



Uso de assinaturas ópticas como ferramenta aplicada à engenharia de defeitos

Yina Julieth Onofre Ramirez¹, Ana Luiza Costa Silva¹ e Marcio Peron Franco de Godoy¹

¹ Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

mgodoy@ufscar.br

RESUMO: As demandas crescentes por soluções energéticas, ambientais e tecnológicas exigem o desenvolvimento ou aprimoramento de materiais com funcionalidades específicas. Em óxidos semicondutores, o controle dos defeitos estruturais através de ajustes no processo de síntese, tratamento térmico e adição de impurezas mostra-se eficaz para modular algumas propriedades funcionais e, adicionalmente, induz algumas alterações nas propriedades de emissão óptica. Estas alterações permitem identificar algumas “assinaturas” correlacionadas às modificações introduzidas e podem ser exploradas por meio da técnica de espectroscopia de fotoluminescência. Neste artigo, apresentamos algumas destas assinaturas que, vinculadas a uma abordagem de engenharia de defeitos, oferecem uma alternativa para a otimização de determinadas funcionalidades do ZnO em aplicações como dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás.

Palavras-chave: Engenharia de defeitos. Fotoluminescência. Óxidos semicondutores.

ABSTRACT: The increasing demands for energy, environmental sustainability, and technological solutions require developing or enhancing materials with specific functionalities. In semiconductor oxides, controlling structural defects through adjustments in the synthesis process, annealing, and the addition of impurities proves to be effective and, additionally, induces some changes in optical properties. These changes make it possible to identify some “signatures” correlated to the modifications introduced and can be explored using the photoluminescence spectroscopy technique. In this article, we show some of these signatures that, linked to a defect engineering approach, offer an alternative for optimizing some ZnO functionalities in applications such as optoelectronic devices and gas sensors.

Keywords: Defect engineering. Photoluminescence. Semiconductor oxides.



INTRODUÇÃO

Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU [1] demandam novas inovações tecnológicas que se correlacionam com a produção de materiais acessíveis e com características específicas que permitem o aprimoramento de funcionalidades. De fato, a pesquisa em materiais avançados é uma área promissora, englobando metais, dielétricos, orgânicos e biológicos, assim como estruturas híbridas. Dentre este amplo conjunto, os óxidos semicondutores destacam-se devido a sua robustez e possuem grande potencial para oferecer soluções em diversas áreas: no campo energético (células solares, supercapacitores, baterias), no sensoriamento (sensores de gases poluentes, fotocondutores) e de componentes eletroeletrônicos (varistores, transistores, tiristores e outros dispositivos de alta potência). As propriedades dos óxidos semicondutores podem ser moduladas por meio de estratégias relacionadas à produção, como dopagem ou controle de defeitos estruturais. Além de suas aplicações funcionais, é interessante notar a sensibilidade de suas propriedades ópticas a estes mecanismos de controle e, uma das formas de avaliá-los de maneira não-destrutiva e eficiente, é através da espectroscopia de fotoluminescência (PL).

Neste artigo, apresentamos uma introdução ao tema de engenharia de defeitos, utilizando a PL como uma ferramenta interessante de diagnóstico na caracterização de materiais. Em particular, trabalhamos com este enfoque no Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx) da UFSCar (www.gox.ufscar.br), onde adquirimos experiência no crescimento e caracterização de filmes finos obtidos pela técnica de spray-pirólise, com destaque à fenomenologia em sistemas fotoassistidos.

EMISSÕES ÓPTICAS

A interação da luz com a matéria é explorada por cientistas desde o final do século XIX e revelou comportamentos fascinantes relativos à natureza dos átomos e ao advento da física quântica. Ao absorver luz de um determinado comprimento de onda, os elétrons constituintes do átomo ganham energia, "saltando" de um estado de menor energia, chamado estado fundamental, para um estado de maior energia, denominado



estado excitado. Porém, como a natureza age no sentido de minimizar a energia, logo estes elétrons retornam ao estado fundamental, liberando a energia excedente na forma de luz – um fóton – cuja energia corresponde exatamente à diferença entre estes dois estados. O resultado é uma emissão de luz com comprimento de onda bem definido, formando padrões únicos para cada elemento químico – uma espécie de assinatura espectral – que evidencia a natureza quântica da matéria, teoria essa que foi desenvolvida durante o século XX, desde o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio até modelos mais sofisticados para átomos complexos. A Figura 1(a) mostra as transições que originam as assinaturas ópticas para o íon de érbio (Er^{3+}): após a absorção discreta de luz na região do ultravioleta (por exemplo, $\sim 3,6$ eV), esse íon pode emitir luz em diversas energias ao retornar ao seu estado original [2], como esquematizado no diagrama.

Em um sólido, por outro lado, os níveis discretos de energia se sobrepõem, formando bandas de energia com algumas características análogas ao átomo isolado: a última banda ocupada por elétrons é chamada de banda de valência (BV), enquanto a outra é conhecida como banda de condução (BC). Em materiais isolantes e semicondutores, essas bandas são separadas por uma região proibida, chamada de *bandgap*, como esquematizado na Figura 1(b). Quando um sólido é iluminado por um fóton de energia igual ou superior ao valor do *bandgap* (E_g) deste material, os elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, deixando um buraco ou lacuna na BV – Figura 1(b). Após estes portadores fotoexcitados sofrerem um processo de termalização, relaxando para os pontos de energia mínima na banda de condução e valência, eles se recombinam liberando energia na forma de luz com valores próximos a E_g . Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência (PL).

A natureza dos materiais semicondutores, com um comportamento elétrico entre metais e isolantes, deve-se à formação de níveis discretos de energia dentro deste *bandgap*, relacionados a defeitos ou impurezas na estrutura cristalina. Esses defeitos podem ser intencionais, como na dopagem — controlando a concentração de elementos adicionais inseridos na rede cristalina — ou não intencionais, resultantes de contaminação ou perda de estequiometria durante o processo de síntese. Alguns defeitos comuns são as vacâncias e os elementos intersticiais. As vacâncias correspondem à ausência de um ou mais átomos na estrutura cristalina, enquanto os

átomos intersticiais são aqueles que se deslocam de suas posições originais, causando distorções na rede cristalina. Controlar o tipo e a densidade destes defeitos intrínsecos é uma maneira de otimizar algumas funcionalidades tais como a absorção e emissão ópticas, a sensibilidade da superfície a determinados analitos e as características da condução eletrônica, determinando uma estratégia atraente de modulação de propriedades chamada de engenharia de defeitos.

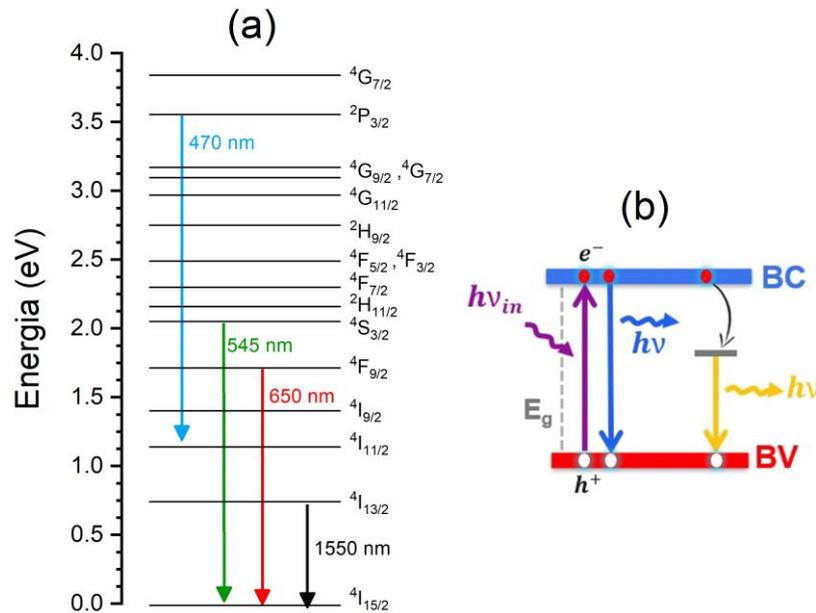


Figura 1 - (a) Diagrama de energia do íon de érbio (Er^{3+}) com suas transições de energia características. (b) Modelo de bandas de um semicondutor indicando o *bandgap* (E_g), os processos de excitação ($h\nu_{in}$) e emissão ($h\nu$) de luz e ilustrando o comportamento dos pares de elétrons (e^-) e buracos (h^+) durante a interação com a luz.

ENGENHARIA DE DEFEITOS EM FILMES DE ZNO

O processo de preparação de amostras por spray-pirólise baseia-se na pulverização de uma solução precursora sobre um substrato aquecido a uma temperatura que favorece a pirólise do precursor em condições de atmosfera ambiente. A facilidade em alterar o precursor permite uma versatilidade na produção de óxidos binários, ligas ternárias e compósitos de maneira sustentável, com custos reduzidos e potencial para escalonamento da produção. No caso do óxido de zinco (ZnO), o precursor utilizado é o acetato de zinco. Para ajustar as propriedades deste óxido e torná-lo adequado para diversas aplicações, como fotocatalise, fotocondução e sensores de gás,



empregam-se duas principais estratégias para modificar a cristalinidade e os defeitos na estrutura do material: (i) durante a síntese, variando a concentração do precursor, e (ii) por meio de tratamentos térmicos em atmosfera controlada em filmes já formados. Em ambos os casos, as propriedades de fotoluminescência oferecem uma ferramenta valiosa para investigação.

Em materiais com *bandgap* largo, como o ZnO, as emissões ópticas geralmente se dividem em duas bandas principais: uma na região do ultravioleta, associada ao *bandgap*, e outra na região do visível-infravermelho, relacionada aos defeitos. Em amostras de ZnO com boa qualidade cristalina, a emissão no ultravioleta é intensa, situada em torno de 370 nm, enquanto a região do visível exibe uma banda larga resultante da sobreposição de diversas emissões de níveis de defeitos, conforme mostrado na Figura 2. A identificação da natureza desses níveis é um tema controverso na literatura, mas nossos estudos colaborativos com Cabral *et al.* [3] sugerem que as emissões de menor energia (1,8 eV) estão associadas às vacâncias de zinco, enquanto as de maior energia (2,5 eV) correspondem a oxigênio intersticial. A banda amarela, com energia de 2,1 eV, foi historicamente atribuída às vacâncias de oxigênio e, apesar de esses defeitos ocorrerem com facilidade devido à sua menor energia de formação, sua probabilidade de emissão óptica é baixa. Com o auxílio de cálculos envolvendo a teoria do funcional densidade (DFT), atribuímos esta faixa de emissão aos defeitos ionizados de oxigênio intersticial e/ou complexos de vacâncias de oxigênio e zinco.

O tratamento térmico *a posteriori*, realizado a 500 °C em atmosfera controlada, contribui para um melhor ordenamento cristalino, possibilitando um aumento no tamanho dos cristalitos em até 100%. É interessante notar o efeito da atmosfera controlada em tratamentos térmicos nesta faixa de temperatura nas emissões ópticas (Fig. 2(a)). Em uma atmosfera inerte (Argônio), inferimos uma redução na densidade de defeitos devido à diminuição da intensidade da emissão no visível. Entretanto, nota-se também o deslocamento do pico de emissão no UV, demonstrando um aumento na densidade de armadilhas rasas próximas às bandas eletrônicas de condução e valência. Para atmosferas oxidantes e redutoras, existe a possibilidade de induzir determinados defeitos e, do ponto de vista de emissões ópticas, isso é evidenciado pelo forte acréscimo da banda no visível e o deslocamento para menores energias da emissão associada ao *bandgap*. A análise qualitativa destes espectros revela um aumento da



densidade de vacâncias de zinco (1,8 eV), quando empregada uma atmosfera de nitrogênio. Isso sugere uma natureza redutora nas reações de superfície dentro da faixa de temperatura empregada. Por outro lado, quando o ZnO é tratado em atmosfera de oxigênio, observa-se um aumento na emissão associada a complexos de vacâncias ionizados.

Outra estratégia no controle de defeitos no ZnO ocorre durante o processo de síntese. Como a formação do filme ocorre devido à pirólise da substância precursora contida em uma solução aquosa pulverizada, procura-se variar a concentração do agente precursor através da variável molaridade M (número de mols por litro de solvente). A Figura 2(b) exibe a fotografia de filmes de ZnO com mesma espessura preparados com o emprego de uma molaridade de acetato de zinco de 5×10^{-1} , com aparência opaca, e de 5×10^{-3} , com alta transparência.

No caso de menor molaridade, como há um número menor de moléculas que contém Zn, aumenta-se seu livre caminho médio, maximizando a formação de nucleações com a conseqüente melhoria na cristalinidade do filme, em um processo semelhante à deposição de vapor químico. No entanto, em molaridades maiores, nota-se um filme com aspecto mais granular. Os espectros de luminescência na Figura 2(b) também corroboram estas observações, exibindo uma emissão relativa muito baixa da banda de defeitos do visível em comparação à emissão da amostra opaca. Em condições de temperatura ambiente, a emissão no ultravioleta do filme transparente, em 3,288 eV, também se encontra em uma região mais próxima ao *bandgap* aceito do ZnO (3,370 eV), com uma largura de linha de 215 meV, em contraste com o ZnO opaco, centrado em 3,067 eV, com largura de linha de 320 meV. Investigações em função da temperatura permitem um estudo mais aprofundado sobre a natureza destas emissões.

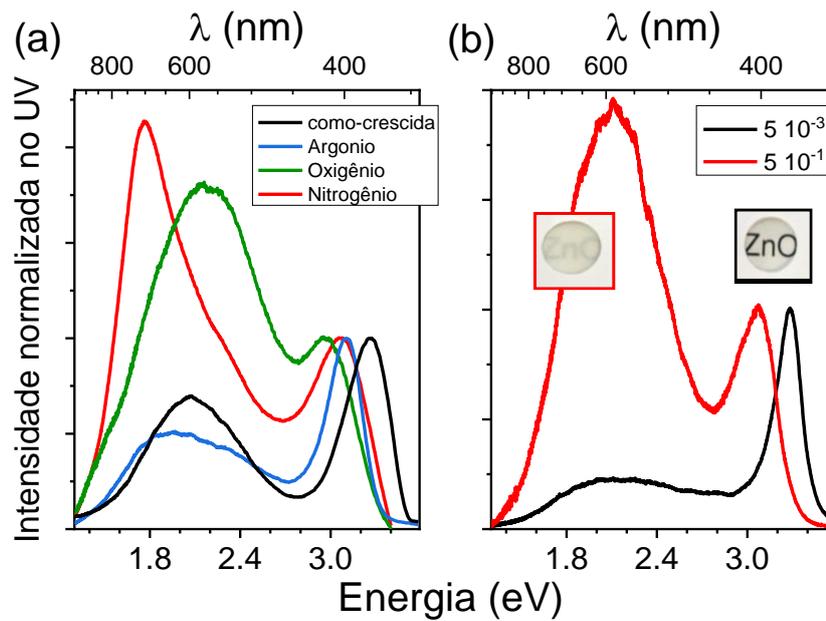


Figura 2 - Os espectros de fotoluminescência de ZnO obtidos em temperatura ambiente com excitação em 325 nm evidenciam duas abordagens: (a) efeitos de tratamento térmico em atmosfera controlada e (b) efeitos de condição de síntese associadas à molaridade da solução precursora empregada na spray-pirólise.

Em outra abordagem, quando um elemento diferente (impureza) é incorporado ao sólido, ocorre uma distorção no arranjo inicial de átomos devido ao deslocamento da posição inicial dos átomos. Isto afeta a interação eletrostática entre seus vizinhos, resultando no aumento ou diminuição de E_g . No caso da incorporação de íons de metais de transição (MT) ou terras-raras (TR), o campo elétrico (campo cristalino) da matriz causa também um desdobramento da energia dos orbitais atômicos da impureza. Esta separação de energia (orbitais d dos metais de transição e os orbitais f das terras raras) dá origem a emissões ópticas específicas, considerando as transições eletrônicas permitidas, os sítios de ocupação tetraédricos ou octaédricos, e a valência destes íons. Um bom exemplo ocorre na utilização do ZnO como matriz. Quando dopado com um elemento que possui estados de valência distintos, a PL pode ser uma ferramenta complementar para determinar a ocupação do dopante na rede cristalina, como no caso do cobalto (Co), que apresenta os estados de oxidação mais comuns +2 e +3 em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

A Figura 3(a) exibe a emissão óptica do ZnO dopado com cobalto (MT) também preparado por spray-pirólise. Nota-se uma emissão na região vermelha do espectro visível em 1,85 eV associada à transição eletrônica entre os níveis de energia 2E e 4A_2 .



Esta emissão é uma assinatura característica do íon na valência +2 (Co^{2+}), indicando uma alta probabilidade de ocupação substitucional do Co no lugar do Zn em um sítio tetraédrico da estrutura cristalina do ZnO. Adicionalmente, no ZnO puro, observa-se uma banda de emissão larga, mas de baixa intensidade, ao redor de 2,25 eV. Quando dopado com cobalto, evidencia-se uma emissão mais intensa, dominante ao redor de 2,66 eV (região azul). Esta sintonização de defeitos por meio de impurezas oferece a possibilidade de correlacionar determinadas características que potencializam o desempenho do material em diversas aplicações, como no caso de sensores de gás de ozônio. A dopagem com cobalto acarretou uma detecção seletiva do gás ozônio 36 vezes maior do que para uma matriz de ZnO pura, com a vantagem de detecção de níveis tão baixos quanto 21 ppb[4].

A mesma estratégia adotada para alterar a cristalinidade durante a síntese (através da molaridade da solução precursora) causa efeitos interessantes na emissão óptica de íons terra-raras como no caso do érbio exibido na Figura 3(b). A emissão do Er^{3+} no infravermelho em torno de 1,5 μm (0,8 eV), atribuída à transição $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$, é utilizada amplamente na tecnologia de comunicações por fibra óptica[5]. Podemos notar que a cristalinidade da matriz impactou na largura de linha da emissão dominante de 5,2 meV para 7,1 meV conforme a cristalinidade decresce. Por outro lado, uma deconvolução indica um maior efeito *Stark* no caso da cristalinidade aprimorada, uma vez que o campo médio cristalino aumenta para um maior ordenamento dos cristalitos hexagonais que constituem a matriz de ZnO[5]. Do ponto de vista de aplicações, as bandas estreitas são preferíveis na comunicação óptica tradicional e amplificação de canais específicos, enquanto as bandas largas são necessárias para sistemas de multiplexação em larga escala, amplificadores e sensores ópticos multifuncionais.

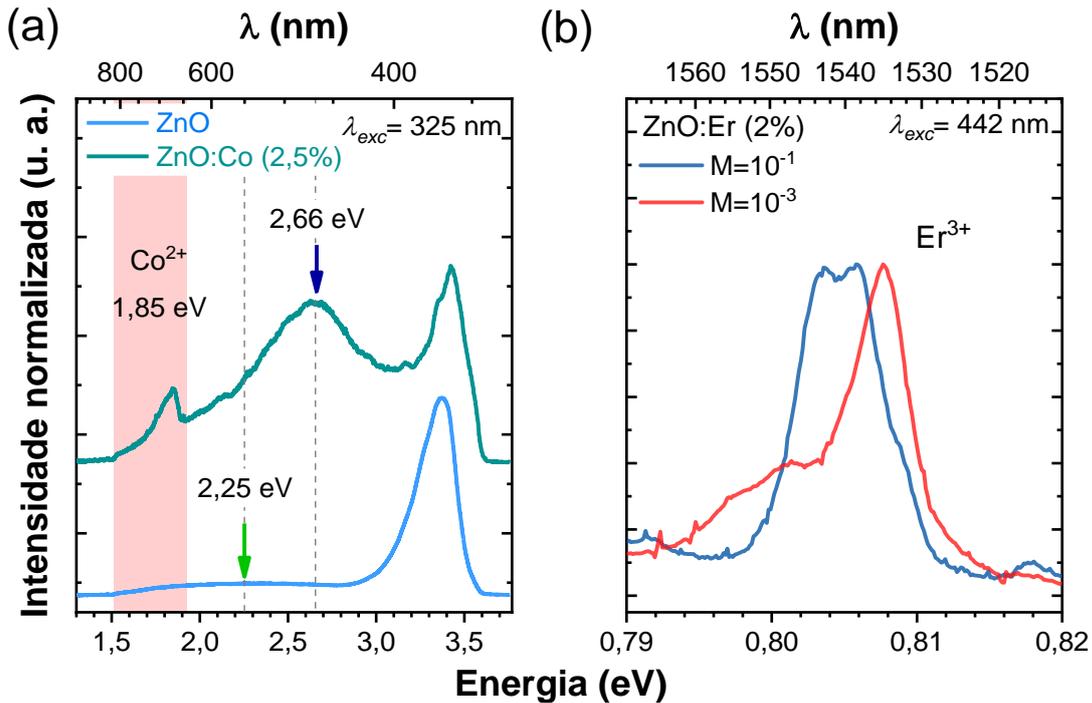


Figura 3 - (a) Espectros de PL do ZnO puro e dopado com 2,5 % de cobalto, obtidos utilizando uma fonte de excitação de luz ultravioleta ($\lambda_{exc} = 325$ nm). A faixa vermelha indica a região de emissão do íon de Co^{2+} e as setas indicam a região de emissão da banda larga associada aos defeitos da matriz de ZnO. (b) Espectros de PL do ZnO dopado com 2% de érbio para uma maior ($M=10^{-1}$) e menor ($M=10^{-3}$) molaridade, obtidos usando luz azul ($\lambda_{exc} = 442$ nm) como fonte de excitação.

CONCLUSÕES

A fotoluminescência, técnica não-destrutiva e acessível, possui grande versatilidade na caracterização de sistemas diversos. Neste artigo, mostramos que o monitoramento de emissões ópticas é uma ferramenta diagnóstica aplicável na engenharia de defeitos do óxido de zinco. Por meio da variação da molaridade adotada na síntese por spray-pirólise ou pelo uso de atmosferas controladas no pós-tratamento térmico foi possível modular a cristalinidade e os tipos de defeitos neste material. Como consequência, associamos as emissões ópticas a assinaturas específicas, tais como as características de metais de transição, como o cobalto, e o alargamento de linhas de emissão devido ao campo cristalino, como no caso do érbio.



REFERÊNCIAS

- [1] Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil, (n.d.). <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs> (accessed November 29, 2024).
- [2] M.A. Omary, H.H. Patterson, Luminescence Theory, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (1999) 1186–1207. <https://doi.org/10.1006/RWSP.2000.0160>
- [3] L. Cabral, V. Lopez-Richard, J.L.F. Da Silva, G.E. Marques, M.P. Lima, Y.J. Onofre, M.D. Teodoro, M.P.F. de Godoy, Insights into the nature of optically active defects of ZnO, J Lumin 227 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2020.117536>.
- [4] 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>.
- [5] 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>.