos com a pressão.

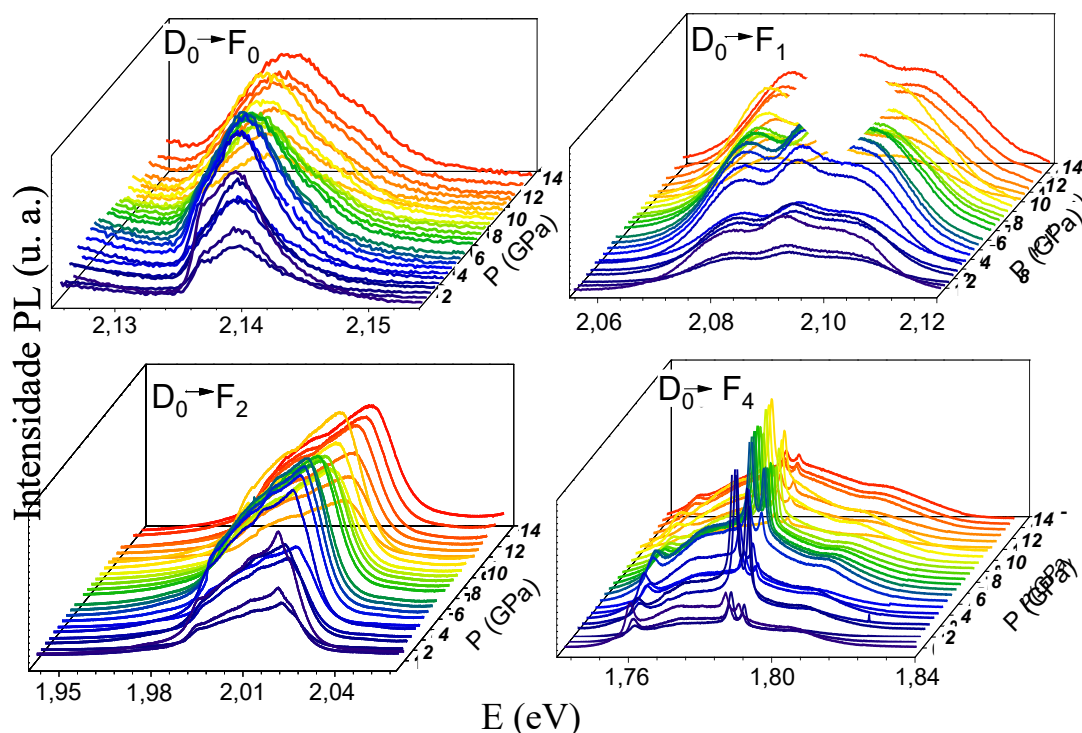


Figura 5.17: Espectros em 3D da PL em função da energia (eV) para as transições eletrônicas a) $D_0 \rightarrow F_0$, b) $D_0 \rightarrow F_1$, c) $D_0 \rightarrow F_2$ e d) $D_0 \rightarrow F_4$ em todas as pressões analisadas $0,5 \text{ GPa} \leq P \leq 13,5 \text{ GPa}$.

1,95

Pela Figura 5.18, temos que entre $P = 9,5 \text{ GPa}$ e $10,0 \text{ GPa}$ (região destacada), há uma diminuição na PL em todas as emissões do Eu^{3+} . Além disso, pela Figura 5.3, nota-se que para essa mesma faixa de pressão, ocorre um grande aumento na quantidade de *rs*-ZnO. Como a estrutura cúbica desse óxido é mais simétrica que a hexagonal (vide seção 2.1.2), é sugerido que o aumento de porções no material com maior simetria leva a diminuição na intensidade da PL relatada. Depois de $P = 10,0 \text{ GPa}$ a intensidade aumenta novamente, pois, como mostrado na Figura 5.4 (a), a quantidade de porções amorfas derivadas da fase wurtzita vai aumentando cada vez mais para as pressões mais altas. A partir de $P = 11,5 \text{ GPa}$, o aumento da PL fica menos acentuado, o que pode ser uma evidência que o aumento na intensidade de emissão pode estar próximo de um valor limite.

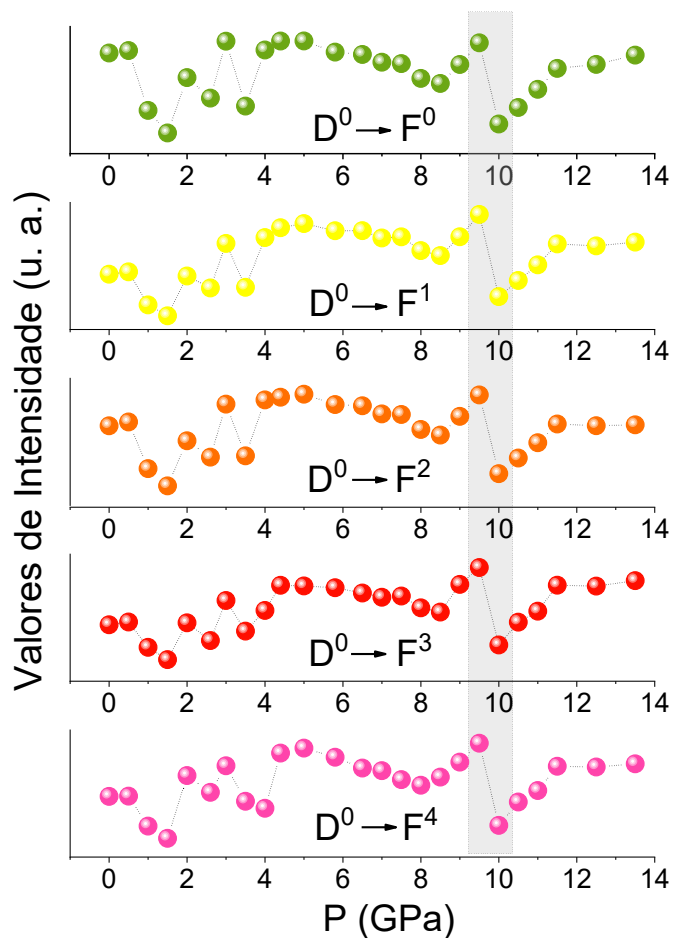


Figura 5.18: Valores do ajuste feitos nos espectros para a intensidade da PL em cada emissão em função da Pressão para $D_0 \rightarrow F_0, F_1, F_2, F_3$ e F_4 . A região destacada evidencia a queda na intensidade das emissões em todas as transições em $P = 10$ GPa.

Quando analisamos os pontos de descontinuidade nos gráficos da intensidade das emissões de Eu^{3+} e nos difratogramas do ZnO, observamos que esses pontos surgem na mesma região e em intervalos de pressão semelhantes para ambas as técnicas. Esses resultados indicam fortemente uma correlação entre as alterações na estrutura da matriz e as variações na intensidade de emissão do íon terras-raras. Dessa forma, podemos concluir que as mudanças estruturais na matriz desempenham um papel fundamental no comportamento emissivo do material estudado.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos um estudo para analisar como as modificações na estrutura da matriz de ZnO afetam a luminescência dos dopantes terras-raras európio e érbio. Utilizando diferentes abordagens, demonstramos que as emissões luminescentes destes TRs são fortemente influenciadas pelas condições estruturais do ZnO. Portanto, estabelecemos uma base para futuras investigações sobre a relação entre estes dopantes e a matriz de ZnO, fornecendo referências para trabalhos subsequentes.

Foram depositados filmes finos de óxido de zinco puros e dopados (2%) com os TRs érbio (Er^{3+}) ou európio (Eu^{3+}) através da técnica de Spray Pirólise, empregando uma rota de acetatos e cloreto. Para investigar a influência que diferentes condições de síntese, temperatura e pressão causam nos materiais, foram sintetizados filmes utilizando duas molaridades distintas da solução precursora: 10^{-1} mol/L (grupo S_P – 'P' de pó) e 10^{-3} mol/L (grupo S_O – 'O' de orientados), variação de temperatura entre 25 K e 265 K e a aplicação de pressão externa de até 13.5 GPa.

Os filmes do grupo S_P apresentaram opacidade, maior rugosidade e menor aderência entre as partículas e o substrato em comparação aos filmes do grupo S_O , que são transparentes e bastante aderidos. A espessura dos filmes é da ordem de dezenas de micrômetros. A caracterização morfológica revelou contornos de grãos definidos e angulosos para os filmes S_P , em contraste com a superfície dos filmes S_O , que é lisa e apresenta somente alguns contornos de grão isolados. A difração de raios-X mostrou que todos os filmes possuem estrutura hexagonal wurtzita, sem a presença de fases secundárias devido aos dopantes. A caracterização estrutural determinou que os filmes do grupo S_O possuem uma ordem cristalina maior que os filmes S_P , além de apresentarem alta texturização na direção do eixo-c (002). Os tamanhos de cristalito para o filme de ZnO puro e dopados com Er^{3+} e Eu^{3+} para esse grupo foram, aproximadamente, 35 nm, 60 nm e 48 nm, respectivamente. No caso dos filmes do grupo S_P para o mesmo material, esses valores diminuem para 24 nm, 14 nm e 15 nm.

As medidas de transmissão óptica indicam uma transmissão na média de 80% para os filmes do grupo com maior cristalinidade, em comparação a somente 10% de luz transmitida para os outros filmes, na região do visível. Os valores de energia do *gap*

óptico também mudam entre os dois grupos de materiais produzidos, sofrendo um desvio para menores valores de $\sim 2\%$ para o ZnO puro, 3% para o dopado com érbio e 6% para a dopado com európio para o grupo S_P. Esse resultado é devido à maior presença de tensão compressiva e defeitos gerados durante a síntese desses materiais, como a vacâncias de zinco (V_{Zn}) e de oxigênio (V_O), além de zinco (Zn_i) e oxigênio intersticiais (O_i).

Os espectros de luminescência mostraram a presença de emissão óptica relacionada ao Er^{3+} somente para o filme de menor cristalinidade e, no caso do Eu^{3+} , as emissões ópticas características aumentaram em mais de 200x em comparação à amostra dopada com esse íon que é mais cristalina. Pela teoria de Judd-Ofelt dos TRs, a emissão dos íons trivalentes é maior dado um ambiente químico menos simétrico em torno dos íons. Dessa maneira, é sugerido que a grande diferença observada na emissão dos dopantes dos materiais do grupo S_P se deve a maior probabilidade desses íons estarem localizados em regiões sem simetria, que são formadas pelos contornos de grão e estão presentes em maiores proporções nesses filmes.

As medidas de fotoluminescência em função da temperatura revelaram um interessante comportamento do íon Eu^{3+} , que aumenta a intensidade de suas emissões ópticas características entre o nível D_0 e os níveis F_0, F_1, F_2, F_3 e F_4 com o aumento da temperatura. A possibilidade de transferência de energia, com excitação no verde, foi proposta para explicar a intensa emissão desse íon, com perfil típico do encontrado em matrizes vítreas. Nesse caso, a emissão da banda larga do ZnO no visível devido a defeitos de V_O, Zn_i e O_i , se sobrepõe a luminescência do Eu^{3+} , possibilitando a transferência de energia entre estes e os elétrons do íon.

A investigação da luminescência do Eu^{3+} em função da pressão é pioneira na área de altas pressões, sendo relevante tanto devido as descobertas teóricas como a forte dependência da intensidade de PL com a transição de fase estrutural do ZnO, quanto em possíveis aplicações desse material na indústria. Nesse estudo, assim como a investigação variando condições de síntese, as emissões ópticas do dopante terra-rara mostrou uma forte relação com a estrutura cristalina do material. A difração de raios-X dessa amostra em função da pressão revelou que, a partir de $P \sim 10$ GPa, existe uma mistura de fases bem consolidada entre as estruturas hexagonal e cúbica do ZnO. Pelos espectros de fotoluminescência, para a mesma faixa de pressão ocorre uma drástica

queda em todas as emissões ópticas do terra-rara. Como a estrutura cúbica é mais simétrica que a hexagonal, é sugerido que o aumento de porções no material com maior simetria leva a diminuição na intensidade da PL relatada. Para pressões maiores, a intensidade das emissões do Eu^{3+} aumenta novamente devido a quantidade de porções amorfas derivadas da fase wurtzita, que também aumentam cada vez mais. Assim, a partir de duas técnicas que utilizam fenômenos físicos diferentes, temos evidências de que a simetria do material aumenta com a pressão, dado a diminuição da fotoluminescência do terra-rara e o aparecimento de um pico de difração relacionado a uma estrutura mais simétrica.

De modo geral, o trabalho apresentado possui potencial para aplicações tecnológicas, considerando a produção de filmes com espessura de poucas dezenas de micrômetros. No caso do Eu^{3+} , a emissão obtida apresenta padrão e intensidade comparáveis às alcançadas em matrizes vítreas, como aluminossilicatos e boratos de vidro, devido à ausência de simetria dessas matrizes. A vantagem é que, ao contrário dos materiais vítreos, o ZnO apresenta propriedades cristalinas bem definidas, com alta estabilidade física e química, além de superar as dificuldades associadas à fabricação de filmes vítreos nessa faixa de espessura.

Lista de Referências

- [1] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley-Interscience, (2006). ISBN-13: 978-0471143239.
- [2] J.H. Na, M. Kitamura, M. Arita, Y. Arakawa, Hybrid p-n junction light-emitting diodes based on sputtered ZnO and organic semiconductors, *Appl Phys Lett* 95 (2009) 253303. <https://doi.org/10.1063/1.3275802>.
- [3] C.-Y. Lu, S.-J. Chang, S.-P. Chang, C.-T. Lee, C.-F. Kuo, H.-M. Chang, Y.-Z. Chiou, C.-L. Hsu, I.-C. Chen, Ultraviolet photodetectors with ZnO nanowires prepared on ZnO:Ga/glass templates, *Appl Phys Lett* 89 (2006) 153101. <https://doi.org/10.1063/1.2360219>.
- [4] H.-C. Wang, Y. Hong, Z. Chen, C. Lao, Y. Lu, Z. Yang, Y. Zhu, X. Liu, ZnO UV Photodetectors Modified by Ag Nanoparticles Using All-Inkjet-Printing, *Nanoscale Res Lett* 15 (2020) 176. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03405-x>.
- [5] J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, B. Xie, Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors, *Sens Actuators B Chem* 132 (2008) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.062>.
- [6] Y.J. Onofre, A.C. Catto, S. Bernardini, T. Fiorido, K. Aguir, E. Longo, V.R. Mastelaro, L.F. da Silva, M.P.F. de Godoy, Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn_{0.95}Co_{0.05}O thin film obtained via spray pyrolysis technique, *Appl Surf Sci* 478 (2019) 347–354. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.197>.
- [7] P. Sudhagar, R.S. Kumar, J.H. Jung, W. Cho, R. Sathyamoorthy, J. Won, Y.S. Kang, Facile synthesis of highly branched jacks-like ZnO nanorods and their applications in dye-sensitized solar cells, *Mater Res Bull* 46 (2011) 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.027>.
- [8] D.M. Cruz, E. Mostafavi, A. Vernet-Crua, H. Barabadi, V. Shah, J.L. Cholula-Díaz, G. Guisbiers, T.J. Webster, Green nanotechnology-based zinc oxide (ZnO) nanomaterials for biomedical applications: A review, *JPhys Materials* 3 (2020). <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab8186>.
- [9] Y.Q. Fu, J.K. Luo, N.T. Nguyen, A.J. Walton, A.J. Flewitt, X.T. Zu, Y. Li, G. McHale, A. Matthews, E. Iborra, H. Du, W.I. Milne, Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications, *Prog Mater Sci* 89 (2017) 31–91. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.006>.

- [10] M. Norek, Approaches to enhance UV light emission in ZnO nanomaterials, *Current Applied Physics* 19 (2019) 867–883. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.05.006>.
- [11] A. Zang, K. Chen, L. Xu, F. Xian, W. Ma, Z. Tian, Enhanced UV emission and photocatalytic activity due to morphology evolution of ZnO thin films, *Current Applied Physics* 54 (2023) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2023.08.007>.
- [12] L. Xu, W. Kuang, Z. Liu, F. Xian, Improvement of UV emission in ZnO thin film caused by a transition from polycrystalline to monocrystalline, *Physica B Condens Matter* 583 (2020) 412010. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412010>.
- [13] D.H. Zhang, Q.P. Wang, Z.Y. Xue, Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelength, *Appl Surf Sci* 207 (2003) 20–25. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01225-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01225-4).
- [14] T.-H. Moon, M.-C. Jeong, W. Lee, J.-M. Myoung, The fabrication and characterization of ZnO UV detector, *Appl Surf Sci* 240 (2005) 280–285. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.149>.
- [15] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nat Mater* 4 (2005) 42–46. <https://doi.org/10.1038/nmat1284>.
- [16] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J Appl Phys* 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [17] P. Dorenbos, E. van der Kolk, Lanthanide impurity level location in GaN, AlN, and ZnO, H. Morkoc, C.W. Litton (Eds.) (2007) 647313. <https://doi.org/10.1117/12.698977>.
- [18] F. Xiao, R. Chen, Y.Q. Shen, Z.L. Dong, H.H. Wang, Q.Y. Zhang, H.D. Sun, Efficient energy transfer and enhanced infrared emission in Er-doped ZnO-SiO₂ composites, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 13458–13462. <https://doi.org/10.1021/jp304075g>.
- [19] C. Ianhez-Pereira, A.D.G. Rodrigues, M.P.F. de Godoy, Tailoring Stark effect in the 1.54 μm emission of Er-doped ZnO thin films, *Scr Mater* 192 (2021) 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.10.013>.
- [20] M. Wang, C. Huang, Z. Huang, W. Guo, J. Huang, H. He, H. Wang, Y. Cao, Q. Liu, J. Liang, Synthesis and photoluminescence of Eu-doped ZnO microrods prepared by hydrothermal method, *Opt Mater (Amst)* 31 (2009) 1502–1505. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.02.009>.

- [21] W.M. Jadwisienczak, H.J. Lozykowski, A. Xu, B. Patel, Visible emission from ZnO doped with rare-earth ions, *J Electron Mater* 31 (2002) 776–784. <https://doi.org/10.1007/s11664-002-0235-z>.
- [22] X.Q. Gu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, H.P. He, Y.Z. Zhang, B.H. Zhao, Preparation of Li and Er codoped ZnO thin films and their photoluminescence, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5134–5136. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.004>.
- [23] A. Nouri, A. Beniaiche, B.M. Soucase, H. Guessas, A. Azizi, Photoluminescence study of Eu³⁺ doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method, *Optik (Stuttg)* 139 (2017) 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.075>.
- [24] P.P. Pal, J. Manam, Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped zinc oxide nanorods prepared by precipitation method, *Journal of Rare Earths* 31 (2013) 37–43. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60231-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60231-2).
- [25] S. Komuro, T. Katsumata, T. Morikawa, X. Zhao, H. Isshiki, Y. Aoyagi, 1.54 μm emission dynamics of erbium-doped zinc-oxide thin films, *Appl Phys Lett* 76 (2000) 3935–3937. <https://doi.org/10.1063/1.126826>.
- [26] G. Keiser, *Comunicações por fibras ópticas*, 4th ed., AMGH Editora Ltda, (2014). ISBN-13: 978-8580553970.
- [27] X.T. Zhang, Y.C. Liu, J.G. Ma, Y.M. Lu, D.Z. Shen, W. Xu, G.Z. Zhong, X.W. Fan, Room-temperature blue luminescence from ZnO:Er thin films, *Thin Solid Films* 413 (2002) 257–261. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00356-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00356-5).
- [28] T. Lin, X. Zhang, Y. Wang, J. Xu, N. Wan, J. Liu, L. Xu, K. Chen, Luminescence enhancement due to energy transfer in ZnO nanoparticles and Eu³⁺ ions co-doped silica, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5815–5819. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.058>.
- [29] J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J.-L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui, A. Dinia, Correlation of structural properties with energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering, *J Appl Phys* 107 (2010) 123522. <https://doi.org/10.1063/1.3436628>.
- [30] H. Dong, L.D. Sun, C.H. Yan, Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 1608–1634. <https://doi.org/10.1039/c4cs00188e>.
- [31] X. Wang, H. Zhang, J. Li, L. Miao, Y. Yang, 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* 24 (2013) 1883–1887. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-1029-6>.

- [32] M.H. Choi, T.Y. Ma, Erbium concentration effects on the structural and photoluminescence properties of ZnO:Er films, *Mater Lett* 62 (2008) 1835–1838. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.014>.
- [33] C. Panatarani, I. Wuled Lenggoro, K. Okuyama, The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu²⁺ and Eu³⁺ ions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 1843–1847. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.008>.
- [34] P.S. Patil, Versatility of chemical spray pyrolysis technique, *Mater Chem Phys* 59 (1999) 185–198. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00049-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00049-8).
- [35] G.R. Desiraju, J.J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering*, Co-Published with Indian Institute of Science (IISc), (2011). <https://doi.org/10.1142/8060>.
- [36] G.R. Desiraju, *Crystal Engineering: From Molecule to Crystal*, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 9952–9967. <https://doi.org/10.1021/ja403264c>.
- [37] M. Manoharan, Research on the frontiers of materials science: The impact of nanotechnology on new material development, *Technol Soc* 30 (2008) 401–404. <https://doi.org/10.1016/j.techsoc.2008.04.016>.
- [38] W. Paszkowicz, High-pressure powder X-ray diffraction at the turn of the century, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 198 (2002) 142–182. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01129-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01129-1).
- [39] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, *Phys Rev B* 58 (1998) 14102–14105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102>.
- [40] J.A. Sans, A. Segura, F.J. Manjón, B. Marí, A. Muñoz, M.J. Herrera-Cabrera, Optical properties of wurtzite and rock-salt ZnO under pressure, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 928–932. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.05.010>.
- [41] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8th ed., LTC, (2006). ISBN-13: 978-8521615057.
- [42] C.M. Reddy, I. Ghosh, R. Kumar, M. Tanwar, The world of exotic crystals: Raman spectro-microscopy for probing local structure, *AsiaChem Magazine* 3 (2023). <https://doi.org/10.51167/acm00045>.
- [43] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed., Springer US, (2009). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.

- [44] B.B. He, Two-Dimensional X-Ray Diffraction, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd, (2009). ISBN-13: 978-0470227220.
- [45] G.R. Desiraju, Polymorphism: The Same and Not Quite the Same, *Cryst Growth Des* 8 (2008) 3–5. <https://doi.org/10.1021/cg701000q>.
- [46] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics*, Springer Berlin Heidelberg, (2009). <https://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0>.
- [47] H. Hosono, D.C. Paine, D. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, 1st ed., Springer US, (2011). <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>.
- [48] J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D. Qi, K.H.L. Zhang, Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices, *Advanced Materials* 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202006230>.
- [49] R. Chander, A.K. Raychaudhuri, Electrodeposition of aligned arrays of ZnO nanorods in aqueous solution, *Solid State Commun* 145 (2008) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.09.031>.
- [50] B. Marí, M. Mollar, A. Mechkour, B. Hartiti, M. Perales, J. Cembrero, Optical properties of nanocolumnar ZnO crystals, *Microelectronics J* 35 (2004) 79–82. [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(03\)00227-1](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(03)00227-1).
- [51] P. Zu, Z.K. Tang, G.K.L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature, *Solid State Commun* 103 (1997) 459–463. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00216-0).
- [52] A.C. García-Velasco, A. Báez-Rodríguez, M. Bizarro, L. García-González, J. Hernández-Torres, L. Zamora-Peredo, Strong visible photoluminescence emission of ZnO nanosheets and nanoflowers by a facile hydrothermal route, *Nanotechnology* 31 (2020) 205601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6fde>.
- [53] B.J. Jin, S. Im, S.Y. Lee, Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 366 (2000) 107–110. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)00746-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)00746-X).
- [54] S. Nadupalli, S. Repp, S. Weber, E. Erdem, About defect phenomena in ZnO nanocrystals, *Nanoscale* 13 (2021) 9160–9171. <https://doi.org/10.1039/D1NR00943E>.
- [55] U. Özgür, H. Morkoç, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, 1st ed., Wiley-VCH, (2009). ISBN-13: 978-3527408139.
- [56] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external

- pressures, *Phys Rev B* 53 (1996) 11425–11438. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11425>.
- [57] C. Jagadish, S.J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*, 1st ed., Elsevier Science, (2006). ISBN-13: 978-0080447223.
- [58] R. Escudero, R. Escamilla, Ferromagnetic behavior of high-purity ZnO nanoparticles, *Solid State Commun* 151 (2011) 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.11.019>.
- [59] X. Yan, H. Dong, Y. Li, C. Lin, C. Park, D. He, W. Yang, Phase transition induced strain in ZnO under high pressure, *Sci Rep* 6 (2016) 24958. <https://doi.org/10.1038/srep24958>.
- [60] Q.C. Bui, G. Ardila, E. Sarigiannidou, H. Roussel, C. Jiménez, O. Chaix-Pluchery, Y. Guerfi, F. Bassani, F. Donatini, X. Mescot, B. Salem, V. Consonni, Morphology Transition of ZnO from Thin Film to Nanowires on Silicon and its Correlated Enhanced Zinc Polarity Uniformity and Piezoelectric Responses, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 29583–29593. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04112>.
- [61] W.D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th ed., John Wiley and Sons, (2009). ISBN-13: 978-0470419977.
- [62] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Native point defects in ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 76 (2007) 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>.
- [63] Ana Luiza Costa da Silva, *Funcionalidades elétricas mediadas por defeitos em óxidos semicondutores do tipo-p*, Universidade Federal de São Carlos – tese de doutorado, (2023).
- [64] N.G. Conelly, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry (IUPAC Recommendations 2005)*, 1st ed., RSC Publishing, (2005). ISBN-13: 978-0854044382.
- [65] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285-1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- [66] G.B. Haxel, J.B. Hedrick, G.J. Orris, *Rare earth elements: critical resources for high technology 2002*, US Geological Survey Fact Sheet 087-02 (2002). DOI: 10.3133/fs08702.
- [67] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review* 127 (1962) 750–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.

- [68] S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications, *Chem Rev* 114 (2014) 2343–2389. <https://doi.org/10.1021/cr4001594>.
- [69] R.D. Peacock, The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions, *Rare Earths. Structure and Bonding* 22 (1975) 83–122. <https://doi.org/10.1007/BFb0116556>.
- [70] C.S. Francisco, Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes, Universidade Estadual Paulista – tese de doutorado, (2018).
- [71] G. Herzberg, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2nd ed., Dover Publications, (1944). ISBN-13: 978-0486601151.
- [72] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *Appl Opt* 2 (1963) 675. <https://doi.org/10.1364/AO.2.000675>.
- [73] L.A. Riseberg, M.J. Weber, III Relaxation Phenomena in Rare-Earth Luminescence, *Progress in Optics* 14 (1977) 89–159. [https://doi.org/10.1016/S0079-6638\(08\)70251-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70251-8).
- [74] S. Hufner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Elsevier, (2012). ISBN-13: 978-0124335844.
- [75] G. Blasse, On the Eu^{3+} Fluorescence of Mixed Metal Oxides. IV. The Photoluminescent Efficiency of Eu^{3+} -Activated Oxides, *J Chem Phys* 45 (1966) 2356–2360. <https://doi.org/10.1063/1.1727946>.
- [76] G. Blasse, A. Bril, On the Eu^{3+} Fluorescence in Mixed Metal Oxides. III. Energy Transfer in Eu^{3+} -Activated Tungstates and Molybdates of the Type Ln_2WO_6 and Ln_2MoO_6 , *J Chem Phys* 45 (1966) 2350–2355. <https://doi.org/10.1063/1.1727945>.
- [77] G. Blasse, A. Bril, W.C. Nieuwpoort, On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27 (1966) 1587–1592. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90236-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90236-8).
- [78] R.E. Whan, G.A. Crosby, Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates, *J Mol Spectrosc* 8 (1962) 315–327. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(62\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(62)90031-0).
- [79] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad, A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *J Anal Appl Pyrolysis* 141 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104631>.

- [80] D. Perednis, *Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells*, Swiss Federal Institute of Technology – tese de doutorado, (2003).
- [81] R. Neagu, D. Perednis, A. Princivale, E. Djurado, Zirconia coatings deposited by electrostatic spray deposition. Influence of the process parameters, *Surf Coat Technol* 200 (2006) 6815–6820. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.014>.
- [82] H.A. Hamedani, *Investigation of Deposition Parameters in Ultrasonic Spray Pyrolysis for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Cathode*, Georgia Institute of Technology – tese de doutorado, (2008).
- [83] G. Kenanakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on the morphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 555 (2014) 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.015>.
- [84] M. Lamri Zeggar, L. Chabane, M.S. Aida, N. Attaf, N. Zebbar, Solution flow rate influence on properties of copper oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, *Mater Sci Semicond Process* 30 (2015) 645–650. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.026>.
- [85] U. Alver, T. Kiliç, E. Bacaksiz, S. Nezir, Temperature dependence of ZnO rods produced by ultrasonic spray pyrolysis method, *Mater Chem Phys* 106 (2007) 227–230. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.031>.
- [86]. J. C. Vigié, J. Spitz, *Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures*, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 585. DOI 10.1149/1.2134266.
- [87] Y. J. Onofre, S. de Castro, A. D. Rodrigues, M. P. F. de Godoy, Influence of Co-doping on optical properties and traps localization of ZnO films obtained by spray pyrolysis, *J Anal Appl Pyrolysis* 128 (2017) 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.017>.
- [88] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Synthesis of NiO-YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis, *Powder Technol* 132 (2003) 52–56. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00044-5).
- [89] U. König, R. Simões Angélica, N. Norberg, L. Gobbo, Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites, *ICSOBA Proc.* 19, (2012), 11.
- [90] R.J. Angel, *Equations of State*, *Rev Mineral Geochem* 41 (2000) 35–59. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.2>.
- [91] B. Anina Dedavid, C. Isse Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica de Varredura*, EDIPUCRS, (2007). ISBN: 978-85-7430-702-2

- [92] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, Springer, (2006). https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [93] Wyko nt9100 surface profiler setup and operation guide, Veeco Instruments Inc., (2008) P/N 980-315 (n.d.).
- [94] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer Berlin Heidelberg, (1992). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>.
- [95] J. Yan, B. Li, P. Yang, J. Lin, Y. Dai, Progress in Light-Responsive Lanthanide Nanoparticles toward Deep Tumor Theranostics, *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202104325>.
- [96] A. M. A. das Neves, Caracterização de Filmes Finos de ZnO:Ho Crescidos por Spray-Pirólise, Universidade Federal de São Carlos – TCC, (2023).
- [97] Y.E. Firat, H. Yildirim, K. Erturk, A. Peksoz, Ultrasonic spray pyrolysis deposited copper sulphide thin films for solar cell applications, *Scanning* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/2625132>.
- [98] J.M. Bian, X.M. Li, T.L. Chen, X.D. Gao, W.D. Yu, Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Appl Surf Sci* 228 (2004) 297–301. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.020>.
- [99] A.F. Abdulrahman, A.A. Barzinjy, S.M. Hamad, M.A. Almessiere, Impact of Radio Frequency Plasma Power on the Structure, Crystallinity, Dislocation Density, and the Energy Band Gap of ZnO Nanostructure, *ACS Omega* 6 (2021) 31605–31614. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04105>.
- [100] F. Otieno, M. Airo, T. Ganetsos, R.M. Erasmus, D.G. Billing, A. Quandt, D. Wamwangi, Role of oxygen concentrations on structural and optical properties of RF magnetron sputtered ZnO thin films, *Opt Quantum Electron* 51 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-2076-5>.
- [101] A. E. S. Sansone, Estudo da Formação de Fases Cristalinas por Difração de Raios-X no Sistema $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – dissertação de mestrado, (2018).
- [102] K.T. Jacob, A. Rajput, Gibbs Energy of Formation of Eu_3O_4 and EuO , *J Chem Eng Data* 61 (2016) 1710–1717. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00728>.
- [103] R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.

- [104] Y.Q. Jia, Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions, *J Solid State Chem* 95 (1991) 184–187. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90388-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90388-X).
- [105] Y. J. Onofre, Deposição e Caracterização de Filmes Finos do Sistema $Zn_{(1-x)}Co_xO$ obtidos por Spray Pirólise para Aplicação em Sensor de Ozônio, Universidade Federal de São Carlos – tese de doutorado, (2021).
- [106] A.J. Kulandaisamy, C. Karthek, P. Shankar, G.K. Mani, J.B.B. Rayappan, Tuning selectivity through cobalt doping in spray pyrolysis deposited ZnO thin films, *Ceram Int* 42 (2016) 1408–1415. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.084>.
- [107] D. Scolfaro, A.D. Rodrigues, M.P.F. de Godoy, Optical absorption in full composition range of ZnCuO thin films synthesized by spray pyrolysis, *Appl Phys A Mater Sci Process* 124 (2018) 774. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2201-5>.
- [108] M. Öztas, M. Bedir, Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO:Cu films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1703–1709. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.018>.
- [109] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Lto, Control of preferred orientation for ZnO_x films: control of self-texture, *J Cryst Growth* 130 (1993) 269–279. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(93\)90861-P](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90861-P).
- [110] J. L. van Heerden, R. Swanepoel, XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 299 (1997) 72–77. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09281-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09281-4).
- [111] A. Van der Drift, Evolutionary selection, principle growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Repts.* 22 (1967) 267-288.
- [112] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed., Pearson, (2001). ISBN-13: 978-0201610918.
- [113] M. A. Lamrani, M. Addou, Z. Sofiani, B. Sahraoui, J. Ebothé, A. El Hichou, N. Fellahi, J.C. Bernède, R. Dounia, Cathodoluminescent and nonlinear optical properties of undoped and erbium doped nanostructured ZnO films deposited by spray pyrolysis, *Opt Commun* 277 (2007) 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.04.033>.
- [114] B. M. Nizar, M. Lajnef, J. Chaste, R. Chtourou, E. Herth, Highly C-oriented (002) plane ZnO nanowires synthesis, *RSC Adv* 13 (2023) 15077–15085. <https://doi.org/10.1039/d3ra01511d>.

- [115] G. K. Williamsont, W. H. Hallt, X-Ray line broadening from filed Aluminium and Wolfram, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [116] A. L. Curcio, Controle da Emissão Visível de Nanopartículas Baseadas em Óxido de Zinco, Universidade Federal de São Carlos – tese de doutorado, (2021).
- [117] S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. Jafelicci, M. R. Davolos, Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 749-754. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00055-1).
- [118] J. Alberto, L. López, A.G. Román, E. Gómez Barojas, J.F. Flores Gracia, J. Martínez Juárez, J. Carrillo López, Synthesis of colloidal solutions with silicon nanocrystals from porous silicon, *Nanoscale Res Lett* 9 (2014) 571. DOI: 10.1186/1556-276X-9-571.
- [119] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192–202. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00050-4).
- [120] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films, *Vacuum* 64 (2002) 281–285. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00322-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00322-0).
- [121] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Mâaref, A. Brenier, B. Champagnon, Energy transfer processes in (Er³⁺-Yb³⁺)-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006): 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.10.015>.
- [122] T. Wei, Y. Tian, C. Tian, X. Jing, J. Zhang, L. Zhang, S. Xu, Optical spectroscopy and population behavior between ⁴I_{11/2} and ⁴I_{13/2} levels of erbium doped germanate glass, *Opt Mater Express* 4 (2014) 2150. <https://doi.org/10.1364/ome.4.002150>.
- [123] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade, Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders, *J Appl Phys* 79 (1996) 7983–7990. <https://doi.org/10.1063/1.362349>.
- [124] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R.P.H. Chang, Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J Appl Phys* 95 (2004) 3141–3147. <https://doi.org/10.1063/1.1646440>.
- [125] A.L. Curcio, J.W. Martínez Espinosa, P.S. Pizani, A. De Giovanni Rodrigues, Effects of cadmium insertion in blue-excited photoluminescence of ZnO, *Opt*

- Mater (Amst) 89 (2019) 344–348.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.042>.
- [126] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates, *Appl Phys Lett* 79 (2001) 943–945.
<https://doi.org/10.1063/1.1394173>.
- [127] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, J.H. Yang, Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO, *Appl Phys Lett* 87 (2005) 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2135880>.
- [128] Y.J. Onofre, S. de Castro, M.P.F. de Godoy, Effect of traps localization in ZnO thin films by photoluminescence spectroscopy, *Mater Lett* 188 (2017) 37–40.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.081>.
- [129] A. Van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission, *Journal of Luminescence* 87-89 (2000) 454-456.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00482-2).
- [130] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J Appl Phys* 105 (2009) 013502. <https://doi.org/10.1063/1.3054175>.
- [131] A.B. Djurišić, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, Green, yellow, and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 103107.
<https://doi.org/10.1063/1.2182096>.
- [132] S. Anantachaisilp, S.M. Smith, C. Ton-That, S. Pornsuwan, A.R. Moon, C. Nenstiel, A. Hoffmann, M.R. Phillips, Nature of red luminescence in oxygen treated hydrothermally grown zinc oxide nanorods, *J Lumin* 168 (2015) 20–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.025>.
- [133] T. Miyakawat, D.L. Dexter, Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited. States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids, *Phys. Rev. B* 1(1970) 2961. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2961>.
- [134] M.A. Urbina-Yarupetan, J.C. González, micro-Raman and micro-Photoluminescence study of ZnO thin films, *Revista de Investigación de Física* 24 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.15381/rif.v24i1.20239>.
- [135] G.B. Nair, S.J. Dhoble, Photoluminescence properties of Eu³⁺/ Sm³⁺ activated CaZr₄(PO₄)₆ phosphors, *J Fluoresc* 26 (2016) 1865–1873.
<https://doi.org/10.1007/s10895-016-1880-6>.

- [136] X.Y. Chen, G.K. Liu, The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu^{3+} , *J Solid State Chem* 178 (2005) 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.002>.
- [137] D.R. Taikar, S. Tamboli, S.J. Dhoble, Synthesis and photoluminescence properties of $\text{Li}_2\text{SO}_4: \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , Gd^{3+} and Ce^{3+}) phosphors, *Optik (Stuttg)* 139 (2017) 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.115>.
- [138] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *J Chem Phys* 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [139] S. López-Romero, M.J. Quiroz-Jiménez, M.H. García, A. Aguilar-Castillo, Bright Red Luminescence and Structural Properties of Eu^{3+} Ion Doped ZnO by Solution Combustion Technique, *World Journal of Condensed Matter Physics* 04 (2014) 227–234. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2014.44024>.
- [140] Z. Zhou, T. Komori, T. Ayukawa, H. Yukawa, M. Morinaga, A. Koizumi, Y. Takeda, Li- and Er-codoped ZnO with enhanced 1.54 μm photoemission, *Appl Phys Lett* 87 (2005) 091109. <https://doi.org/10.1063/1.2035867>.
- [141] R.M. Gunji, G.R.S. Mattos, C.D.S. Bordon, J.A.M. Garcia, L.A. Gómez-Malagón, L.R.P. Kassab, Influence of the TiO_2 nanoparticles on upconversion luminescence of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glasses, *J Lumin* 251 (2022) 119240. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119240>.
- [142] G.R.S. Mattos, C.D.S. Bordon, L.A. Gómez-Malagón, R.M. Gunji, L.R.P. Kassab, Performance improvement of Si solar cell via down - Conversion and plasmonic processes using Eu^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ glasses with silver nanoparticles as cover layer, *Journal of Luminescence* 238 (2021) 118271. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118271>.
- [143] R.M. Gunji, G.R.S. Mattos, C.D.S. Bordon, L.A. Gómez-Malagón, L.R.P. Kassab, Efficiency enhancement of silicon solar cells covered by $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glasses doped with Eu^{3+} and TiO_2 nanoparticles, *Journal of Luminescence* 223 (2020) 117244. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117244>.
- [144] C. Ianhez-Pereira, Efeitos de Parâmetros de Crescimento nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos de ZnO:Er , Universidade Federal de São Carlos – dissertação de mestrado, (2019).
- [145] B. Cheng, X. Yu, H. Liu, M. Fang, L. Zhang, Enhanced effect of electron-hole plasma emission in Dy, Li codoped ZnO nanostructures, *J Appl Phys* 105 (2009) 014311. <https://doi.org/10.1063/1.3060423>.
- [146] S. Klotz, J.C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J Phys D Appl Phys* 42 (2009) 075413. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>.

- [147] J.M. Recio, M.A. Blanco, V. Luañ, R. Pandey, L. Gerward, J.S. Olsen, Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 8949. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8949>
- [148] L. Gerward, J.S. Olsen, The High-Pressure Phase of Zincite, *J Synchrotron Radiat* 2 (1995) 233–235. <https://doi.org/10.1107/s0909049595009447>.
- [149] F. Decremps, J. Zhang, R.C. Liebermann, New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO, *Europhysics Letters* 51 (2000) 268. DOI 10.1209/epl/i2000-00347-0.
- [150] K.I. Kusaba, Y. Syono, T. Kikegawa, Phase transition of ZnO under high pressure and temperature, *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 75 (1999) 1-6. <https://doi.org/10.2183/pjab.75.1>.
- [151] S. Desgreniers, High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.14102>.
- [152] F. Decremps, F. Datchi, M. Saitta, A. Polian, S. Pascarelli, A. Di Cicco, P. Itié, F. Baudalet, Local structure of condensed zinc oxide, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 68 (2003) 104101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.104101>.
- [153] F. Decremps, J. Pellicer-Porres, A.M. Saitta, J.C. Chervin, A. Polian, High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 65 (2002) 921011–921014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.092101>.
- [154] F. Birch, Elasticity and constitution of the Earth's interior, *J Geophys Res* 57 (1952) 227–286. <https://doi.org/10.1029/JZ057i002p00227>.
- [155] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.11425>.
- [156] J. E. Jaffe, A. C. Hess, Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7903. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903>.
- [157] L.G. Van Uitert, R.R. Soden, Influence of ion size upon the intensity of Eu³⁺ fluorescence in the tungstates, *J Chem Phys* 36 (1962) 517–519. <https://doi.org/10.1063/1.1732543>.

- [158] G. Blasse, The Eu^{3+} Luminescence as a Measure for Chemical Bond Differences in Solids, *Chemical Physics Letters* 20 (1973) 573-574. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)80504-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)80504-4).
- [159] J. Rohler, The Valence of Eu under High Pressure, *Physica B+C* 144 (1986) 27-31. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(86\)90286-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(86)90286-X).
- [160] N. M. Souza-Neto, D. Haskel, R. D. dos Reis, F. C. G. Gandra, Combining state-of-the-art experiment and ab initio calculations for a better understanding of the interplay between valence, magnetism and structure in Eu compounds at high pressure, *High Press Res* 36 (2016) 360–370. <https://doi.org/10.1080/08957959.2016.1212025>.
- [161] K. A. Subbotin, E. V. Zharikov, V. A. Smirnov, Yb- and Er-Doped single crystals of double tungstates $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, and $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ as active media for lasers operating in the 1.0 and 1.5 μm ranges, *Opt Spectrosc* 92 (2002) 601–608. <https://doi.org/10.1134/1.1473604>.
- [162] G. Kenanakis, M. Androulidaki, D. Vernardou, N. Katsarakis, E. Koudoumas, Photoluminescence study of ZnO structures grown by aqueous chemical growth, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1353–1357. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.123>.
- [163] P.A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review), *Opt Spectrosc* 111 (2011) 776–785. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11120216>.
- [164] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord Chem Rev* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

APÊNDICES

Apêndice A – Produção Intelectual

Artigos Publicados

1. Camila Ianhez-Pereira, Akhil Kuriakose, Ana Luiza Costa Silva, Ottavia Jedrkiewicz, Ariano De Giovanni Rodrigues, Monica Bollani, Marcio Peron Franco de Godoy. Evaluation of Microscale Crystallinity Modification Induced by Laser Writing on Mn₃O₄ Thin Films. *Optical Materials*, v. 147, p. 114609, 2024.

2. Camila Ianhez-Pereira, Ariano De Giovanni Rodrigues, Marcio Peron Franco de Godoy. Tailoring Stark Effect in the 1.54 μm Emission of Er-Doped ZnO Thin Films. *Scripta Materialia*, v. 192, p. 102-105, 2021.

Artigos em Fase de Escrita

1. Camila Ianhez-Pereira, Ariano De Giovanni Rodrigues, Marcio Peron Franco de Godoy. Influence of Synthesis Conditions on the Optical Properties of Europium and Erbium-Doped ZnO Thin Films.

2. Camila Ianhez-Pereira, Ulisses F. Kaneko, Igor Saulo S. de Oliveira, Ariano De Giovanni Rodrigues, Marcio Peron Franco de Godoy. Effects of External Pressure on Structural Configuration and Optical Emissions of Eu³⁺ Ions in a ZnO Host.

Trabalhos Apresentados em Congressos

1. Camila Ianhez-Pereira, Ariano De Giovanni Rodrigues, Marcio Peron Franco de Godoy. *Influence Of Precursor Solution Molarity on the Optical Emissions and*

Structural Characteristics of Rare Earth-Doped ZnO Thin Films. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2024, Florianópolis-SC.

2. Camila Ianhez-Pereira, Akhil Kuriakose, Ana Luiza Costa Silva, Ottavia Jedrkiewicz, Ariano De Giovanni Rodrigues, Monica Bollani, Marcio Peron Franco de Godoy. *Crystallinity Evaluation Induced by Laser Writing on Mn₃O₄ Thin Films Grown by Spray Pyrolysis*. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2023, Ouro Preto-MG.

3. Camila Ianhez-Pereira, Ariano De Giovanni Rodrigues, Marcio Peron Franco de Godoy. *Relationship Between Er and Eu Optical Emissions and Different Conditions of The ZnO Host*. Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física 2022, São Paulo-SP.

Trabalhos Publicados em Anais de Congresso

Camila Ianhez-Pereira, Ariano De Giovanni Rodrigues and Marcio Peron Franco de Godoy. Managing Erbium Emissions through ZnO Host Crystallinity. *International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN) and SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC)*, Campinas, Brazil, 2023, pp. 1-2, doi: 10.1109/OMN/SBFotonIOPC58971.2023.10230948.