



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin”

DIEGO LEONARDO SILVA SCOCA

Investigação das propriedades óptico-estruturais de filmes finos de TiO_2 dopados com íons terras-raras para o desenvolvimento de novos materiais emissores de luz

CAMPINAS

2018

DIEGO LEONARDO SILVA COCA

Investigação das propriedades óptico-estruturais de filmes finos de TiO₂ dopados com íons terras-raras para o desenvolvimento de novos materiais emissores de luz

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em CIÊNCIAS

Orientador: Fernando Alvarez

Co-orientador: Antônio Ricardo Zanatta

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO DIEGO LEONARDO SILVA COCA, ORIENTADA PELO PROF. DR. FERNANDO ALVAREZ E COORIENTADA PELO PROF. DR. ANTÔNIO RICARDO ZANATTA

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1247688/2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Maria Graciele Trevisan - CRB 8/7450

Scoca, Diego Leonardo Silva, 1987-
Sco16i Investigaçã das propriedades óptico-estruturais de filmes finos de TiO₂
dopados com íons terras-raras para o desenvolvimento de novos materiais
emissores de luz / Diego Leonardo Silva Scoca. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Fernando Alvarez.
Coorientador: Antônio Ricardo Zanatta.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física
Gleb Wataghin.

1. Dióxido de titânio. 2. Íons terras-raras. 3. Fotoluminescência. 4. Sensor
de temperatura. 5. Filmes finos. I. Alvarez, Fernando, 1946-. II. Zanatta,
Antônio Ricardo, 1967-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Investigation of the optical-structural properties of TiO₂ doped with rare earth ions towards the development of new light emitting materials

Palavras-chave em inglês:

Titanium dioxide

Rare earth ions

Photoluminescence

Temperature sensor

Thin films

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Alvarez [Orientador]

Gustavo Silva Wiederhecker

Thiago Pedro Mayer Alegre

Máximo Siu Li

Tomaz Catunda

Data de defesa: 23-03-2018

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **DIEGO LEONARDO SILVA COCA** – RA **060155** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 23 / 03 / 2018.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Fernando Alvarez – Orientador – IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Gustavo Silva Wiederhecker – IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Thiago Pedro Mayer Alegre – IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Maximo Siu Li – IFSC/USP
- Prof. Dr. Tomaz Catunda – IFSC/USP

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS
2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Dal e Doni
e a minha amada esposa Isis

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente aos meus pais Donizete Scoca e Adalcina Barbosa da Silva Scoca, bem como meus irmãos Leon Augusto Silva Scoca e Gabriela Silva Scoca por todo o amor, carinho, atenção, cuidado e presença que sempre tiveram comigo desde sempre.

A minha esposa maravilhosa Isis Sacramento da Silva, que sempre me apoiou e aguentou a barra desses últimos anos, com muito amor, carinho e companheirismo. Te amo amore.

Agradeço imensamente meu orientador Fernando Alvarez pela oportunidade, dedicação, discussões sobre física, viagens a São Carlos, ensinamentos e amizade desfrutados nesses 6 anos sob sua orientação.

Não menos importante, terei dívidas eternas com meu co-orientador Antônio Ricardo Zanatta, que nunca deixou a distância geográfica diminuir sua presença nas infinitas medidas experimentais realizadas em seu laboratório em São Carlos, nas discussões dos resultados, nas correções de artigos, relatórios, resumos de congressos, dissertação e tese. Ambos, Fernando e Ricardo, possuem um currículo que diz por si só, e são pessoas sensacionais, que tornaram minha caminhada na pós-graduação menos árdua, mais produtiva e muito gratificante. Ambos são profissionais extremamente qualificados, dedicados, eficientes, organizados e produtivos, inspirando as pessoas ao seu redor. Meu eterno e sincero obrigado aos dois.

Aos meus maravilhosos colegas de laboratório Vinícius, Silvia, Ricardo e Yves pelas ricas e produtivas discussões sobre os mais diversos assuntos, as partidas de vôlei e basquete e aos diversos encontros fora do lab. Também agradeço aos colegas que passaram por aqui neste tempo: Raul e Bruno. Vocês são demais. Em especial, gostaria de agradecer ao Vini, que sempre foi muito atencioso nas discussões sobre este trabalho, além de ser um profissional fenomenal no laboratório, do qual tive a oportunidade de trabalhar ao lado e aprender muito.

Aos muitos amigos que fiz no IFGW nesses 12 anos em Campinas, dos quais cito alguns deles aqui: Giácomo, Bacani, Douglas, Elkin, Duber, Yovanny, Débora, Dalson, Brunão, Herminiane, Tiago Botari e Daiane. Também agradeço a amizade construída fora do IFGW com o Garden, PV, Vini Mastelaro, Rafão, Gil, Curva, Marcola e Marco Aurélio. Valeu demais galera!

Ao pessoal das secretarias e do financeiro pela simpatia e eficiência: Márcia, Luciana, Armando, Flávia, Alessandra, Caroline, Juliana, Lidiane e Rose.

Aos professores que trabalhei nas quatro oportunidades que fui PED: Thiago Alegre, Roversi, Odilon, Rickson, Pedro Holanda, Oscar e David Chinelato.

Aos professores que ministraram cursos incríveis na pós-graduação: Daniel Ugarte e Newton Frateschi. As disciplinas que tive o prazer de cursar com eles foram realmente valiosas.

Aos professores da banca por aceitarem o convite.

As agências de fomento da CAPES e FAPESP por possibilitarem as facilidades necessárias para este trabalho acontecer.

RESUMO

O dióxido de titânio, TiO_2 , tem atraído grande atenção da indústria devido suas aplicações em dispositivos fotovoltaicos e em (foto-)catálise. O TiO_2 é um semicondutor de gap grande e possui duas formas alotrópicas de bastante interesse para a indústria, sendo elas a fase anatase e rutilo, ambas com células unitárias tetragonais. Além disso, o TiO_2 é um material relativamente barato e passível de ser sintetizado através de vários métodos diferentes. Por sua vez, os elementos conhecidos como íons terras raras (TR) possuem grande atrativo científico e tecnológico pelo fato de apresentarem a camada eletrônica 4f incompleta e blindada pelas camadas mais externas, sendo utilizados em telecomunicações, lasers, magnetos, displays coloridos etc. Tomando proveito das qualidades do TiO_2 e dos íons TRs, o objetivo deste trabalho foi produzir e estudar filmes finos de TiO_2 dopados com os elementos Sm, Tb e Tm para o desenvolvimento de novos materiais emissores de luz. Deste modo, além da dopagem individual também foram produzidos filmes finos de TiO_2 co-dopados com Sm+Tb, Sm+Tm e Sm+Tb+Tm com o intuito de obter emissões de luz com diferentes comprimentos de onda. As deposições dos materiais foram feitas mediante pulverização catódica (sputtering) de um alvo de titânio, convenientemente adaptado para comportar os precursores sólidos do elemento TR desejado, utilizando um feixe de íons de Ar^+ . As condições de deposição resultaram em filmes amorfos com espessura de $\sim 320\text{nm}$. As características ópticas, estruturais e luminescentes originais destes filmes foram modificadas através de um tratamento térmico cumulativo em um fluxo de oxigênio, ligeiramente superior à pressão atmosférica, a 600, 800, 1000 e 1170°C, com duração de 30 minutos em cada etapa. Os filmes tiveram suas propriedades composicionais e químicas investigadas por Espectroscopia de Elétrons Fotoemitidos, XPS. Medidas de transmissão na região UV-VIS-NIR proporcionaram as informações ópticas, enquanto as propriedades estruturais foram estudadas por espectroscopia Raman. As características da fotoluminescência foram obtidas excitando os TRs³⁺ de maneira quase ressonante utilizando fótons com 488nm de comprimento de onda. Além disso, filmes selecionados de acordo com suas propriedades particulares tiveram sua fotoluminescência estudada em função da temperatura. Os resultados experimentais indicaram que o tipo de dopagem controla a cinética de evolução de fase do TiO_2 , na qual os filmes dopados estabilizam a estrutura cristalina na fase anatase, fenômeno bem reportado na literatura, enquanto a fase rutilo é promovida quando os filmes são co-dopados, que é um resultado inesperado para esse sistema. Esse fenômeno é regido pelas vacâncias de oxigênio presentes no material e foi proposta uma abordagem termodinâmica para a descrição de tal comportamento. As emissões de luz dos filmes AD (*as deposited*) são largas, causadas pela sobreposição das emissões provindas de íons sob efeito de diferentes campos cristalinos. Entretanto, a realização de tratamentos térmicos torna as emissões estreitas nos filmes dopados, mas mantém a característica alargada nos filmes co-dopados, indicando que os íons assumem posições diferentes na matriz quando são inseridos sozinhos ou em conjunto. Finalmente, foi apresentado um novo sensor de temperatura baseado no deslocamento das linhas de emissão do filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$, tratado a 600°C, em função da temperatura. As causas desse fenômeno são discutidas e comparadas com materiais similares, mostrando a viabilidade desse sistema como sensor remoto de temperatura no intervalo entre -190 e 480°C.

ABSTRACT

Titanium dioxide, TiO_2 , has been attracted great attention due to their applications in photovoltaic and photo-catalysis. TiO_2 is a wide gap semiconductor and have two interesting allotropic forms used by the industry, being them anatase and rutile, both having tetragonal unit cells. Besides that, TiO_2 is a relative cheap material and can be easy synthesized from different ways. Take apart, the Rare Earth (RE) ions have a huge scientific and technological appeal because their unfilled and shielded 4f levels, being applied in telecommunication, lasers, magnets, color displays etc. Taking advantage from both TiO_2 and RE properties, this work was devoted to study TiO_2 thin films doped with Sm, Tb and Tm in order to achieve new light emission materials. Thus, in addition to single doping, TiO_2 thin films co-doped with Sm+Tb, Sm+Tm and Sm+Tb+Tm were also produced in order to obtain light emissions at different wavelengths. The depositions were done by sputtering a pure titanium target, properly adapted to support the RE solid precursors, with an Ar^+ ion beam. The deposition conditions produced amorphous thin films with 320nm of thickness. The original optical, structural and luminescent properties were modified through thermal annealing treatments (30min long) in a flow of oxygen at 600, 800, 1000 and 1170°C. The chemical and compositional properties were investigated by XPS. UV-VIS-NIR transmission measurements provided the optical information, while the structural properties were studied by Raman spectroscopy. The luminescent characteristics were obtained by exciting the RE^{3+} ions, quasi-resonantly with 488nm photons. Furthermore, some samples had their PL investigated as a function of temperature. All results indicated that the doping details control the dynamic of TiO_2 phase transformation such that: the doped films stabilize in the anatase phase (a well know phenomenon), whereas the rutile phase were achieved in the co-doped films (which is unexpected). This behavior is governed by the oxygen vacancies in the TiO_2 matrix and a thermodynamic approach was invoked to describe such phenomenon. Luminescence from AD films is broad as a result of overlapping emissions coming from different crystal field experienced by the RE ions. Thermal annealing of the doped films produces sharp luminescent features, whereas the broad signal persisted in the co-doped films, indicating that the RE ions assume different lattice positions whether immersed apart or together. Finally, a new temperature sensor based on the temperature-induced light emission wavelength shift of the Tm^{3+} -doped TiO_2 film is proposed. The phenomenon was discussed and compared with similar temperature sensors, showing the viability of this system as a remote temperature sensor in the -190 to 480°C range.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Células unitárias das fases anatase, rutilo e bruquita do TiO₂. As estruturas cristalinas não estão em escala e os átomos de Ti são representados pelas esferas cinza enquanto os átomos de O são representados pelas esferas vermelha.*21
- Figura 2: Diagrama de pressão vs temperatura das fases anatase e rutilo do TiO₂. Note que a transição de fase (anatase → rutilo) ocorre em torno de 600°C a pressão ambiente [10].*22
- Figura 3: Densidade de probabilidade em função do raio atômico das camadas 4f, 5s, 5p e 6s do Gd⁺, calculado pela teoria de Hartree-Fock para um íon livre [26].*25
- Figura 4: Níveis de energia observados dos íons TRs trivalentes dopando cristais de LaCl₃, adaptado do livro do Dieke. As energias são representadas em cm⁻¹ e em eV. A região visível do espectro eletromagnético também é mostrada.*26
- Figura 5: Sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes finos. Esta câmara de deposição contém dois canhões de íons, um porta amostra, um porta alvos e um sistema de vácuo. Além disso, esta câmara é conectada por uma câmara de transferência até um sistema de análise de XPS.*30
- Figura 6: Ilustração da adaptação feita no alvo de Ti para comportar pequenas quantidades de materiais sólidos contendo os elementos TRs desejados.*31
- Figura 7: Espectros Raman de todos os filmes AD. O caráter amorfo de todos os filmes é claramente evidenciado. O substrato de sílica também é mostrado a título de comparação e os espectros foram deslocados verticalmente apenas para facilitar a visualização.*34
- Figura 8: Espectros Raman em função do tratamento térmico para o filme puro e os filmes dopados com apenas um TR (Sm, Tb e Tm). As linhas tracejadas e cheias indicam modos vibracionais das fases anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.*35
- Figura 9: Espectros Raman em função do tratamento térmico para os filmes co-dopados. Novamente, as linhas tracejadas e cheias indicam modos vibracionais referentes às fases*

- anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente. Novamente, os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.....* 36
- Figura 10: Exemplo da convolução feita nos espectros Raman na região entre 250 e 720cm⁻¹. A deconvolução foi realizada utilizando Lorentzianas e foi desconsiderado o modo vibracional principal da anatase em ~144cm⁻¹. (b) porcentagem relativa da fase rutilo em cada filme que apresenta ambas as fases, em função da temperatura de TT.* 38
- Figura 11: Espectros totais dos filmes não dopado e dopados com Sm, Tb e Tm medidos logo após as deposições. Os picos são devido aos elétrons fotoemitidos dos níveis eletrônicos indicados na figura, o que permite identificar os elementos químicos presentes nos filmes. Os espectros foram tomados utilizando as mesmas condições experimentais.* 43
- Figura 12: Espectro em alta resolução na região referente aos elétrons fotoemitidos O1s e Ti2p, dos filmes puro, dopado com Tm e co-dopado com Sm+Tb (AD e após TT a 600°C). Os espectros foram convoluídos utilizando curvas Voigt e foram normalizados e deslocados para facilitar a visualização.....* 44
- Figura 13: Espectros em alta resolução na região dos elétrons fotoemitidos dos níveis Sm4d, Tb4d e Tm4d, para os filmes após o TT a 800°C. Todos os espectros foram obtidos sob as mesmas condições experimentais de resolução espectral, número de scan, posição espacial em relação à fonte de raio-x e ao espectrômetro, “pass energy” etc. Todos os espectros tiveram o background retirado utilizando o método de Shirley, foram normalizados e deslocados verticalmente por questões de clareza.* 45
- Figura 14: Espectros de transmissão dos filmes finos puro e dopados com Sm, Sm+Tb e Sm+Tm, antes e após o TT a 1000°C. Os filmes co-dopados apresentam um red-shift após o TT enquanto os filmes dopados e o puro não apresentam um deslocamento apreciável da borda de absorção.* 47
- Figura 15: Coeficientes de absorção obtidos dos espectros de transmissão utilizando o método de Swanepoel. Os filmes dopados com Tb e Tm possuem características similares ao filme dopado com Sm, do mesmo modo que os espectros do filme dopado com Sm+Tb+Tm são similares aos do filme dopado com Sm+Tm.* 49
- Figura 16: Densidade de defeitos obtida através da integração na região de absorção sub-bandgap para cada filme fino em função das temperaturas de TT.....* 50

- Figura 17: Representação de T_{auc} para os filmes TiO_2 puro, $TiO_2:Sm$, $TiO_2:Sm+Tb$ e $TiO_2:Sm+Tm$, tanto para a situação AD quanto após a etapa de TT a $1000^\circ C$. Também são apresentados os ajustes realizados na região linear de cada espectro, cuja intersecção com a abscissa fornece o valor do gap óptico.....53*
- Figura 18: Evolução dos valores dos gaps ópticos em função das temperaturas de TT. Fica claro o efeito da codopagem dos filmes de TiO_2 com os elementos TRs, que induzem o surgimento da fase rutilo que, por sua vez, possui um bandgap menor que a fase anatase. As barras de erro consideram incertezas da espessura dos filmes e diferentes conjuntos de pontos utilizados na extrapolação linear.54*
- Figura 19: Níveis de energia simplificado dos íons trivalentes Sm, Tb e Tm [27]. A seta no sentido para cima indica o comprimento de onda do fóton de excitação, enquanto as linhas coloridas no sentido para baixo indicam os comprimentos de onda dos fótons emitidos. As cores escolhidas são apenas para exemplificar as transições, não havendo exatidão entre a cor escolhida e o comprimento de onda emitido de fato.....55*
- Figura 20: Espectros de PL dos filmes dopados com Sm, Tb e Tm em função do TT. As emissões estão identificadas pelas transições radiativas indicadas na Figura 19. Os espectros foram deslocados para facilitar a visualização e foram normalizados pelo fator multiplicativo indicado em cada espectro.....56*
- Figura 21: Espectros de PL dos filmes finos co-dopados em função do TT. As emissões também seguem a legenda apresentada no esquema de níveis de energia da Figura 19. Os espectros foram normalizados pelo fator multiplicativo indicado ao lado de cada curva e o deslocamento vertical serve apenas para facilitar a visualização.....57*
- Figura 22: Espectros de fotoluminescência dos filmes AD dopados com Sm, Tb e SmTb em função da temperatura. Os filmes foram excitados de maneira quase ressonante (laser com comprimento de onda de 488nm) e foram medidos de $-190^\circ C$ até $110^\circ C$, com intervalos de $50^\circ C$60*
- Figura 23: Intensidade da PL em função da temperatura da amostra para os filmes AD dopados com Sm, Tb e Sm+Tb. Vale notar que emissão principal do Tb (Tb1) possui sua intensidade dependente da temperatura, enquanto as emissões do Sm (Sm1, Sm2 e Sm3) são praticamente insensíveis a variação da temperatura da amostra.61*

- Figura 24: Características espectrais da emissão que podem ser utilizadas como sensores de temperatura. Adaptada de [94]. 63
- Figura 25: Espectro de PL do filme fino $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ medido a temperatura ambiente. A amostra foi excitada com comprimento de onda de 488nm e suas emissões estão identificadas segundo o diagrama de níveis de energia simplificado apresentado do lado direito da figura. 64
- Figura 26: Espectros de PL do filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ e do cristal de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), para 3 temperaturas diferentes. As linhas de emissão do rubi se alargam e se sobrepõem com o aumento da temperatura. O filme apresenta um blue-shift e o cristal de rubi apresenta um red-shift. Note que os espectros são apresentados com a mesma janela em comprimento de onda, ou seja, com 15 nm de largura, facilitando a comparação do deslocamento espectral e da largura de cada emissão. 65
- Figura 27: Posição das linhas T_1 , T_2 e T_3 , referentes às três emissões do Tm^{3+} consideradas, em função da temperatura, que varia entre 83K (-190°C) a 733K (460°C). As equações dos ajustes lineares para o comprimento de onda em função da temperatura também são apresentadas. As barras de erros levam em conta a resolução experimental ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), diferentes rotinas de medida, e o processamento-análise dos dados (mudanças resultantes da remoção do background, por exemplo). 66
- Figura 28: Níveis de energia do Tm^{3+} em duas matrizes diferentes: Y_2O_3 [27] e $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ [100]. Por simplicidade, o modelo leva em conta apenas três componentes Stark para cada nível, sendo elas a mais baixa (índice 0), a central (índice 1) e a mais alta (índice 2). Também são apresentados os valores da energia (em cm^{-1}) de cada componente considerada. 67
- Figura 29: Comparação do deslocamento no comprimento de onda em função da temperatura dos filmes de TiO_2 dopados com Sm e Tm (este trabalho) com os resultados encontrados na literatura para o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [109], $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ [110] e $\text{YAG}:\text{Sm}^{3+}$ [107]. 69
- Figura 30: Termos da Hamiltoniana referente ao campo central (elétrons sob ação do campo nuclear), a repulsão eletrônica, o acoplamento spin-órbita e o campo cristalino. Também

<i>pode-se notar a notação espectroscópica e as ordens de grandeza entre os níveis de energia para cada interação considerada.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 31: Notação espectroscópica e preenchimento da camada 4f com os elétrons dos íons trivalentes do Sm, Tb e Tm. As setas com sentido para cima representam elétrons com spin +1/2 e as com sentido para baixo representam elétrons com spin -1/2. A partir das regras de Hund obtem-se a notação espectroscópica para os estados fundamentais dos íons Sm^{3+}, Tb^{3+} e Tm^{3+}</i>	<i>85</i>
<i>Figura 32: Diagrama esquemático representando os espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). Os níveis de energia tracejados representam o estado virtual.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 33: Espectros Raman de amostras padrões contendo a fase anatase e rutilo do TiO_2. Os espectros foram medidos a temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação foi de 488nm.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 34: Imagem ilustrando a montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros Raman. O equipamento é da marca Renishaw, modelo micro-probe RM2000, onde se pode observar o caminho percorrido pelos fótons do laser até incidir na amostra (setas azuis) e retornar para o detector do tipo CCD (seta alarajanda).</i>	<i>91</i>
<i>Figura 35: Esquema dos níveis de energia envolvidos em medidas de XPS. E_F é a energia de Fermi, E_C^* é a energia cinética em relação ao nível de vácuo da amostra, E_C é a energia cinética em relação ao nível de vácuo do espectrômetro, E_{lig} em relação ao nível de Fermi dos fotoelétrons que são criados pela incidência de raio-x com energia $h\nu$ sobre os elétrons no nível $E_{n,l,j}$. Φ denota as funções trabalho da amostra e do espectrômetro. Devido à existência de contato elétrico, o nível de Fermi da amostra e do espectrômetro é igual.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 36: Analisador semiesférico utilizado para capturar e selecionar os elétrons fotoemitidos do material analisado. O tom de cinza representa a densidade de elétrons em cada região.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 37: (a) Montagem experimental utilizada nas medidas de transmissão óptica. Observam-se as fibras ópticas que conduzem a luz branca da fonte de luz até o</i>	

espectrômetro, após passar pelo substrato. O computador possui o software para controle e aquisição dos dados (b) Caminho percorrido pela luz, gerada pelas lâmpadas até chegar ao espectrômetro, com incidência perpendicular ao substrato, utilizando a montagem apresentada em (a).96

Figura 38: Espectro característico de filme fino obtido pela técnica de transmissão óptica. A figura apresenta o espectro do filme fino não dopado de TiO_2 AD e o sinal do substrato de sílica onde o filme fino foi depositado. As franjas de interferência são devidas as múltiplas interferências da luz nas interfaces ar-filme e filme-substrato.97

Figura 39: Exemplo de um processo fotoluminescente, onde há a emissão de luz após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um material e sua posterior recombinação radiativa.99

Figura 40: Espectro do filme fino $TiO_2:Sm^{3+}$ (AD) apresentando a região dos fótons espalhados inelasticamente (Raman) e a região da PL devido os íons de Sm, medida a temperatura ambiente. Nota-se o sinal remanescente do laser utilizado para excitar o filme, a componente amorfa (característica das condições de deposição) e as quatro emissões de luz provindas das transições radiativas dos íons de Sm^{3+}99

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Principais propriedades relacionadas às fases anatase e rutilo do TiO₂, adaptada de [10].</i>	23
<i>Tabela 2: Parâmetros de deposição utilizados para a produção de todos os filmes finos estudados neste trabalho.</i>	32
<i>Tabela 3: Compilação dos filmes finos produzidos neste trabalho. Os elementos TRs estão representados com a cor que usualmente emitem luz num processo luminescente. Os filmes também estão divididos em dopados vs. co-dopados, além do filme de referência (TiO₂ puro).</i>	32
<i>Tabela 4: Resumo das propriedades estruturais dos filmes finos, em função das temperaturas do tratamento térmico, investigadas por espectroscopia Raman. A abreviação “am.” significa amorfo e as letras “A” e “R” representam as fases anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente.</i>	37
<i>Tabela 5: Concentração atômica relativa dos elementos presentes em cada filme fino AD e após o tratamento térmico a 800°C.</i>	46
<i>Tabela 6: Alguns materiais que apresentam deslocamentos da posição da linha de emissão com a temperatura, suas transições que apresentam tais características, o intervalo da temperatura na qual a variação é linear (em K) e a taxa do deslocamento em comprimento de onda em função da temperatura (em cm⁻¹ · K⁻¹). Também são apresentadas as equações obtidas pelos ajustes realizados aos dados experimentais.</i>	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α	Coeficiente de absorção
λ	Comprimento de onda
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
AD	<i>As Deposited</i>
IBD	<i>Ion Beam Deposition</i>
NIR	<i>Near infrared</i>
O	Oxigênio
PL	<i>Photoluminescence</i>
Sm	Samário
Tb	Térbio
TRs	Terras-Raras
Tm	Túlio
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
TT	Tratamento Térmico
UV	Ultra-violeta
VIS	Visível
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução	19
1.1 Dióxido de titânio: Propriedades e aplicações	20
1.2 Elementos Terras Raras (TRs)	24
1.3 Dopagem do TiO ₂ com íons Terras Raras (TiO ₂ :TR ³⁺)	26
1.4 Objetivo	28
Capítulo 2: Procedimentos experimentais	29
2.1 Sistema de deposição	29
2.2 Parâmetros de Deposição	31
2.2.1 Parâmetros do Tratamento Térmico (TT)	32
Capítulo 3: Resultados Experimentais e Discussão	34
3.1 Propriedades Estruturais (Espectroscopia Raman)	34
3.1.1 Transformação de fase anatase → rutilo	38
3.2 Análise composicional (XPS)	42
3.3 Propriedades ópticas (Transmissão UV-VIS-NIR)	46
3.3.1 Gap óptico	51
3.4 Propriedades Luminescentes	54
3.4.1 Fotoluminescência: excitação quase ressonante ($\lambda_{exc}=488\text{nm}$)	54
3.4.2 Dependência da Fotoluminescência com a temperatura	59
Capítulo 4: Sistema TiO ₂ :Tm – Aplicações como sensor de temperatura	62
Capítulo 5: Considerações finais	72
Referências	75
Apêndices	83
A.1 Terras Raras: Estados fundamentais e níveis de energia	83
A.2 Método de Swanepoel	86
A.3 Técnicas Experimentais	88
A.3.1 Espectroscopia Raman	88

A.3.2 XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy	92
A.3.3 Absorção no UV-VIS-NIR	96
A.3.4 Fotoluminescência (PL)	98
A.4 Comunicações científicas relacionadas a presente tese	100

Capítulo 1: Introdução

A dopagem de materiais semicondutores com elementos Terras-Raras (TRs) tem recebido grande atenção desde o trabalho pioneiro de Ennen et. al. [1] na década de 80, onde semicondutores do tipo III-V e o Si foram dopados com Er, mostrando o potencial optoeletrônico desses sistemas para o desenvolvimento de LEDs (Light Emitting Diodes) e lasers [2]. Um grande exemplo da utilização desses sistemas são os amplificadores ópticos de fibra dopados com érbio (EDFA – Erbium Doped Fiber Amplifier), na qual impurezas de Er são inseridas na fibra de sílica e amplificam o sinal ótico. Este sistema causou uma revolução na transmissão de sinais ópticos e permitiu um grande avanço em telecomunicações.

O interesse nos elementos TRs para o desenvolvimento de materiais emissores de luz deve-se ao fato deles assumirem um estado di- ou tri-valente quando inseridos em um material semicondutor/dielétrico. Nessas condições, os íons $TR^{2+/3+}$ exibem um espectro de luminescência estreito e bem definido, resultado de transições eletrônicas interna na camada 4f. Além disso, combinando-se adequadamente diferentes íons TRs e matrizes hospedeiras, pode-se obter comprimentos de onda de emissão desde o ultra-violeta até o infra vermelho próximo. Deste modo, a procura por novas redes cristalinas/amorfas hospedeiras torna-se interessante para a observação de novos fenômenos de emissão na região UV-VIS-NIR do espectro eletromagnético.

Por sua vez, o TiO_2 é um semicondutor de gap grande que tem sido amplamente aplicado pela indústria de pigmento e nas áreas de fotocatalise e conversão de energia solar. Pelo fato de que o TiO_2 pode ser obtido através de diferentes métodos, assumir a forma de pós ou filmes finos, possuir diferentes fases alotrópicas, ser quimicamente inerte, dentre outras características, este material é uma interessante matriz hospedeira para os íons TRs, sendo uma alternativa promissora para o desenvolvimento de novos materiais emissores de luz.

Neste sentido, este trabalho diz respeito basicamente ao estudo das propriedades óptico-estrutural-luminescentes de filmes finos de dióxido de titânio, TiO_2 , dopados com elementos Terras-Raras (TRs) visando o desenvolvimento de novos materiais emissores de luz. Com o intuito de facilitar o entendimento e a motivação deste trabalho, bem como a apresentação, discussão e aplicações dos resultados experimentais, esta tese está dividida da seguinte forma:

O Capítulo 1 apresenta uma visão geral das principais propriedades do TiO_2 e suas aplicações, as notáveis características dos elementos TRs e o estado da arte do sistema TiO_2 +TR.

O Capítulo 2 é reservado para a descrição do aparato experimental utilizado e os parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes finos, além da estratégia utilizada (tratamento térmico) para a modificação das propriedades estruturais originais dos mesmos que, conseqüentemente, influencia suas características ópticas e luminescentes.

No Capítulo 3 podem ser encontrados os resultados experimentais e a discussão envolvendo os materiais estudados neste trabalho. Deste modo, este capítulo apresenta as propriedades estruturais, composicionais, ópticas e luminescentes dos filmes aqui estudados, bem como a discussão sobre a evolução das características desses materiais ao serem submetidos ao tratamento térmico.

Já o Capítulo 4 trata especificamente da aplicação do filme fino de $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ como sensor de temperatura. Para isso, foi investigado a variação em comprimento de onda das emissões de luz provindas dos íons de Tm (em ~656, 660 e 676nm) em função da temperatura, sob excitação ressonante (488nm). Além disso, essa propriedade foi comparada com o filme $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ e com outros materiais utilizados como sensores de temperatura.

Finalmente, no Capítulo 5 traz as considerações finais e propõe possíveis linhas para a continuação desses temas.

Ademais, o Apêndice traz alguns resultados extras, a descrição teórica dos fenômenos utilizados neste trabalho e os princípios das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras.

1.1 Dióxido de titânio: Propriedades e aplicações

O dióxido de titânio, TiO_2 , tem sido amplamente utilizado principalmente pela indústria de pigmento (por ser fonte de coloração branca) e nos campos de conversão de energia solar e fotocatalise [3]–[5]. Essas aplicações devem-se ao fato do TiO_2 ser um semicondutor de bandgap grande ($>3,0\text{eV}$), quimicamente inerte e resistente a corrosão, relativamente barato e de fácil obtenção, ter um alto índice de refração ($>2,5$) etc. Além disso, o TiO_2 também vêm despertando atenção para aplicações medicinais por ser biocompatível [6].

Este composto é encontrado na natureza sob três formas cristalinas diferentes: anatase, rutilo e bruquita. A fase rutilo é estável enquanto as outras duas são metaestáveis. A fase

bruquita tem uma estrutura cristalina ortorrômbica (grupo espacial $Pbca - D_{2h}^{15}$), é a mais difícil de sintetizar e a menos estudada [7]. As fases anatase e rutilo possuem uma célula unitária tetragonal e possuem um grande interesse industrial. A *Figura 1* apresenta a estrutura cristalina das fases anatase, rutilo e bruquita, respectivamente, onde as esferas cinza representam átomos de Ti e as vermelhas átomos de O.

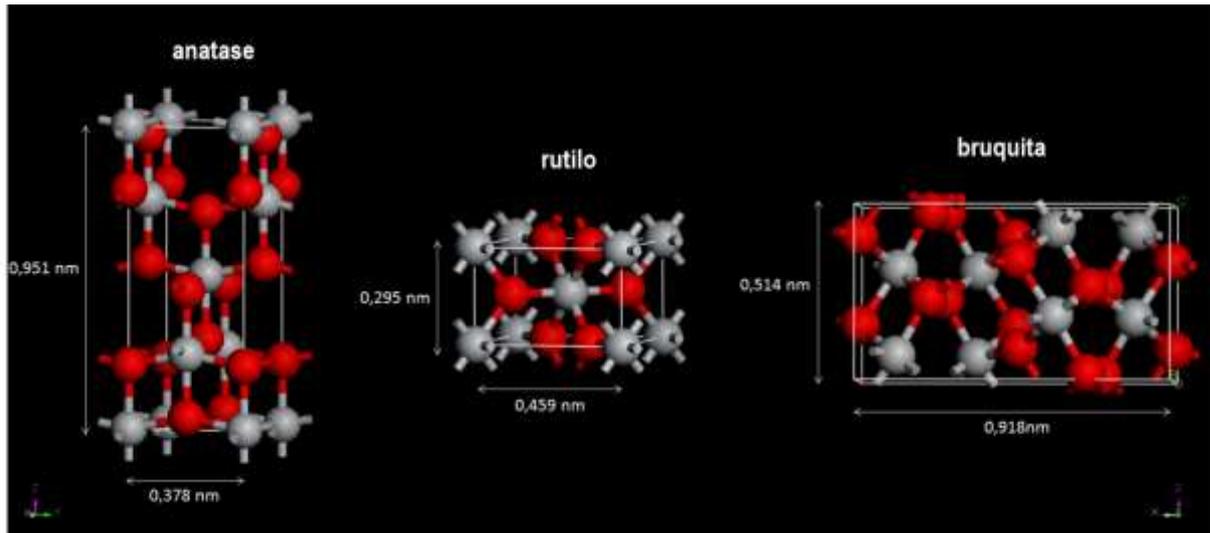


Figura 1: Células unitárias das fases anatase, rutilo e bruquita do TiO_2 . As estruturas cristalinas não estão em escala e os átomos de Ti são representados pelas esferas cinza enquanto os átomos de O são representados pelas esferas vermelha.

Além dessas três fases encontradas naturalmente a pressão atmosférica, são reportadas outras cinco fases do TiO_2 que são encontradas sob altas pressões, sendo elas: TiO_2 II ou srilanquita, um polimorfo ortorrômbico do óxido de chumbo; um polimorfo cúbico do tipo fluorita; um polimorfo do tipo pirita; um polimorfo monoclinico do tipo badeleita (baddeleyite); e um polimorfo do tipo cotunnite [8], [9]. Contudo, esses polimorfos não são muito atrativos para fins de pesquisa e desenvolvimento.

Entretanto, as fases mais comuns e utilizadas pela indústria são as fases anatase e rutilo. Como dito anteriormente, a fase rutilo é a mais estável termodinamicamente, sendo que a fase anatase é metaestável. Portanto, em condições normais de pressão, a transformação anatase \rightarrow rutilo é irreversível. Deste modo, se o TiO_2 possui uma estrutura amorfa, é comum ocorrer a evolução estrutural das fases amorfo \rightarrow anatase \rightarrow rutilo.

A *Figura 2* apresenta o diagrama de pressão vs. temperatura referentes às fases anatase e rutilo do TiO_2 . Pode-se observar que a transição de fase ocorre, a pressão ambiente, próximo de $600^\circ C$. Entretanto, essa transformação não ocorre a uma temperatura específica e é

influenciada por diversos fatores como, por exemplo, as condições de preparação e tratamento térmico. Isso resulta que a transformação de fase anatase → rutilo possa ocorrer em um intervalo de temperatura entre 500° e 1100°C.

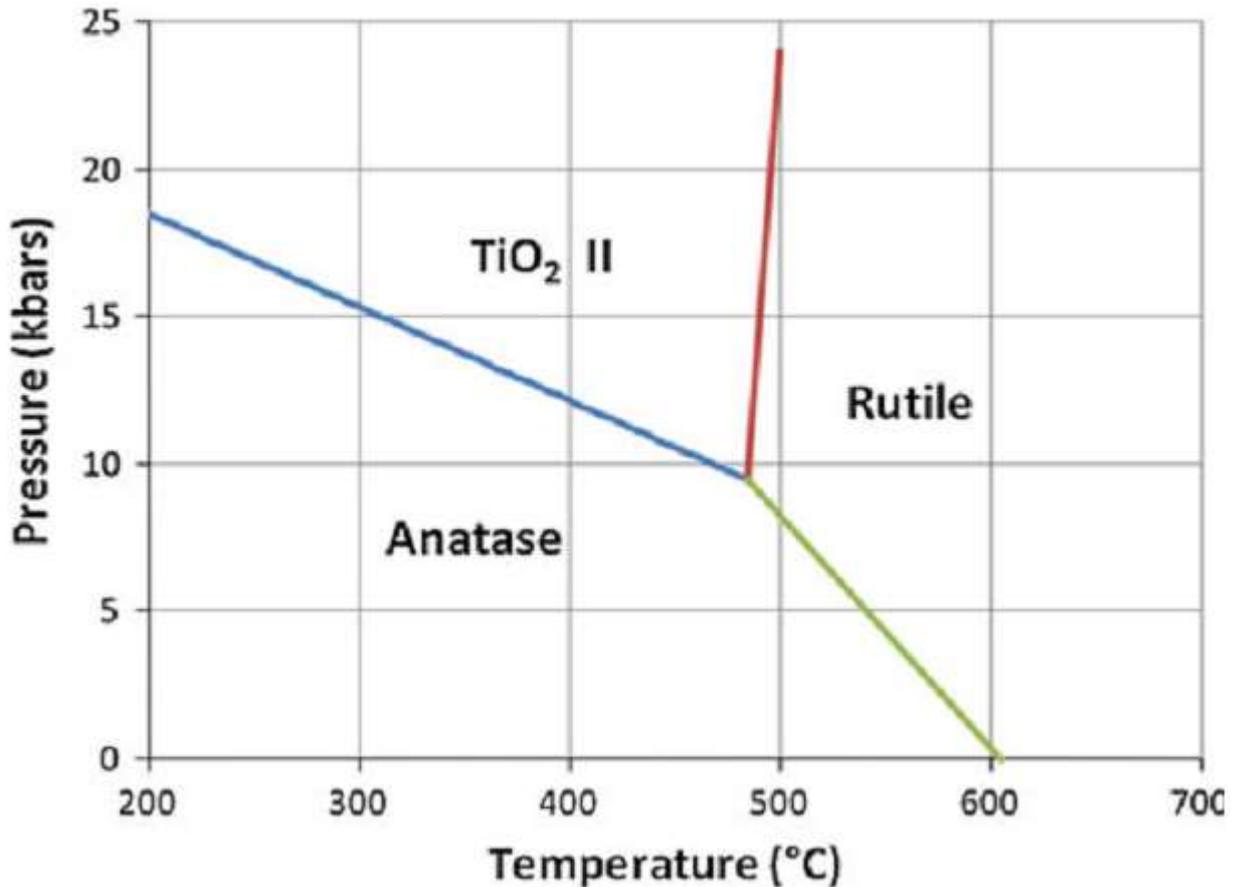


Figura 2: Diagrama de pressão vs temperatura das fases anatase e rutilo do TiO₂. Note que a transição de fase (anatase → rutilo) ocorre em torno de 600°C a pressão ambiente [10].

A Tabela I, adaptada do artigo de revisão sobre a transformação de fase anatase → rutilo do TiO₂ [10], resume algumas propriedades dessas duas principais fases.

Portanto, devido à variedade de propriedades interessantes que essas duas fases do TiO₂ possuem, este material tem sido empregado em diversos campos, tais como: (a) fonte de coloração branca, sendo utilizado como pigmento branco em tintas, alimentos, creme dental, cosméticos etc [11]; (b) fotocatalise, onde é utilizado em células solares sensibilizadas por corante [12], [13], na eletrólise da água para geração de hidrogênio [14], [15], na purificação do ar [16], no tratamento da água [17], em recobrimento auto limpantes [18] etc e; (c) na indústria microeletrônica e fotônica, sendo utilizado como filtros e sensores ópticos, ressonadores, guias de onda, possuindo aplicações em telecomunicações, óptica quântica, óptica não-linear e biosensores [19]–[23].

Propriedade	Anatase	Rutilo
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal
Átomos por célula unitária	4	2
Grupo espacial	I_a^4md	$P_m^{4_2}nm$
Parâmetro de rede (nm)	a=0,3785	a=0,4594
	c=0,9514	c=0,2958
Volume da célula unitária	0,1363	0,0624
Densidade(Kg.m ⁻³)	3894	4250
Bandgap indireto (calculado)		
(eV)	3,23 – 3,59	3,02 – 3,24
(nm)	345,4 – 383,9	382,7 – 410,1
Bandgap experimental		
(eV)	~ 3,2	~ 3,0
(nm)	~387	~ 413
Índice de refração	2,54; 2,49	2,79; 2,903
Dureza (Mohs)	5,5 – 6	6 – 6,5
Módulo de bulk (Gpa)	183	206

Tabela 1: Principais propriedades relacionadas às fases anatase e rutilo do TiO₂, adaptada de [10].

O TiO₂ pode ser preparado na forma de filme fino, pó ou cristal, com o tamanho de grão podendo variar de poucos nanômetros a centenas de nanômetros. Existem basicamente dois métodos de produção desses materiais, sendo eles as rotas por solução e os métodos envolvendo fases gasosas, cada uma com suas especificidades, vantagens e desvantagens [24].

A produção do TiO₂ utilizando rotas de solução pode ser feita através de métodos de hidrólise e precipitação, métodos hidrotérmicos/solvotérmicos, métodos de micro emulsão, pirólise, sínteses eletroquímicas e sínteses de sol-gel. Já a utilização de fases gasosas na produção do TiO₂ pode ocorrer através de Chemical Vapor Deposition (CVD), Spray Pyrolysis Deposition (SPD) e Physical Vapor Deposition (PVD). O método envolvendo PVD pode ser realizado ainda através de diferentes técnicas, como a evaporação térmica, a evaporação por feixe de elétrons, pulverização catódica (sputtering) utilizando corrente contínua ou rádio frequência e implantação iônica.

Neste trabalho, as amostras de filmes finos foram depositadas por sputtering através da técnica de Deposição por Feixe de Íons (IBD - Ion Beam Deposition). Maiores detalhes dessa técnica e dos parâmetros utilizados na produção dos filmes serão apresentados no **Capítulo 2**.

1.2 Elementos Terras Raras (TRs)

Como comentado anteriormente, os íons TRs têm a habilidade de emitir luz quando inseridos em materiais semicondutores/dielétricos. Deste modo, esta seção fornecerá maiores detalhes sobre esses elementos.

São chamados Terras Raras o conjunto de elementos químicos formado pela série dos lantanídeos (6ª linha da tabela periódica), que se inicia com o lantânio (La, $Z=57$) e termina no lutécio (Lu, $Z=71$), mais os elementos escândio (Sc, $Z=21$) e ítrio (Y, $Z=39$). Esse nome foi dado a esse conjunto de elementos pelo fato deles serem encontrados na forma de terras (óxidos) que pareciam ser escassos. Entretanto, hoje em dia sabe-se que eles não são tão raros assim [25].

A característica mais marcante dos íons lantanídeos é o fato deles possuírem a camada 4f blindada pelas camadas 5s e 5p. Além disso, esses íons possuem a camada 4f incompleta, com exceção do lantânio, que não possui elétrons nessa camada e o lutécio, que possui a camada 4f completa. Essas duas características combinadas resultam no comportamento que tornam os TRs importantes, valiosos e desejados para as mais diversas aplicações tecnológicas. Isso se deve ao fato das transições eletrônicas ocorrerem entre os níveis de energia dentro da camada 4f que, por ser blindada pelas camadas mais externas, se assemelham a transições atômicas de gases, ou seja, o comprimento de onda da emissão é praticamente constante. Entretanto, a intensidade e o formato das emissões são sensíveis a matriz hospedeira, pois esta influencia os processos de excitação dos íons TRs.

Deste modo, a *Figura 3* mostra a densidade de probabilidade, dada pelo quadrado da função de onda radial, calculada pela teoria do íon livre de Hartree-Fock para o Gd^{+} . Nota-se que a camada 4f está mais próxima do núcleo e é blindada pelas camadas 5s e 5p.

Geralmente os íons TRs são encontrados no estado 3+ quando inseridos em uma matriz hospedeira, apesar de haver casos nos quais eles podem ser encontrados no estado divalente (Sm^{2+} , Yb^{2+} e Eu^{2+}) ou tetravalente (Tb^{4+}). Um excelente trabalho sobre os níveis de energia dos íons TRs foi feito por Dieke [27] no final dos anos 60, no qual ele compilou todas as transições desses elementos em seus estados trivalentes, se tornando um dos trabalhos mais relevantes e famosos da área.

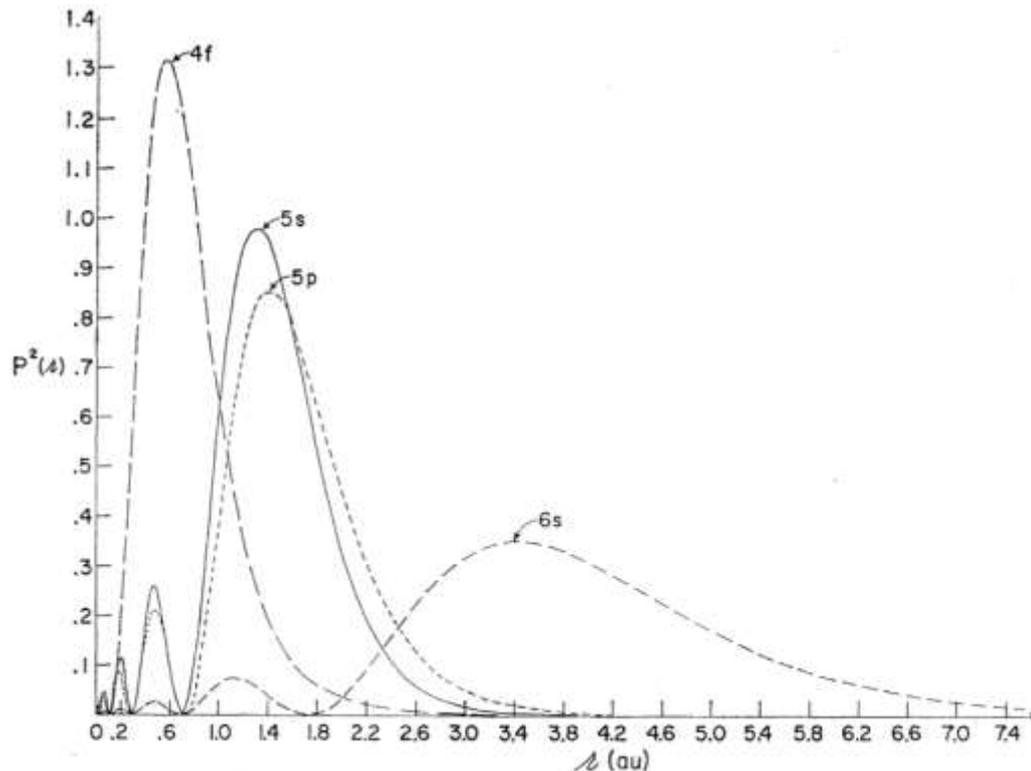


Figura 3: Densidade de probabilidade em função do raio atômico das camadas 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^{3+} , calculado pela teoria de Hartree-Fock para um íon livre [26].

Parte dessa compilação pode ser vista na *Figura 4*, que apresenta os níveis de energias dos íons TR^{3+} quando inseridos em cristais de $LaCl_3$. A escala em energia é dada em cm^{-1} e em eV, além de uma faixa correspondendo a região visível do espectro eletromagnético também ser apresentada. A espessura de cada nível simboliza o efeito do campo cristalino total sentido pelos íons TRs quando inseridos em $LaCl_3$, responsável pelo desdobramento dos níveis de energia nos chamados níveis Stark.

O fato que torna os elementos TRs tão interessantes para o estudo de materiais emissores de luz é a variedade de comprimentos de onda disponíveis devido às transições radiativas dos íons TRs. Por exemplo, podem-se obter emissões com comprimentos de onda ultra-violeta (Gd^{3+}), azul (Ce^{3+}), verde (Tb^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+}), vermelho (Sm^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+}) e infra-vermelho próximo (Er^{3+} e Yb^{3+}) [28]. Portanto, esses elementos têm sido aplicados em lasers, displays coloridos, fibras ópticas etc.

Outro atrativo desses materiais são suas combinações, na qual geralmente são realizadas com o objetivo de transferência de energia de um íon (chamado sensibilizador) para outro, que será responsável pela emissão. Podemos citar materiais dopados com os íons Yb^{3+}/Tb^{3+} [29], Ce^{3+}/Tb^{3+} [30], Eu^{3+}/Sm^{3+} [31], Sm^{3+}/Tb^{3+} [32], Yb^{3+}/Er^{3+} [33], dentre outros. Vale salientar ainda que os íons TRs podem ser excitados de duas maneiras: de forma

ressonante, quando a energia de excitação coincide com algum nível de energia do íon e; não ressonante, quando o íon é excitado a partir de algum estado da matriz, geralmente criado no bandgap devido a defeitos.

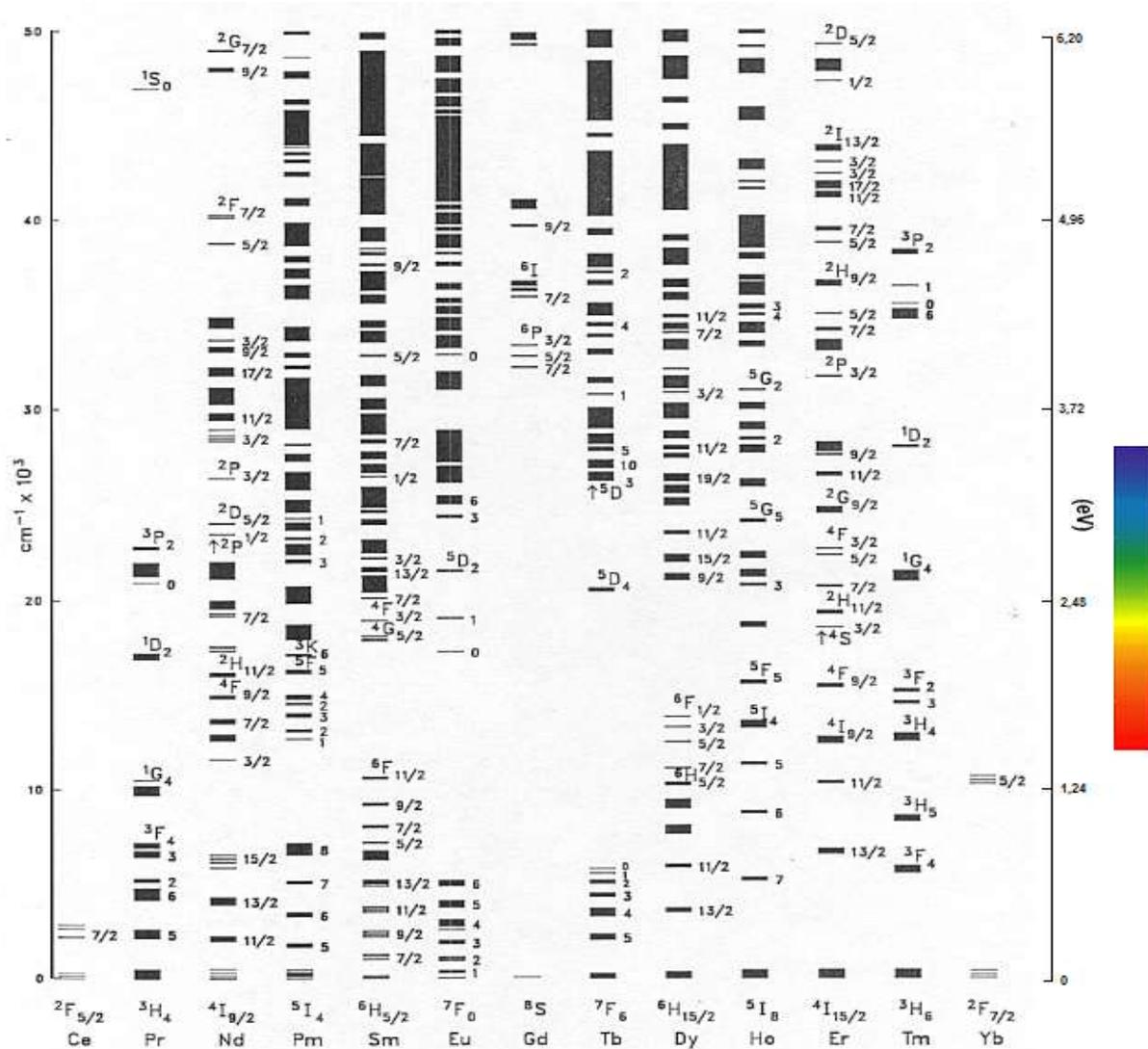


Figura 4: Níveis de energia observados dos íons TRs trivalentes dopando cristais de LaCl_3 , adaptado do livro do Dieke. As energias são representadas em cm^{-1} e em eV. A região visível do espectro eletromagnético também é mostrada.

1.3 Dopagem do TiO_2 com íons Terras Raras ($\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$)

Como visto nas duas seções anteriores, tanto o TiO_2 quanto os elementos TRs são bastante estudados e utilizados para as mais diversas aplicações. Deste modo, essa seção contém uma breve revisão bibliográfica das propriedades e aplicações do sistema composto por TiO_2+TR , tanto sob a forma de filmes finos quanto em pós, bem como suas diversas aplicações.

Devido as propriedades eletrônicas particulares dos TRs e do TiO_2 , a combinação desses materiais sob a forma de filmes finos possibilita o desenvolvimento de materiais emissores de luz [34]–[40], na qual a co-dopagem é uma estratégia utilizada como forma de transferência de energia entre íons TRs e, conseqüentemente, maior eficiência de emissão de um dos íons envolvidos no processo [41]. Sob a forma de nano-partículas, a luminescência devida aos íons TRs pode ser utilizada para a investigação da simetria (campo cristalino) das duas principais fases do TiO_2 [42]. Além disso, também já foi observado a transferência de energia entre diferentes TRs^{3+} e conseqüente melhoria da emissão de luz nessa classe de materiais [43]. Outra aplicação interessante resultante da dopagem do TiO_2 com íons TR é a possibilidade do desenvolvimento de um sensor de temperatura, como já mostrado para o caso do $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x:\text{Er}^{3+}$ [44].

Aplicações específicas demandam uma estrutura cristalina (fase) apropriada, o que torna o controle da fase do TiO_2 (anatase/rutilo) importante em muitos casos. Como visto anteriormente, a transição de fase anatase \rightarrow rutilo depende de fatores como o método de preparação e as condições de tratamentos térmicos. Entretanto, as impurezas (intencionais ou não) presentes no TiO_2 afetam bastante a cinética de transformação de fase, podendo estabilizar a estrutura na fase anatase ou promover o surgimento da fase rutilo [10]. Neste sentido, a dopagem do TiO_2 com elementos TRs têm sido bastante explorada como forma de controlar a fase do TiO_2 . Em particular, os TRs são conhecidos como bons inibidores da transição de fase, ou seja, são utilizados como estabilizantes da fase anatase [45]–[47]. Sendo assim, este trabalho também visa acrescentar conhecimento e informação para as áreas do controle de fase e das propriedades luminescentes de filmes finos de TiO_2 dopados com os elementos terras-raras Sm, Tb e Tm.

Outra vantagem obtida da dopagem de TiO_2 com TRs é a melhoria na atividade fotocatalítica do TiO_2 . Em particular, a dopagem do TiO_2 com Sm [48], Tb [49], [50] e Tm [51] tem se mostrado uma boa estratégia para aprimorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , onde o Sm se destaca dentre os demais para esta finalidade [52]. A co-dopagem também é reportada como tática para aprimorar a atividade catalítica do TiO_2 [53]–[56]. Isso acontece porque a substituição de um átomo de Ti (Ti^{4+}) por um átomo de TR (TR^{3+}) resulta em vacâncias de oxigênio, que agem como armadilhas de elétron. Essas armadilhas atrasam a recombinação do par elétron-buraco (gerado pela incidência de radiação UV), aumentando a transferência de carga inter-fases e melhorando a eficiência do processo de catálise [57]. Além disso, os TRs também criam estados no bandgap do TiO_2 (também chamados de estados de defeito), possibilitando o aceite de elétrons da banda de valência ou doando

elétrons para a banda de condução. Devido a menor separação entre os estados de defeito e as bandas de valência ou condução, comprimentos de onda da região do visível tornam-se suficientemente energéticos para permitir a geração do par elétron-buraco [56].

1.4 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo investigar a influência dos elementos TRs tanto no comportamento das propriedades estruturais-composicionais quanto luminescentes do TiO_2 dopado com íons terras raras.

Com este propósito, serão utilizadas técnicas experimentais de caracterização tais como X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS (análise química), espectroscopia Raman (análise estrutural), e transmissão UV-VIS-NIR e fotoluminescência – PL (análise óptica-eletrônica). Deste modo, serão explorados os efeitos da dopagem *vs.* co-dopagem, visando contribuir ao entendimento das impurezas de TRs nas propriedades estruturais do TiO_2 e apresentar novas propriedades luminescentes devidas aos íons TRs inseridos nesse material.

Tendo por base as aplicações e motivações envolvendo o sistema $\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$, este trabalho irá produzir e estudar a dopagem do TiO_2 (na forma de filmes finos), com íons de Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Além disso, também serão investigadas algumas combinações desses íons, sendo produzidos filmes de TiO_2 co-dopados com Sm+Tb, Sm+Tm e Sm+Tb+Tm. Os íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} foram escolhidos por emitirem comprimentos de onda referentes às cores vermelha, verde e azul do espectro eletromagnético.

Capítulo 2: Procedimentos experimentais

2.1 Sistema de deposição

Materiais na forma de filmes finos, como os estudados nesta tese, são amplamente utilizados na indústria (micro)-eletrônica, onde são empregados nos mais diversos tipos de aplicações. Filmes finos podem ser depositados através de vários métodos diferentes, que podem ser agrupados em basicamente dois grandes grupos: CVD (Chemical Vapor Deposition), no qual o crescimento do filme fino ocorre através de reações químicas nas proximidades e/ou na superfície do substrato; e PVD (Physical Vapor Deposition), onde o crescimento do filme deve-se a um fluxo de partículas atingindo o substrato.

Podemos citar as técnicas de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), ALD (Atomic Layer Deposition), CBE (Chemical Beam Epitaxy) como exemplos de métodos baseados em CVD. As deposições de filmes finos baseados em PVD ocorrem através de dois fenômenos, a evaporação e o sputtering. No primeiro a evaporação ocorre aquecendo a amostra utilizando energia elétrica (evaporação térmica) ou um feixe intenso de elétrons (*electron beam*) e no segundo utiliza-se um feixe de íons para a mesma finalidade. O feixe de íons pode ser criado de diversas formas, o que resulta em diferentes técnicas de sputtering (magnetron sputtering, sputtering gerado por rádio frequência, por fonte pulsada, HIPIMS – High-Power Impulse Magnetron Sputtering, canhão de íons – célula Kaufmann).

Neste trabalho, todos os filmes finos foram depositados por *Ion Beam Deposition* (Deposição por Feixe de Íons), onde se realizou *sputtering* em um alvo de Ti, adaptado para comportar os elementos TR(s) desejado(s), com feixe de Ar^+ produzido por uma célula Kaufmann (também conhecido como canhão Kaufmann ou canhão de íons).

A **Figura 5** apresenta o sistema de deposição, que consiste em uma câmara de vácuo que contém, basicamente, um porta alvos, um porta substrato, dois canhões de íons, entrada para gases e um sistema de alto vácuo. O porta alvos é giratório e capaz de comportar até quatro alvos diferentes com diâmetro de até 5 polegadas. O porta substrato pode ser girado (para estudos de tratamento de superfícies em função do ângulo de incidência do feixe de íons de interesse) e possui controle de temperatura, no qual pode ser aquecido utilizando uma fonte de tensão e a temperatura é acompanhada através de um pirômetro óptico de infravermelho, operando no intervalo entre 300 e 1300°C. O sistema também contém duas células Kaufmann

(canhões de íons), sendo uma delas direcionada para o porta alvo (canhão de sputtering) e a outra direcionada para o porta amostra (canhão de assisting). A câmara também possui entradas de gases controladas por controladores de fluxo de massa (Mass Flow Controller) operando entre 0-10 sscm – standard cubic centimeter per minute, e um sistema de vácuo que atinge pressões de 10^{-7} mbar. Além disso, a câmara de deposição é conectada através de uma câmara de transferência até um sistema de análise de XPS, o que possibilita a investigação das propriedades composicionais dos materiais sem estes serem expostos a atmosfera.

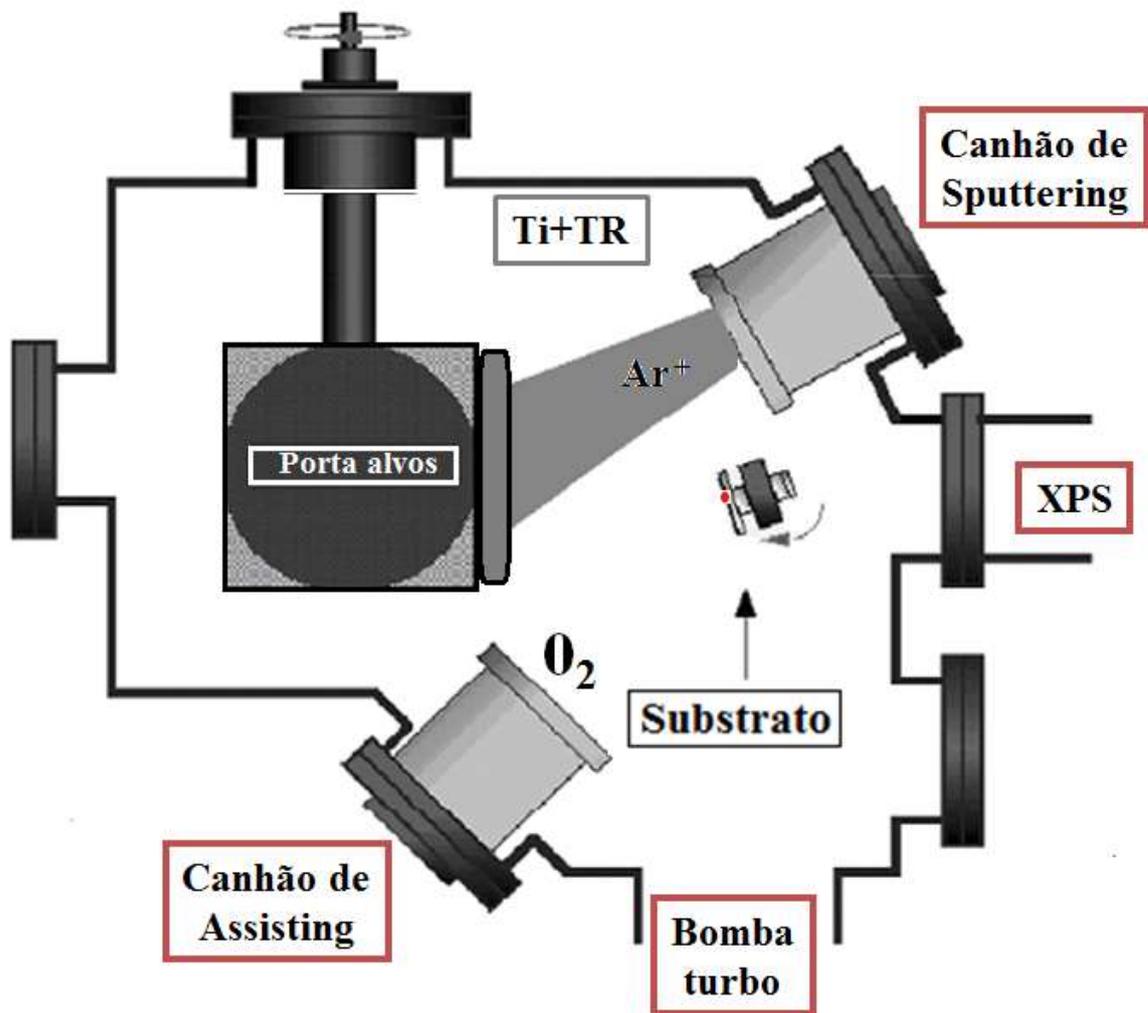


Figura 5: Sistema de deposição utilizado para a deposição dos filmes finos. Esta câmara de deposição contém dois canhões de íons, um porta amostra, um porta alvos e um sistema de vácuo. Além disso, esta câmara é conectada por uma câmara de transferência até um sistema de análise de XPS.

A *Figura 6* ilustra a adaptação feita no alvo de Ti para permitir a realização de co-sputtering. Devido a geometria do porta alvos, foi necessária adaptar parafusos de titânio com aberturas na parte superior (por onde os precursores sólidos dos elementos TRs desejados são

inseridos) e na parte frontal, por onde o feixe de íons realiza sputtering nos precursores sólidos dos TRs. Maiores detalhes da câmara de deposição podem ser encontrados em [58].

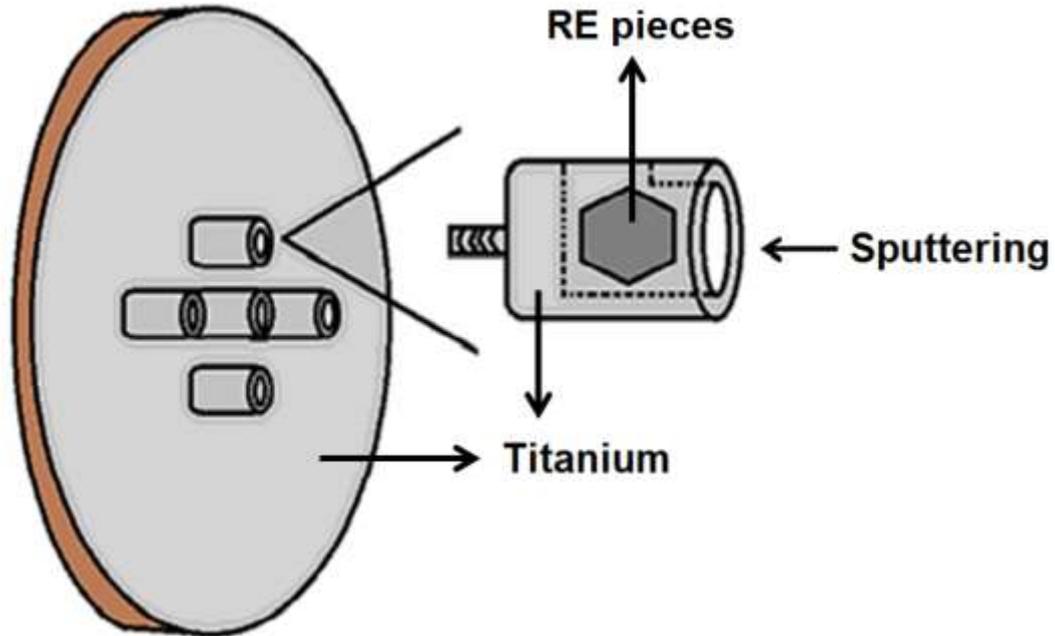


Figura 6: Ilustração da adaptação feita no alvo de Ti para comportar pequenas quantidades de materiais sólidos contendo os elementos TRs desejados.

2.2 Parâmetros de Deposição

Como comentado anteriormente, todos os filmes finos foram depositados utilizando a técnica de sputtering. Concomitantemente ao sputtering no alvo de Ti+TR (através do canhão de sputtering) foi introduzido O_2 gasoso com um fluxo controlado (através do canhão de assisting), permitindo o crescimento dos filmes finos com as características desejadas. As deposições foram realizadas sobre substratos de Si cristalino (111) e sílica amorfa ($2 \times 1 \text{ cm}^2$ e $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de dimensões, respectivamente). Esses substratos foram escolhidos para comprovar a compatibilidade da deposição dos filmes finos desejados sobre o elemento base da microeletrônica (o silício) e para permitir as análises ópticas desejadas, sendo que a sílica amorfa é transparente na região UV-VIS-NIR do espectro eletromagnético.

A Tabela 2 compila os parâmetros de deposição adotados para a produção dos filmes finos estudados neste trabalho:

Parâmetros de deposição	
Fluxo de Ar (sccm)	8,0
Feixe de Ar^+	
Energia (eV)	1450
Dens. corrente (mA/cm^2)	10

Pressão base (mbar)	$< 2 \times 10^{-6}$
Fluxo de O ₂ (sccm)	9,5
Pressão de deposição (mbar)	4×10^{-4}
Temperatura do substrato (°C)	200
Tempo de deposição (min)	120

Tabela 2: Parâmetros de deposição utilizados para a produção de todos os filmes finos estudados neste trabalho.

Com as condições descritas acima, foram depositados filmes finos de TiO₂ dopados com elementos TR: TiO₂:Sm, TiO₂:Tb, TiO₂:Tm, TiO₂:Sm+Tb, TiO₂:Sm+Tm e TiO₂:Sm+Tb+Tm. Além disso, também foi depositado um filme fino puro de TiO₂ (não dopado), utilizado como amostra de referência. A tabela Tabela 3 a seguir ilustra didaticamente os tipos de filmes finos que foram depositados nesta tese:

TiO₂ puro			→ não-dopado
TiO₂:Tb	TiO₂:Sm	TiO₂:Tm	→ dopado
TiO₂:Sm+Tb		TiO₂:Sm+Tm	} co-dopados
TiO₂:Sm+Tb+Tm			

Tabela 3: Compilação dos filmes finos produzidos neste trabalho. Os elementos TRs estão representados com a cor que usualmente emitem luz num processo luminescente. Os filmes também estão divididos em dopados vs. co-dopados, além do filme de referência (TiO₂ puro).

Vale salientar que as condições de deposição foram escolhidas de forma a resultar num percentual de ~0,5at.% de cada elemento TR escolhido. Deste modo, por exemplo, o filme co-dopado com Sm+Tb possuía, aproximadamente, 1,0at.% de impurezas, enquanto o filme co-dopado com Sm+Tb+Tm possui uma concentração total de impurezas (dopantes) de aproximadamente 1,5at.%.

2.2.1 Parâmetros do Tratamento Térmico (TT)

Com o intuito de modificar as propriedades originais dos filmes AD (do Inglês, as deposited), alterando o ambiente químico em torno dos íons TRs e determinando as suas propriedades luminescentes, foram realizados tratamentos térmicos (TT). Os tratamentos foram feitos sob um fluxo de O₂ ligeiramente acima da pressão atmosférica, de maneira cumulativa a 600, 800, 1000°C e 1170°C durante 30 minutos em cada etapa. Essas condições foram escolhidas baseadas no diagrama de transição de fase anatase-rutilo do TiO₂, que pode

ser encontrado na **Figura 2**. Vale salienta que a fusão do TiO_2 ocorre a 1843°C a pressão atmosférica, ou seja, o TT a 1170°C não causa mudança de estado físico do TiO_2 . Após a deposição de cada filme sobre o substrato de c-Si, este foi cortado em porções menores ($0,5 \times 1 \text{cm}^2$) de modo a preservar uma quantidade de material após cada etapa de TT. As deposições foram realizadas sobre dois substratos de sílica, de modo que uma amostra (substrato+filme) foi guardada e a outra foi submetida ao TT sequencial, sendo caracterizada pelas técnicas de espectroscopia Raman, transmissão na região UV-VIS-NIR e PL ao final de cada etapa do TT.

Capítulo 3: Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo serão apresentadas e analisadas as propriedades estruturais dos filmes, as quais foram investigadas por espectroscopia Raman. Informações teóricas e os detalhes experimentais dessa técnica podem ser obtidos no Apêndice.

3.1 Propriedades Estruturais (Espectroscopia Raman)

A espectroscopia Raman é capaz de identificar estruturas cristalinas a partir do espalhamento inelástico de fótons monocromáticos após estes terem irradiado o material de interesse. Todos os filmes finos foram excitados com fótons de comprimento de onda de 488nm, com 500 μ W de potência, utilizando um equipamento de micro-Raman Renishaw que possui 1,5 cm^{-1} de resolução espacial.

Devido o método e as condições de deposição, todos os filmes AD apresentam um caráter amorfo, indicado pela presença de bandas largas, como se pode observar na **Figura 7**, onde também é apresentado o espectro Raman do substrato de sílica amorfa.

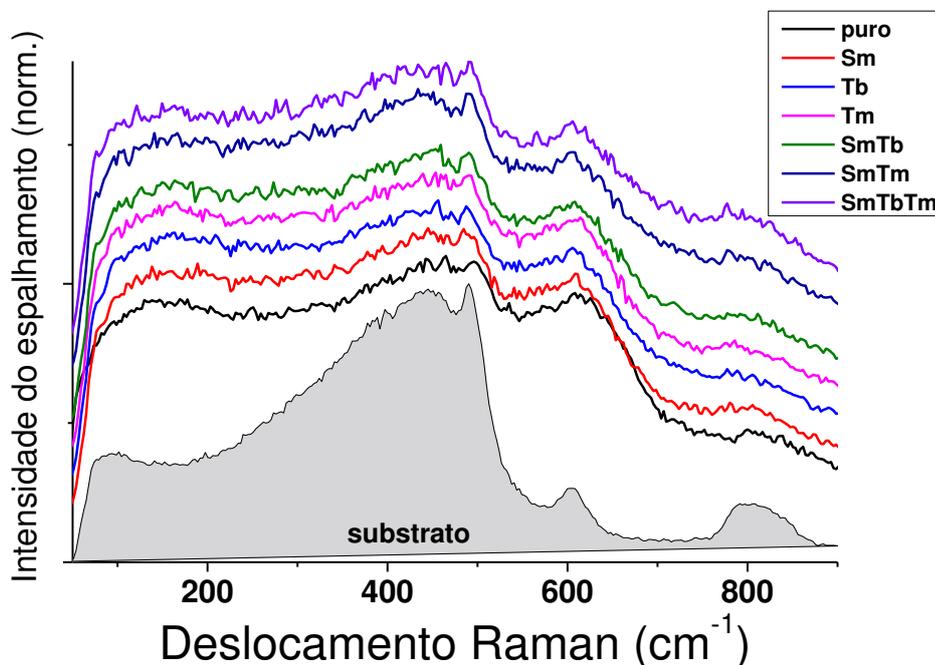


Figura 7: Espectros Raman de todos os filmes AD. O caráter amorfo de todos os filmes é claramente evidenciado. O substrato de sílica também é mostrado a título de comparação e os espectros foram deslocados verticalmente apenas para facilitar a visualização.

A **Figura 8** apresenta os espectros Raman dos filmes dopados e puro em função das temperaturas de TT. É possível identificar modos vibracionais em aproximadamente 144, 397, 516 e 639 cm^{-1} (indicados pelas linhas tracejadas), assinaturas da fase anatase [59] do TiO_2 , para esses filmes durante todas as etapas do TT. Além disso, também é possível identificar assinaturas da fase rutilo [59] do TiO_2 , cujos modos vibracionais aparecem em aproximadamente 235, 449 e 608 cm^{-1} , para alguns filmes após certas etapas do TT, sendo eles o filme puro após os tratamentos a 1000 e 1170°C e o filme dopado com Tb após a última etapa do TT (1170°C). É interessante notar que os filmes dopados com Sm e Tm não apresentaram modos vibracionais referentes a fase rutilo mesmo após o TT a 1170°C.

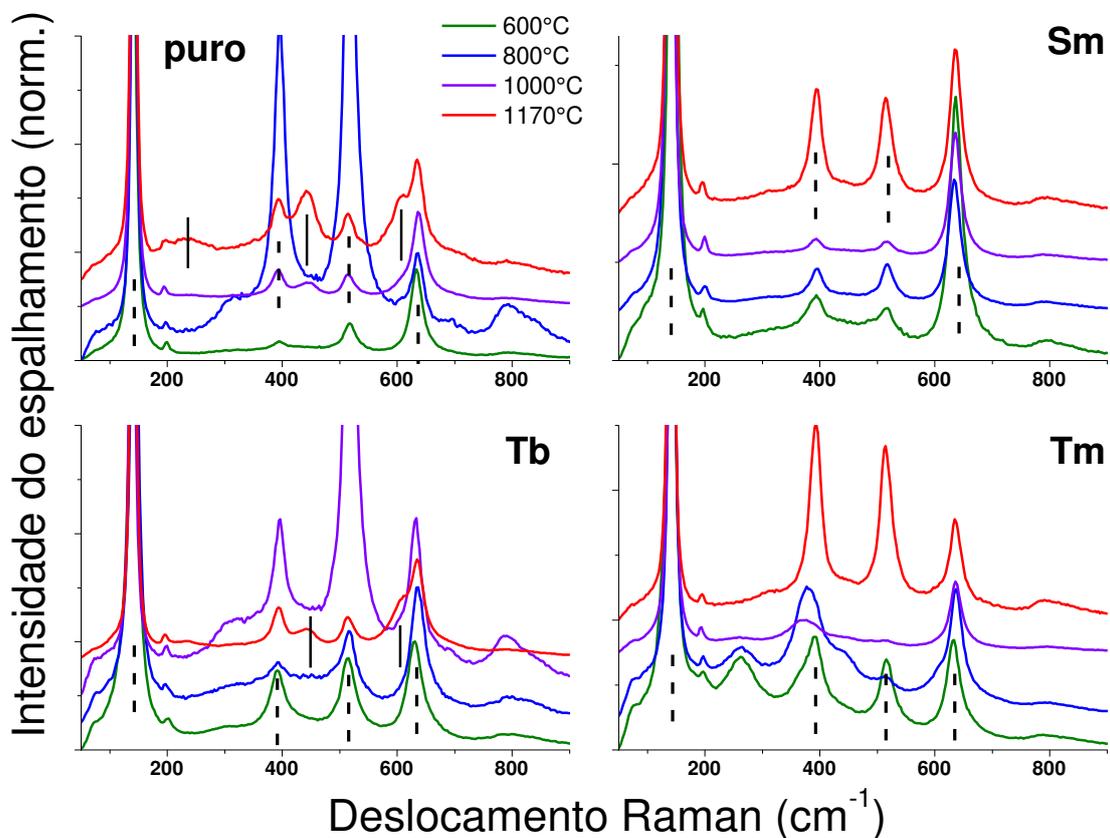


Figura 8: Espectros Raman em função do tratamento térmico para o filme puro e os filmes dopados com apenas um TR (Sm, Tb e Tm). As linhas tracejadas e cheias indicam modos vibracionais das fases anatase e rutilo do TiO_2 , respectivamente. Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

A **Figura 9** indica os espectros Raman em função das temperaturas do tratamento térmico dos filmes co-dopados. O filme SmTb apresenta modos vibracionais referentes as fases anatase e rutilo do TiO_2 para os tratamentos realizados a 600, 800 e 1000°C, com a transformação da fase anatase \rightarrow rutilo ocorrendo após o tratamento a 1170°C. Ao contrário do filme SmTb, os filmes SmTm e SmTbTm continuam com característica de filmes amorfos

após a primeira etapa de tratamento térmico (600°C), se recristalizando diretamente na fase rutilo do TiO₂ a partir do tratamento a 800°C.

A **Tabela 4** resume as propriedades estruturais de todos os filmes em função do tratamento térmico, investigadas por espectroscopia Raman, onde a abreviação “am.” significa amorfo e as letras maiúsculas “A” e “R” referem-se às fases anatase e rutilo o TiO₂, respectivamente.

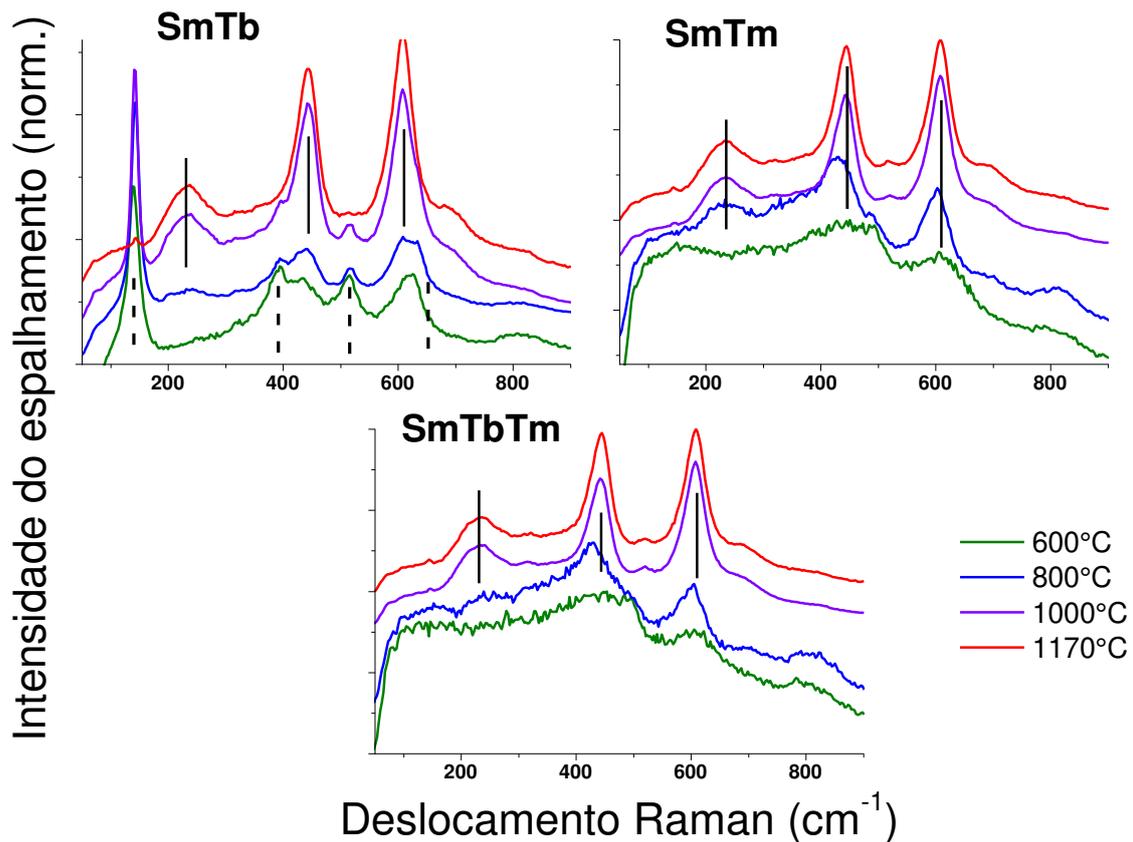


Figura 9: Espectros Raman em função do tratamento térmico para os filmes co-dopados. Novamente, as linhas tracejadas e cheias indicam modos vibracionais referentes às fases anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente. Novamente, os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização.

	puro	Sm	Tb	Tm	SmTb	SmTm	SmTbTm
AD	am.	am.	am.	am.	am.	am.	am.
600°C	A	A	A	A	A,R	am.	am.
800°C	A	A	A	A	A,R	R	R
1000°C	A,R	A	A	A	A,R	R	R
1170°C	A,R	A	A,R	A	R	R	R

Tabela 4: Resumo das propriedades estruturais dos filmes finos AD e em função das temperaturas do tratamento térmico, investigadas por espectroscopia Raman. A abreviação “am.” significa amorfo e as letras “A” e “R” representam as fases anatase e rutilo do TiO₂, respectivamente.

Aqui fica claro o efeito do tipo de dopagem (dopagem única vs. co-dopagem) nas propriedades estruturais dos filmes conforme o desenvolvimento do TT. Os filmes dopados com apenas um tipo de TR não apresentam os modos vibracionais referente à fase rutilo (dopados com Sm e Tm) ou apresentam apenas após a última etapa do TT (filme dopado com Tb), ao passo que o filme de TiO₂ puro apresenta o sinal referente a fase rutilo desde do tratamento térmico a 1000°C. Isso indica que a dopagem simples inibe a transição da fase anatase para a fase rutilo, como geralmente ocorre. Entretanto, os filmes co-dopados apresentam os modos vibracionais da fase rutilo para temperaturas de TT menores em relação à temperatura responsável pelo surgimento da fase rutilo no filme puro.

Sendo assim, os filmes finos podem ser divididos em dois grupos que possuem características semelhantes: (1) filmes finos puros e os dopados com apenas um tipo de TR e, (2) filmes co-dopados. No intuito de elucidar o motivo dessas duas características estruturais que resultam do diferente tipo de dopagem dos filmes, na próxima seção será desenvolvida uma abordagem termodinâmica sobre a transformação de fase anatase → rutilo do TiO₂ (dopado e não-dopado).

Para os filmes finos que apresentam ambas as fases do TiO₂ é interessante saber qual a proporção dessas fases. Uma maneira indireta de se fazer isso é deconvoluir os espectros Raman, mediante a utilização de Lorentzianas para os diferentes modos vibracionais das fases anatase e rutilo entre 280-720 cm⁻¹ do espectro. A partir das áreas referentes a cada modo vibracional, a proporção da fase rutilo presente no filme, em relação à fase anatase é dada pela equação abaixo [60]:

$$\% \text{ rutilo} = \frac{A_{449} + A_{608}}{A_{397} + A_{449} + A_{516} + A_{608} + A_{639}} \quad (1)$$

onde A₄₄₉ e A₆₀₈ se referem as áreas dos modos vibracionais da fase rutilo e A₃₉₇, A₅₁₆ e A₆₃₉ se referem as áreas dos modos vibracionais da fase anatase do TiO₂.

Sendo assim, a **Figura 10 (a)** exemplifica a convolução feita com os modos vibracionais da fase anatase e rutilo no intervalo acima especificado. As curvas em roxo referem-se aos modos vibracionais da fase anatase e as em laranja da fase rutilo. Em mãos das áreas de cada modo vibracional, o gráfico **(b)** da **Figura 10** apresenta a porcentagem da fase

rutilo nos filmes finos que apresentam ambas as fases. Nota-se que a proporção da fase rutilo aumenta em função do TT para os filmes co-dopado com Sm+Tb e o puro, como esperado. Também é possível ver que o filme dopado com Tb possui uma quantidade menor da fase rutilo em relação aos filmes puro e co-dopado (com Sm+Tb), indicando que a dopagem inibe a transformação da fase anatase para rutilo.

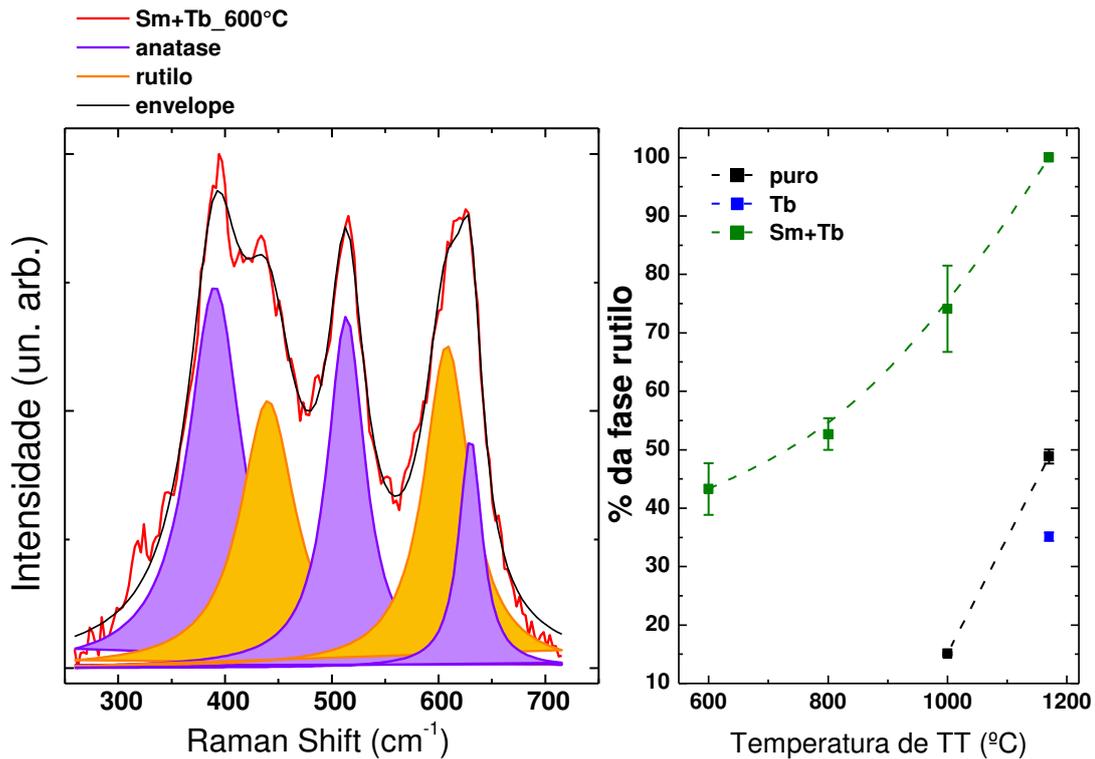


Figura 10: Exemplo da convolução feita nos espectros Raman na região entre 250 e 720cm^{-1} . A deconvolução foi realizada utilizando Lorentzianas e foi desconsiderado o modo vibracional principal da anatase em $\sim 144\text{cm}^{-1}$. (b) porcentagem relativa da fase rutilo em cada filme que apresenta ambas as fases, em função da temperatura de TT.

3.1.1 Transformação de fase anatase \rightarrow rutilo

A cinética de transformação da fase anatase para rutilo tem sido bastante estudada e sabe-se que ela depende de fatores como: (a) condições da produção do material (substrato, método de deposição, temperatura, atmosfera etc); (b) condições da atmosfera de tratamento térmico (temperatura, tempo, composição gasosa da atmosfera etc). O tamanho do grão também é um fator que afeta diretamente na formação das fases do TiO_2 [61]–[63].

Outro fator importante na transformação de fase do TiO_2 é a incorporação (intencional ou não) de impurezas (dopantes), que podem ser substitucionais ou intersticiais e que,

dependendo de sua natureza, podem promover ou inibir a transformação. Uma excelente revisão sobre o tema foi feita por Dorian Hanaor e Charles Sorrell [10].

A transformação anatase \rightarrow rutilo é um processo de nucleação e crescimento, onde a cinética dessa transformação é governada pelas vacâncias de oxigênio, existindo um consenso de que qualquer processo que aumente o número de vacâncias de oxigênio irá promover a transformação de fase, e vice-versa. Em particular, os elementos TRs têm se mostrado eficientes inibidores da transformação de fase [41], [47], [64]–[66]. Entretanto, há um debate referente ao papel do TR na estabilização da fase anatase, sem um claro entendimento sobre a posição do TR (intersticial ou substitucional) e o efeito sugerido de compensação de carga como causa dessa estabilização [10]. Sugere-se que os íons TRs se dissolvam na matriz da fase anatase, ocupando uma posição intersticial, decrescendo a quantidade de vacâncias de oxigênio e estabilizando a estrutura [10].

Visto isso, em relação ao filme puro, o qual teve o surgimento da fase rutilo após o aquecimento a 1000°C, os filmes dopados com Sm, Tb e Tm não apresentam a fase rutilo (exceto o filme dopado com Tb após o TT a 1170°C), concordando com a hipótese de que os elementos TRs atuam como inibidores da transição de fase. Entretanto, o comportamento estrutural dos filmes co-dopados é diferente, com a coexistência de ambas as fases do TiO₂ desde a primeira etapa do TT para o filme co-dopado com Sm+Tb, que completa a transformação de fase apenas após a finalização do tratamento. Além disso, os filmes co-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm não apresentam a fase anatase, se estabilizando na fase rutilo a partir do tratamento a 800°C. Como salientado acima, vale ressaltar que o aumento da quantidade de TRs inseridos no TiO₂ deveria ser um fator inibidor da transição de fase [47].

Vale lembrar que todos os filmes finos AD são amorfos e que o processo de cristalização depende do rearranjo atômico. Do ponto de vista “geométrico”, a cristalização do TiO₂ amorfo submetido a tratamento térmico é determinada pela proporção entre vértices e arestas compartilhadas entre as unidades octaédricas, formada pelo titânio rodeado por seis oxigênios, considerando que a fase amorfa pode ser descrita como um conjunto de cadeias curtas dessas arestas e vértices em unidades similares ao octaedro formado pelas ligações Ti–O [67]. Deste modo, se a proporção aresta-vértice é pequena, o material evolui para a fase rutilo sob tratamento térmico; caso contrário, a fase anatase irá surgir se a proporção aresta-vértice for grande [68]. Assim, a presença de dois átomos diferentes parece restringir a proporção de arestas/vértices a um valor pequeno, favorecendo então a fase rutilo.

Vale observar que esta análise não leva em conta considerações termodinâmicas, ou seja, assume-se que a mobilidade dos átomos é pequena o suficiente para desprezar os efeitos

difusivos e entrópicos, i.e., considera unicamente ligações atômicas e da minimização de energia estrutural.

Argumentos termodinâmicos feitos por Jamieson e Olinger [69] mostram que assumindo-se que não hajam variações de energia interna e entropia, a variação na energia livre de Gibbs ΔG^0 envolvida na transformação anatase \rightarrow rutilo é dada por $\Delta G^0 \approx p\Delta V$, onde ΔV é a variação do volume e p a pressão. Deste modo, $(\Delta G^0/\Delta V)_{U,S} = p$, e substituindo o valor de ΔG^0 reportado por Navrotsky e Kleppa [70] e a variação do volume molar na transformação, os resultados mostram que seria necessária uma pressão negativa para estabilizar a estrutura na fase anatase. Portanto, a fase anatase é metaestável e a fase rutilo é estável. De fato, resultados experimentais mostram que a fase anatase é metaestável até $\sim 600^\circ\text{C}$ a condições normais de pressão considerando o TiO_2 puro [10].

Portanto, na tentativa de entender a ocorrência da transformação de fase, propomos que considerações termodinâmicas devam ser levadas em conta. Primeiramente, o TiO_2 puro a pressão atmosférica sofre a transformação anatase \rightarrow rutilo a $\sim 600^\circ\text{C}$, isto é, a transformação irreversível à fase rutilo é inibida até relativamente altas temperaturas. Em segundo, como salientado acima, numerosos trabalhos mostram que a transformação depende das vacâncias de oxigênio. Finalmente, a taxa de transformação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura [10].

Com esses pressupostos, vamos assumir duas espécies, nomeadas “sítio” e “vacância” (de oxigênio), em equilíbrio termodinâmico. A dependência térmica da densidade de vacâncias n_v é dada por uma exponencial de Boltzmann:

$$n_v = n_0 \exp(-\varepsilon_v / kT) \quad (2)$$

onde n_0 é o número de átomos ocupando sítios do volume corretamente coordenados (negligenciando os átomos de superfície), ε_v é a energia necessária para criar uma vacância, T é a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann. Além disso, vamos assumir que para pressão de oxigênio e temperatura constantes o sistema está em equilíbrio, ou seja, vacâncias e sítios ocupados estão em equilíbrio. Em outras palavras, a fase metaestável anatase é um mínimo local da energia livre de Gibbs ($G=U+PV-TS$). Também está pressuposto que n_0 é constante e que somente ocorre troca de posição das espécies formando a solução binária (sítios ocupados e vacâncias).

Durante o processo de tratamento térmico na qual a temperatura é mantida inferior a 600°C , o TiO_2 atinge um novo estado de equilíbrio metaestável preservando a fase anatase, como observado experimentalmente. Vale notar que, devido à existência de impurezas

residuais e defeitos atuando como centros de nucleação, longos tempos de tratamento podem promover o surgimento de cristalitos da fase rutilo mesmo a temperaturas inferiores a 600°C. Negligenciando esses efeitos, a fase anatase é preservada para temperaturas < 600°C e a energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S \quad (3)$$

onde assumiu-se que $\Delta V=0$, ou seja, que na ausência da transformação de fase o volume pode ser considerado constante. É notável que a fase anatase continue em equilíbrio mesmo com o aumento da energia interna gerado pela criação de vacâncias, como esperado da *eq. 2*. Uma explicação para esta observação é que o sistema não desestabiliza porque o termo entrópico da energia livre de Gibbs também aumenta, ou seja, aumenta o número de arranjos possíveis no espaço de fase, o que compensa o excesso de energia ganhado pelo sistema. De fato, em ligas metálicas como o aço, o aumento da energia interna (criação de vacâncias) do sistema com o aumento da temperatura é compensado pelo aumento da entropia de mistura (*mixing entropy*), mantendo o material estável mesmo com o aumento da temperatura [71]. Similarmente, assumindo uma solução sólida binária ideal constituída por duas espécies n_v e n_0 (vacâncias e sítios ocupados), a entropia de mistura é dada por:

$$\Delta S_{mix} = -Nk[x_0 \ln(n_0/N) + x_v \ln(n_v/N)] \quad (4)$$

onde $x_0=n_0/N$ e $x_v=n_v/N$, com $N=n_0+n_v$. Assumindo $n_v \ll n_0$:

$$\Delta S_{mix} \approx -n_v k \ln(n_v/n_0) \quad (5)$$

Assumindo a situação de equilíbrio na *eq. 3*, $\Delta G = \Delta U - T\Delta S = 0$, levando em conta que $\Delta U = n_v \varepsilon_v$ como a energia entregue ao sistema para criar n_v vacâncias, por substituição na *eq.5* obtem-se $n_v = n_0 \exp(-\varepsilon_v/kT)$, ou seja, a entropia de mistura é igual ao esperado pela *eq. 2*. Portanto, o aumento da energia interna é compensado pelos efeitos entrópicos. Como comentado acima, é verificado experimentalmente que o aumento da temperatura acima de 600°C inicia o processo de transformação de fase. A razão para isso pode ser devido ao fato que o incremento estimado da entropia não seja mais válido para temperaturas superiores a 600°C, ou seja, o aumento da entropia não seja suficiente como para compensar o ganho da energia interna do sistema. Vale notar que para temperaturas de annealing inferiores a 600°C, a contração do volume do sistema foi negligenciada. Por outro lado, acima de 600°C, a contração do volume de 8% a pressão constante da transformação anatase \rightarrow rutilo torna-se importante, contribuindo para a desestabilização de fase.

Essa discussão realizada para o TiO_2 puro pode ser estendida quando impurezas são inseridas na matriz, responsáveis pelo aparecimento de novos efeitos. Porém, a abordagem termodinâmica torna-se mais complexa e impede que uma análise simples seja feita como no caso do TiO_2 puro, uma vez que o cálculo da contribuição entrópica na função de Gibbs para quatro espécies (Ti, O, TR e vacância) torna-se um sério problema. Além disso, a função de Gibbs assume que os componentes da liga podem ocupar os sítios randomicamente, situação que não é real, pois os átomos possuem ligações preferenciais, i.e., ligações químicas, na formação de um material.

Apesar disso, pode-se imaginar que um aumento do número de impurezas resulta num aumento da entropia de mistura e a fase anatase pode permanecer estável mesmo a temperaturas elevadas ($> 600^\circ\text{C}$) de tratamento térmico, pois o termo da entropia continua compensando o aumento da energia interna. Isso explicaria porque os íons TRs são bons inibidores da transformação de fase, comportamento observado neste trabalho para os filmes dopados.

Por outro lado, a inserção de dois ou mais elementos TRs aumenta consideravelmente a contribuição do termo da entropia de mistura, tornando-a mais relevante que o termo da energia interna e, conseqüentemente, promovendo a transformação de fase, como observado para os filmes co-dopados. Vale ainda notar que o surgimento da fase rutilo é facilitado se o limite de solubilidade da impureza na matriz for excedido, ocorrendo a precipitação dessa impureza e a transformação de fase através da nucleação heterogênea, como observado para o TiO_2 dopado com metais de transição [67], [72].

Portanto, os argumentos termodinâmicos são úteis e podem contribuir para o melhor entendimento do papel das impurezas na transformação de fase do TiO_2 , apesar disso requerer cálculos numéricos complexos para ser considerado de maneira mais apropriada.

3.2 Análise composicional (XPS)

A análise composicional de cada elemento químico presente nos filmes finos, bem como o estado de ionização desses elementos, foi realizada a partir dos espectros de XPS. As amostras foram irradiadas por fótons de raio-x não monocromático com 1486,6eV de energia, correspondente a linha $K\alpha$ do Al. As medidas de XPS foram realizadas “*in situ*” nos filmes finos AD (As Deposited) e nos filmes após o TT a 600°C .

Como todas as amostras deste trabalho são compostas por filmes finos de TiO_2 dopados com elementos TR, a **Figura 11** apresenta os espectros totais dos filmes $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$,

$\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ e do filme não dopado, todos medidos logo após sua respectiva deposição, o que ilustra a similaridade do aspecto composicional dos filmes. Devido ao fato dos elementos TRs terem sido inseridos na matriz de TiO_2 a nível de dopantes, os espectros totais apresentam apenas os elementos químicos titânio e oxigênio, identificados pelos elétrons fotoemitidos dos níveis 2s, 2p, 3s e 3p (titânio) e 1s (oxigênio), além dos elétrons Auger de ambos os elementos.

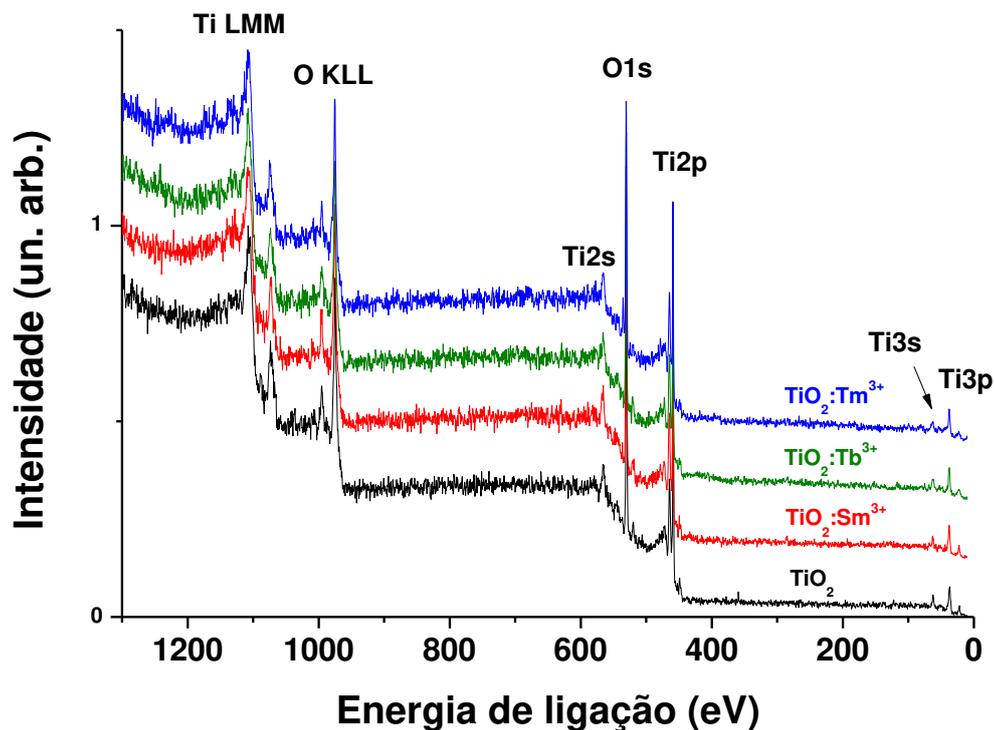


Figura 11: Espectros totais dos filmes não dopado e dopados com Sm, Tb e Tm medidos logo após as deposições. Os picos são devido aos elétrons fotoemitidos dos níveis eletrônicos indicados na figura, o que permite identificar os elementos químicos presentes nos filmes. Os espectros foram tomados utilizando as mesmas condições experimentais.

Além da identificação de cada elemento químico presente nos filmes finos, também é possível identificar o tipo de ligação química existente entre os elementos que compõem o filme. Para tal, realiza-se uma varredura em alta resolução na região dos elétrons fotoemitidos mais intensos de cada elemento.

Desta maneira, a *Figura 12* apresenta os espectros em alta resolução na região dos fotopicos O1s e Ti2p dos filmes finos puro (AD e 600°C), $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ (AD e 600°C) e $\text{TiO}_2:\text{Sm}+\text{Tb}$ (AD e 600°C). Para cada medida foram realizadas 30 varreduras com passo de 0,0375eV em modo de passagem constante (CPM – Constant Pass Mode) com 20eV energia.

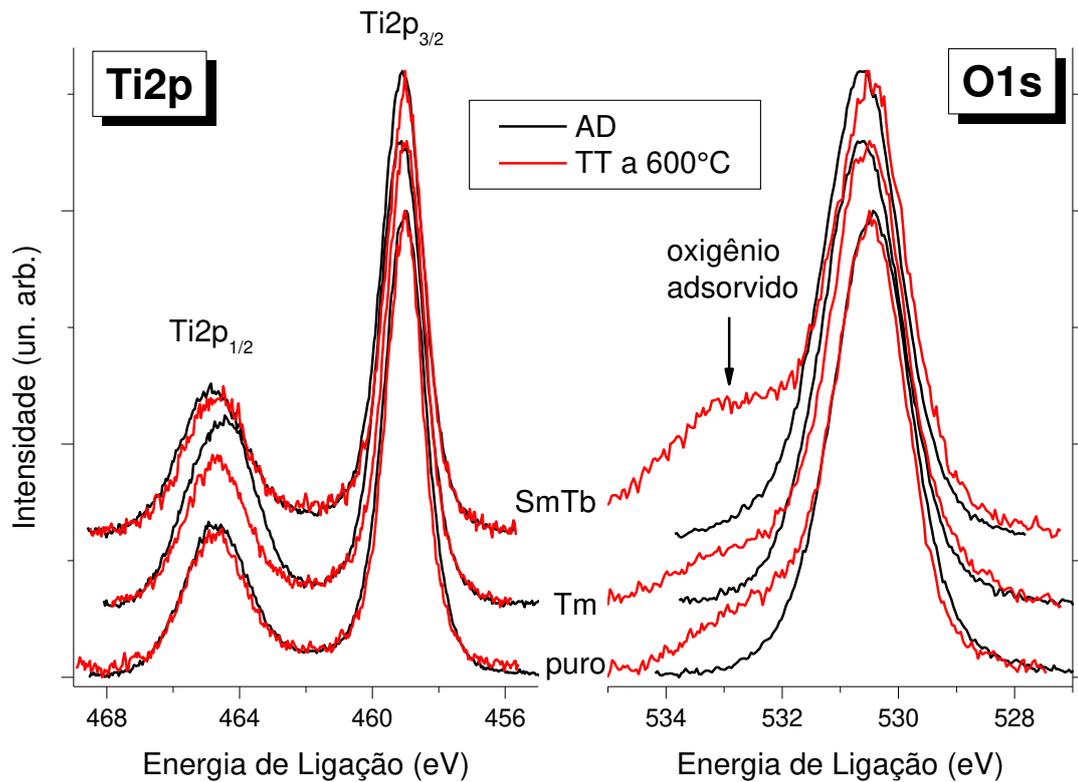


Figura 12: Espectro em alta resolução na região referente aos elétrons fotoemitidos O1s e Ti2p, dos filmes puro, dopado com Tm e co-dopado com Sm+Tb (AD e após TT a 600°C). Os espectros foram convoluídos utilizando curvas Voigt e foram normalizados e deslocados para facilitar a visualização.

Essas amostras foram escolhidas por resumirem o comportamento da série completa, pois todos os filmes AD apresentam espectros nas regiões referentes ao orbital Ti2p e O1s similares, caracterizados pela formação do TiO₂, identificado pelas posições das energias de ligação em ~459eV para o Ti2p_{3/2} e ~530,5eV para o O1s [73].

Os filmes também foram medidos após o TT a 600°C. O comportamento na região referente ao titânio é praticamente o mesmo, enquanto que surge uma contribuição devido ao oxigênio adsorvido na região do oxigênio, pois os filmes foram medidos após o tratamento térmico, o que implica a exposição dos mesmos as condições atmosféricas.

Vale notar que a técnica de XPS permite identificar o estado químico dos elementos (em nosso caso, titânio e oxigênio) presente nos materiais estudados, o que indicaria quantitativamente as vacâncias de oxigênio, por exemplo. Entretanto, como os filmes foram expostos às condições atmosféricas durante o tratamento térmico, seria necessário remover as primeiras camadas adsorvidas sobre os filmes realizando uma limpeza com plasma. Porém, tal

procedimento cria defeitos nos filmes de TiO_2 , o que mascararia a quantidade real de vacâncias de oxigênio causadas pelo tipo de dopagem e o tratamento térmico. Sendo assim, a técnica de XPS não é a mais indicada para investigar o efeito do tipo de dopagem (filmes dopados vs. co-dopados) na evolução estrutural (anatase vs. rutilo) dos filmes finos estudados neste trabalho.

A **Figura 13** apresenta os espectros de alta resolução do orbital 4d dos elementos Sm, Tb e Tm dos filmes após serem tratados termicamente a 800°C . Os espectros dos filmes AD não são mostrados por questão de redundância, uma vez que a presença dos fotopicos relacionados ao orbital 4d dos TRs nos filmes tratados implica na existência desses elementos nos filmes AD. A energia de ligação dos orbitais 4d indica que os TRs realizam ligações químicas com o oxigênio, assumindo o estado de oxidação 3+, como geralmente acontece quando esses elementos são inseridos num material semicondutor e/ou isolante [73].

Além de identificar os elementos contidos em cada filme fino e nos dizer como esses elementos estão ligados quimicamente entre si, os espectros de XPS também possibilitam quantificar tais elementos. Isto é feito através da área sob cada pico, devidamente corrigido pela seção de choque de cada nível eletrônico em questão [74].

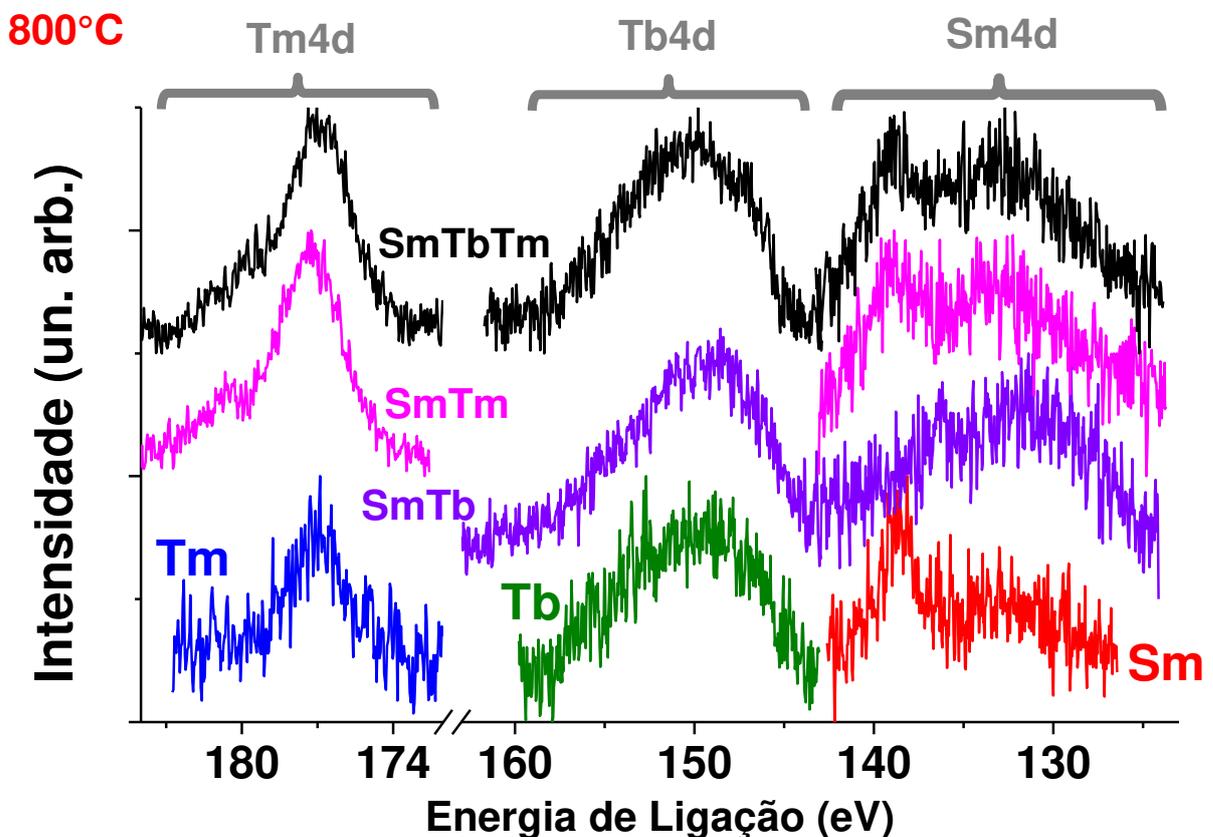


Figura 13: Espectros em alta resolução na região dos elétrons fotoemitidos dos níveis Sm4d, Tb4d e Tm4d, para os filmes após o TT a 800°C . Todos os espectros foram obtidos sob as

mesmas condições experimentais de resolução espectral, número de scan, posição espacial em relação à fonte de raio-x e ao espectrômetro, “pass energy” etc. Todos os espectros tiveram o background retirado utilizando o método de Shirley, foram normalizados e deslocados verticalmente por questões de clareza.

Deste modo, a **Tabela 5** apresenta os valores das concentrações atômicas relativas dos elementos contidos nos filmes AD e tratados termicamente a 800°C, onde se pode notar que todos os filmes possuem a estequiometria do TiO₂. Esta característica permanece após o TT a 800°C, o que era esperado, uma vez que o TT foi realizado em atmosfera de oxigênio. Além disso, a concentração individual de cada elemento TR está entre 0,5-0,8at.%, tanto para os filmes AD quanto os tratados a 800°C, valores esperados para produzir emissões eficientes de luz [75].

	puro		Sm		Tb		Tm		SmTb		SmTm		SmTbTm	
	AD	800°C	AD	800°C	AD	800°C	AD	800°C	AD	800°C	AD	800°C	AD	800°C
[O] ± 7 (at.%)	67	67	68	70	69	69	70	70	67	68	68	69	68	69
[Ti] ± 3 (at.%)	33	33	31	29	30	30	29	29	31	30	30	28	27	28
[Sm] ±0,3 (at.%)			0,5	0,5					0,5	0,5	0,7	0,7	0,6	0,7
[Tb] ±0,3 (at.%)					0,5	0,5			0,7	0,8			0,6	0,8
[Tm] ±0,3 (at.%)							0,5	0,5			0,6	0,7	0,7	0,7

Tabela 5: Concentração atômica relativa dos elementos presentes em cada filme fino AD e após o tratamento térmico a 800°C.

3.3 Propriedades ópticas (Transmissão UV-VIS-NIR)

A transmissão na região UV-VIS-NIR nos permite obter informações ópticas de filmes finos, que podem ser extraídas indiretamente após algum tratamento matemático. Tal procedimento fornece o índice de refração, a espessura e o coeficiente de absorção dos filmes finos, o que possibilita o cálculo do gap óptico [76].

A **Figura 14** apresenta os espectros de transmissão (no intervalo 200-1100nm) dos filmes puro, dopados com Sm, Sm+Tb e Sm+Tm, para as situações AD e após o TT a 1000°C. As características dos filmes dopado com Tb e Tm são semelhantes ao do filme dopado com Sm, do mesmo modo que se assemelham as características dos filmes dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm. Pode-se notar que o TT não altera apreciavelmente a borda de absorção para os filmes dopados e o filme puro. Entretanto, com o tratamento térmico, a

borda de absorção se desloca para comprimentos de onda maior (red-shift) nos filmes co-dopados.

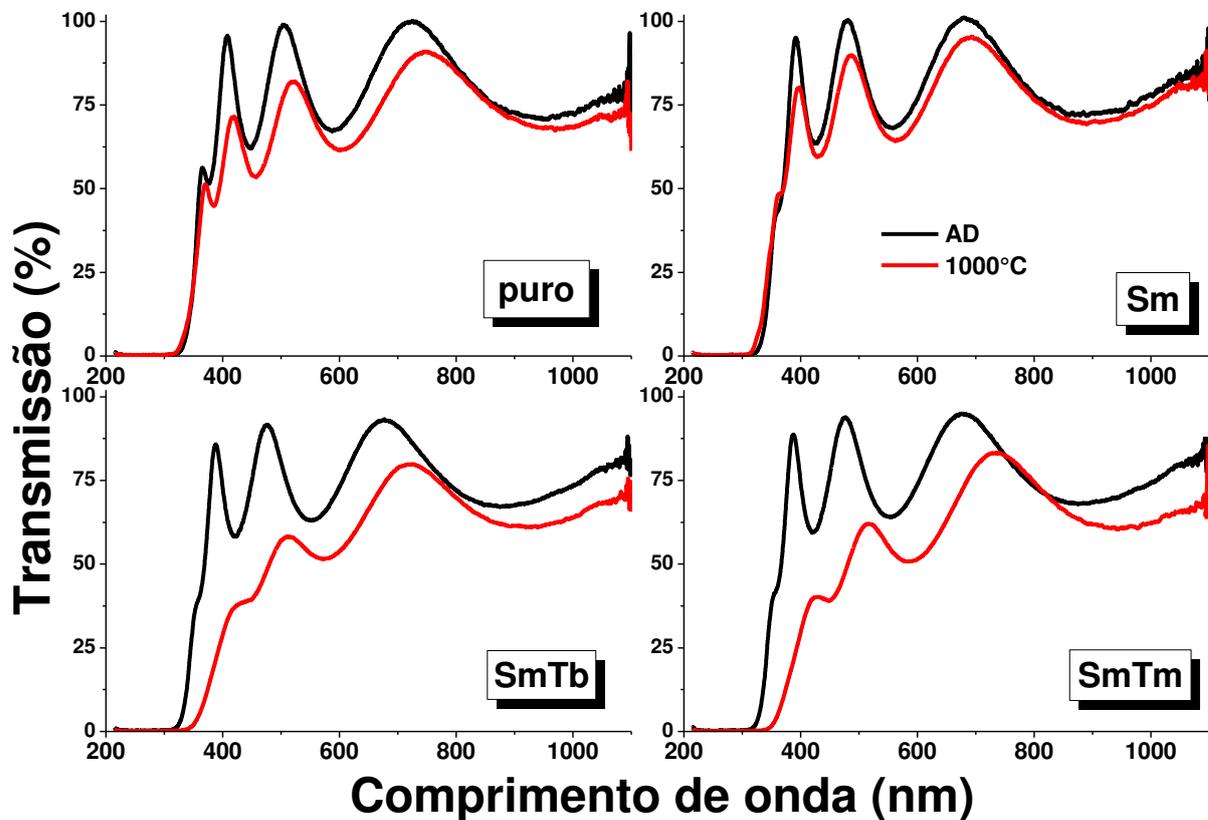


Figura 14: Espectros de transmissão dos filmes finos puro e dopados com Sm, Sm+Tb e Sm+Tm, antes e após o TT a 1000°C. Os filmes co-dopados apresentam um red-shift após o TT enquanto os filmes dopados e o puro não apresentam um deslocamento apreciável da borda de absorção.

Essas características indicam que: (a) o valor da borda de absorção não é afetada pelas etapas do TT para os filmes dopados com um único TR e o filme puro e (b) ocorre um deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda maior em função do TT para os filmes co-dopados. Este deslocamento está relacionado com o surgimento da fase rutilo nos filmes co-dopados, conhecido por apresentar um gap óptico menor que a fase anatase [77].

As franjas de interferência observadas nos espectros são causadas pelo processo de reflexão múltipla nas interfaces ar-filme e filme-substrato, no qual o número de franjas é proporcional à espessura dos filmes finos [78]. Os valores obtidos por perfilometria e utilizando as franjas de interferência são similares, ambos fornecendo valores de $\sim 320 \pm 10$ nm para a espessuras de todos os filmes finos AD.

A partir dos espectros de transmissão é possível obter o coeficiente de absorção utilizando o método de Swanepoel, que apesar de não ser o único modo de se fazer isso, ele se sobressai dos demais por fornecer resultados com uma maior precisão (~1%) dos valores obtidos [79]. Neste trabalho, o coeficiente de absorção de cada filme fino foi obtido através do método de Swanepoel, que basicamente utiliza os valores dos máximos e mínimos das franjas de interferência na obtenção de $\alpha(\lambda)$. Uma descrição mais detalhada sobre o método pode ser encontrado no apêndice sobre o assunto.

De uma maneira geral, um espectro de absorção de um material amorfo (ou policristalinos) pode ser dividido em três regiões: a primeira, conhecida como região de altas energias ($\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$), é caracterizada basicamente por transições banda-banda; a segunda, denominada região de energias intermediárias ($10^3 \leq \alpha \leq 10^5 \text{ cm}^{-1}$), possui um comportamento exponencial devido a transições entre as caudas das bandas de valência e condução e; a terceira, denominada região de baixas energias ($\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$), também conhecida como região de absorção sub-bandgap, se caracteriza por possuir transições entre estados de defeitos e as bandas de valência e condução.

A **Figura 15** apresenta os coeficientes de absorção $\alpha(h\nu)$ dos filmes puro e dopados com Sm, Sm+Tb e Sm+Tb+Tm antes do tratamento térmico e após as etapas de TT a 600 e 1000°C. Todos os filmes apresentam um aumento da absorção na região de baixas energias com o desenvolvimento do TT. Este comportamento, mais acentuado nos tratamentos a 1000 e 1170°C (não mostrado), pode estar relacionado com a não homogeneidade dos filmes após passar pelos processos térmicos. Também vale notar que os filmes dopados/co-dopados apresentam um coeficiente de absorção da ordem de 10^3 cm^{-1} (para fótons com 2,0eV de energia) na região de absorção sub-bandgap, que geralmente possui um $\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$. Isso ocorre porque os elementos TRs introduzem níveis de energia no bandgap do TiO_2 , aumentando a absorção de fótons com baixas energias [56]. Entretanto, o filme puro apresenta um $\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ para energias inferiores a 2,5eV, como pode ser observado na figura abaixo. Note ainda que a absorção dos filmes co-dopados é maior que dos filmes dopados para essa região de baixas energias.

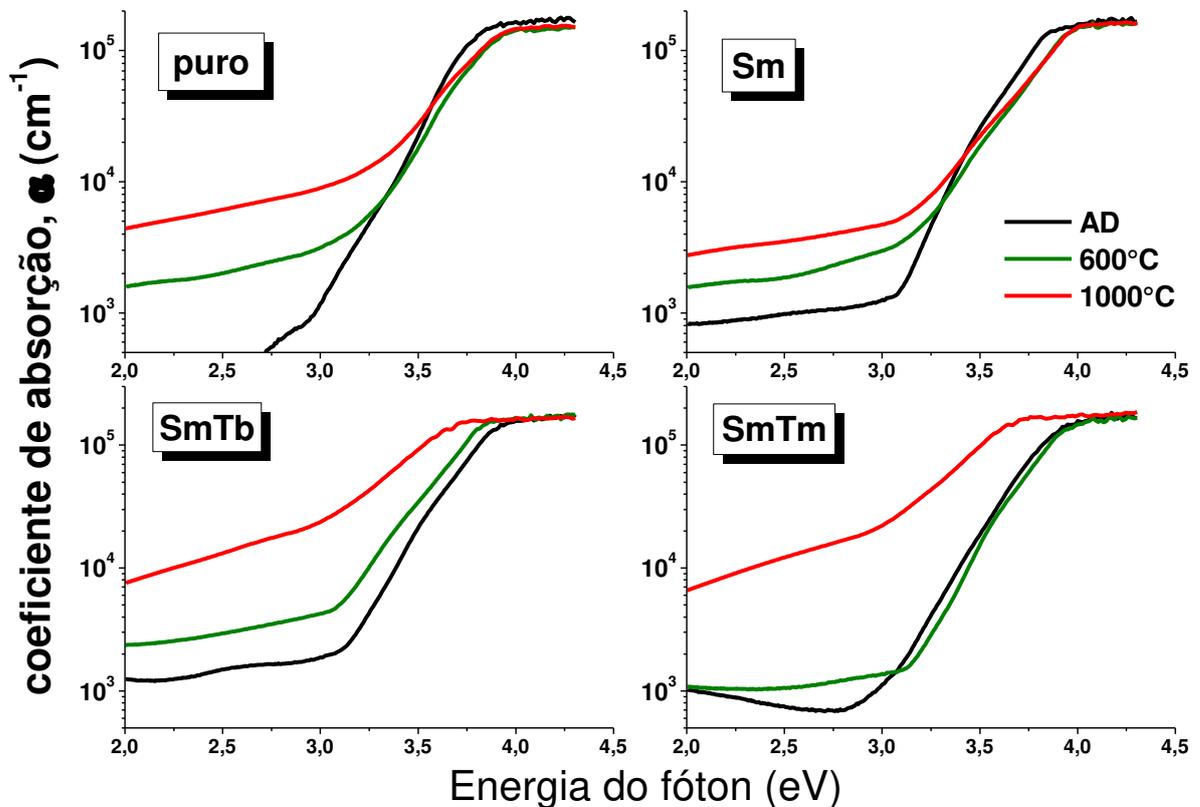


Figura 15: Coeficientes de absorção obtidos dos espectros de transmissão utilizando o método de Swanepoel. Os filmes dopados com Tb e Tm possuem características similares ao filme dopado com Sm, do mesmo modo que os espectros do filme dopado com Sm+Tb+Tm são similares aos do filme dopado com Sm+Tm.

A partir da integração na região sub-bandgap ($2,0\text{eV} < E < 3,0\text{eV}$) é possível estimar a densidade de defeitos, denominada N_D , que cada material (filme fino) possui [80]. De fato, o intervalo utilizado para se calcular a área sub-bandgap seguiu o seguinte critério: todas as curvas tiveram o ponto inicial em $2,0\text{eV}$ e o ponto final como sendo o ponto de inflexão do espectro entre as regiões intermediária e de baixa energia. Em geral, esse ponto de inflexão ocorre entre $3,0$ e $3,5\text{eV}$.

Os defeitos presentes no TiO_2 geralmente estão relacionados com as vacâncias de oxigênio, que, como dito anteriormente, governam a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo. Deste modo, a **Figura 16** apresenta a área integrada sob a curva do coeficiente de absorção, α , o que fornece uma estimativa da densidade de defeitos presentes nos filmes finos em função das temperaturas de TT. Os filmes foram agrupados em dopados vs. co-dopados, com o filme não dopado (TiO_2 puro) presente em ambas representações. Pode-se observar que o filme

puro possui a menor densidade de defeitos, comportamento esperado, já que o surgimento de defeitos (vacâncias de oxigênio) ocorre unicamente devido a energia fornecida durante o TT. Deste modo, a densidade de defeitos do filme fino puro AD foi utilizada como referência para a normalização da densidade de defeitos dos demais filmes. Para os filmes dopados, essa densidade de defeitos é maior em relação ao filme puro, e a quantidade de defeitos aumenta conforme as temperaturas de TT são maiores. Este aumento na quantidade de defeitos está relacionado com o aumento da entropia de mistura, que, como discutido na *seção 3.1.1*, compensa o aumento da energia interna devido o TT a temperaturas maiores, mantendo os filmes dopados na fase anatase do TiO_2 .

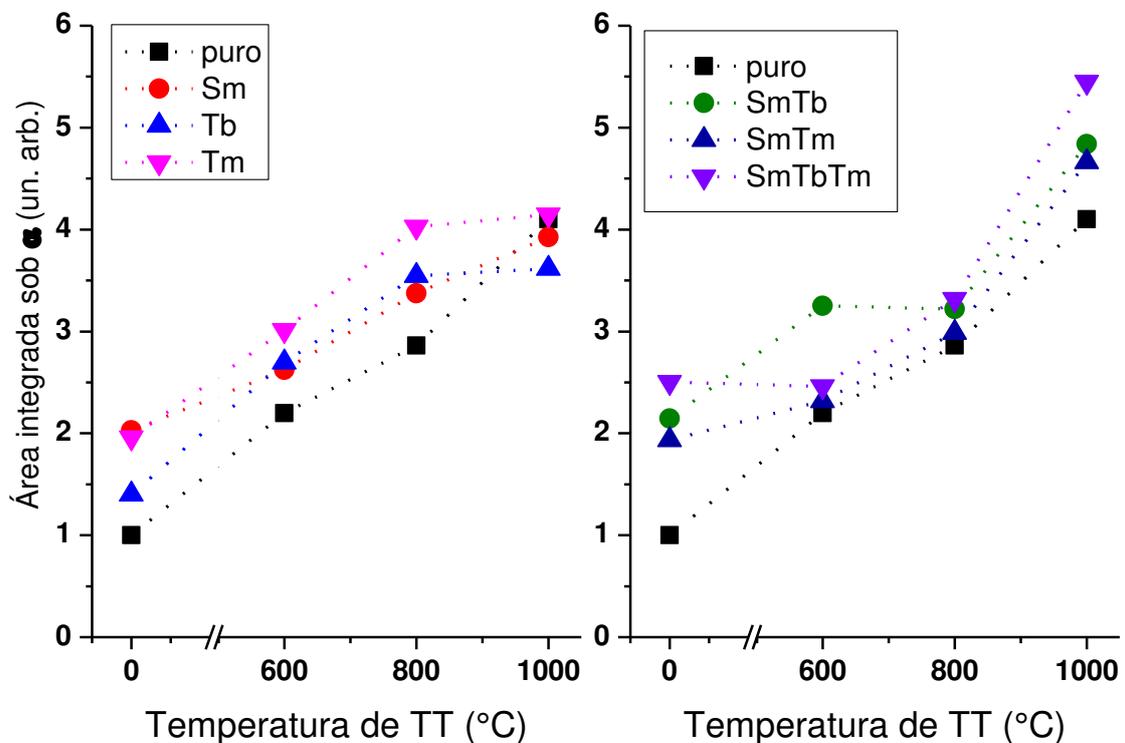


Figura 16: Densidade de defeitos obtida através da integração na região de absorção sub-bandgap para cada filme fino em função das temperaturas de TT.

Por outro lado, nota-se que a densidade de defeitos é maior nos filmes co-dopados, comportamento esperado, uma vez que a acomodação de dois ou mais átomos diferentes na matriz de TiO_2 torna-se mais difícil. Entretanto, aqui temos dois comportamentos diferentes: os filmes co-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm continuam amorfos após o TT a 600°C , resultando numa densidade de defeitos similar a dos filmes AD, enquanto o filme co-dopado com Sm+Tb, que apresenta ambas as fases do TiO_2 após o TT a 600°C , possui a maior quantidade de defeitos de todos os filmes (tratados a 600°C). Essa grande quantidade de

defeitos observada no filme co-dopado com Sm+Tb corrobora com o argumento de que o aumento da entropia de mistura, causada pela adição de um segundo elemento TR, pode superar o aumento da energia interna (fornecida devido o TT a 600°C, por exemplo) e iniciar o surgimento da fase rutilo, como também discutido na **seção 3.1.1**. Uma vez a fase rutilo alcançada, a densidade de defeitos continua aumentando (em função das etapas de TT) nos filmes co-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm, influenciando outras propriedades dos filmes finos, como o bandgap óptico e a fotoluminescência, que serão discutidas nas próximas seções. Entretanto, o papel dos defeitos na transformação de fase anatase → rutilo já não faz mais sentido, uma vez que os filmes já atingiram a estrutura cristalina mais estável termodinamicamente, ou seja, a fase rutilo.

Portanto, a partir da estimativa da densidade de defeitos em cada filme em função das temperaturas de TT, foi possível ilustrar experimentalmente os argumentos termodinâmicos desenvolvidos anteriormente, que, por sua vez, foram utilizados para explicar as diferenças na evolução estrutural dos filmes dopados (estabilização da fase anatase) vs. co-dopados (surgimento da fase rutilo).

3.3.1 Gap óptico

O gap óptico consiste em uma importante característica de materiais semicondutores e/ou isolantes. Ele está relacionado com o coeficiente de absorção do material e pode ser obtido a partir do $\alpha(\lambda)$. A relação entre o coeficiente de absorção e o gap óptico depende da estrutura de banda de cada material, que basicamente nos diz se a transição entre as bandas de valência e condução é direta ou indireta (assistida por fônons).

Sabe-se que o coeficiente de absorção um material (mono-)cristalino de gap direto é proporcional a $(h\nu - E_G)^{1/2}$. Consequentemente, a representação de α^2 vs. $h\nu$ deve resultar em uma região linear que ao ser extrapolada ao eixo da abcissa (energia) fornece o valor do gap óptico. Um material cristalino de gap indireto possui $\alpha \propto (h\nu \mu E_p - E_G)^2$ e a representação de $\sqrt{\alpha}$ vs. $h\nu$ origina uma região linear com duas inclinações, cujas extrapolações ao eixo da energia fornecem as energias $E_p \pm E_G$. Essas energias estão relacionadas com o fato das transições entre as bandas ser intermediada por fônons (com energia E_p) em transições indiretas, onde E_G é a energia do bandgap [81].

Já a teoria para obter o gap óptico de materiais amorfos foi desenvolvida por J. Tauc [82], que demonstrou que a borda de absorção para o germânio amorfo corresponde a uma transição de gap indireto em cristais, uma vez que o vetor de onda k não é conservado. Deste

modo, o valor do gap é obtido através da extrapolação da região linear da representação $\sqrt{n\alpha h\nu}$ vs. $h\nu$ (representação de Tauc) ao eixo da abscissa.

Neste ponto, a literatura está repleta de contradições referentes a natureza das transições ópticas das fases anatase e rutilo. Entretanto, cálculos teóricos mostram que as fases anatase e rutilo são semicondutores de gap indireto e direto, respectivamente [83], [84].

Analisando os resultados experimentais, conclui-se que o melhor ajuste dos dados de absorção para a obtenção do gap é a representação de Tauc, pois a característica poli-cristalina dos filmes resulta em um espectro de absorção semelhante à borda de absorção de transições ópticas em materiais amorfos. Vale salientar que o índice de refração (n) é praticamente constante na região de energia considerada e fica de fora da representação de Tauc.

Deste modo, a **Figura 17** mostra as representações $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ do grupo de amostras e condições selecionadas para a discussão das propriedades ópticas. A figura também exhibe as extrapolações dos ajustes realizados na região linear de cada espectro, uma vez que o valor do bandgap óptico é obtido pela intersecção desta reta com o eixo da abscissa $h\nu$. De fato o valor do gap para o filme puro é o mesmo durante todo o TT, ao passo que um ligeiro aumento deste valor é observado para o filme dopado com Sm, característica também observada para os filmes dopados com Tb e Tm. Entretanto, considerando o erro experimental, essa mudança não é significativa.

Por outro lado, este comportamento é diferente para os filmes co-dopados, cujo valor do gap decresce gradativamente com a transformação da fase anatase \rightarrow rutilo (filme co-dopado com Sm+Tb) ou o surgimento da fase rutilo (filmes co-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm), corroborando mais uma vez com os resultados estruturais.

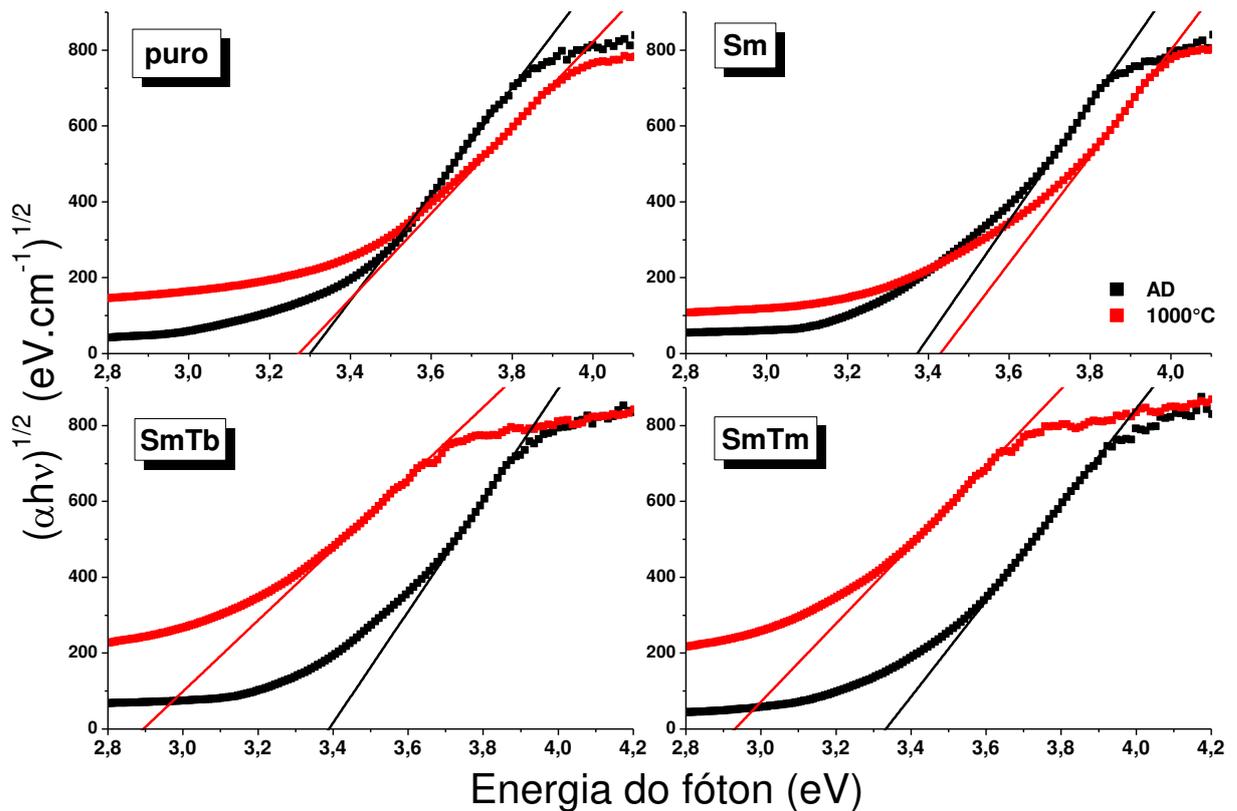


Figura 17: Representação de Tauc para os filmes TiO_2 puro, $\text{TiO}_2:\text{Sm}$, $\text{TiO}_2:\text{Sm}+\text{Tb}$ e $\text{TiO}_2:\text{Sm}+\text{Tm}$, tanto para a situação AD quanto após a etapa de TT a 1000°C . Também são apresentados os ajustes realizados na região linear de cada espectro, cuja intersecção com a abscissa fornece o valor do gap óptico.

Uma compilação dos valores dos bandgap dos filmes finos em função do TT é apresentada na **Figura 18**, onde se notam as seguintes características: (a) o filme puro não apresenta mudança significativa nos valores do gap em função do TT; (b) para os filmes dopados, apesar de pequenas variações, os valores dos gaps aumentam ligeiramente com o desenvolvimento do TT (fato condizente com o surgimento da fase anatase), que sofre uma pequena diminuição após a conclusão do TT e; (c) para os filmes co-dopados, o gap diminui gradativamente em função do TT, reflexo do surgimento da fase rutilo do TiO_2 nesses filmes. Vale notar que os filmes que permanecem amorfos após o TT a 600°C (SmTm e SmTbTm – não mostrados) possuem valores dos gaps próximos da amostra AD, ou seja, antes da cristalização na fase rutilo ocorrer.

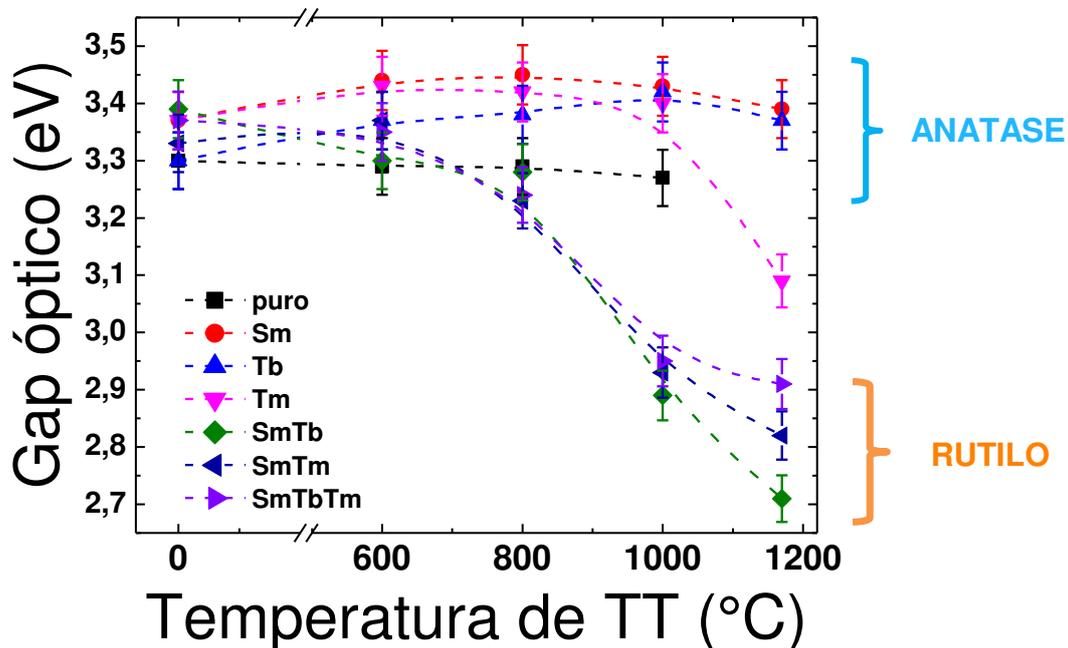


Figura 18: Evolução dos valores dos gaps ópticos em função das temperaturas de TT. Fica claro o efeito da codopagem dos filmes de TiO_2 com os elementos TRs, que induzem o surgimento da fase rutilo que, por sua vez, possui um bandgap menor que a fase anatase. As barras de erro consideram incertezas da espessura dos filmes e diferentes conjuntos de pontos utilizados na extrapolação linear.

3.4 Propriedades Luminescentes

Este capítulo está dedicado a apresentar e analisar as propriedades de fotoluminescência dos filmes finos quando esses são excitados de maneira quase ressonante. Alguns filmes também tiveram a fotoluminescência medida em função da temperatura e suas principais características serão discutidas aqui.

3.4.1 Fotoluminescência: excitação quase ressonante ($\lambda_{\text{exc}}=488\text{nm}$)

O estudo da fotoluminescência (PL) dos filmes finos foi realizado irradiando-os com um laser de Ar^+ , de 488nm de comprimento de onda e $\sim 2\text{mW}$ de potência, para todos os filmes e todas as etapas do TT. Todos os espectros que serão apresentados nesta seção foram obtidos utilizando os filmes finos depositados sobre o substrato de sílica. Este comprimento de onda de excitação, 488nm, foi escolhido por excitar os íons TRs de nosso interesse de maneira quase ressonante.

Sendo assim, um diagrama simplificado com os níveis de energia dos íons trivalentes do Sm, Tb e Tm pode ser encontrado na **Figura 19**, cujas setas verticais para cima representam o comprimento de onda de excitação e as setas coloridas (arbitrariamente) para baixo representam comprimentos de ondas dos fótons emitidos, provenientes das transições radiativas entre os níveis representados. A maneira como as transições são denominadas neste diagrama de níveis de energia será utilizada na identificação das emissões dos espectros de PL de cada filme fino.

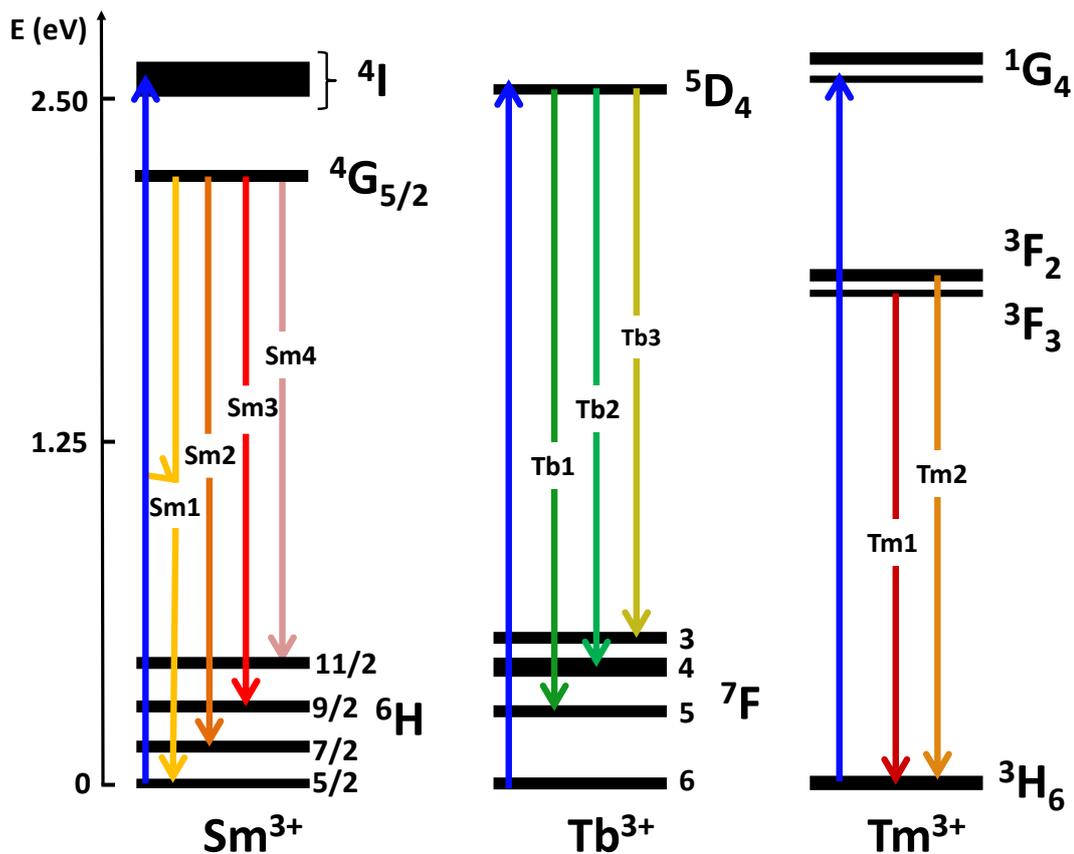


Figura 19: Níveis de energia simplificado dos íons trivalentes Sm, Tb e Tm [27]. A seta no sentido para cima indica o comprimento de onda do fóton de excitação, enquanto as linhas coloridas no sentido para baixo indicam os comprimentos de onda dos fótons emitidos. As cores escolhidas são apenas para exemplificar as transições, não havendo exatidão entre a cor escolhida e o comprimento de onda emitido de fato.

A **Figura 20** apresenta os espectros de PL dos filmes finos dopados, em função das temperaturas de TT. O filme dopado com Sm apresenta quatro emissões em torno de 580, 600, 650 e 720nm (identificadas por Sm1, Sm2, Sm3 e Sm4), que ocorrem devido as transições radiativas do nível $4G_{5/2}$ para os níveis $6H_{7/2}$, $6H_{9/2}$, $6H_{11/2}$ e $6H_{13/2}$, respectivamente.

Vale notar que o filme AD apresenta emissões largas, característica de emissões em matrizes amorfas, que é uma propriedade não só do filme dopado com Sm, mas de todos os

filmes finos AD. Porém, a partir do TT a 600°C essas emissões tornam-se estreitas, característica de emissões dos TRs em matrizes cristalinas, o que corrobora com os resultados estruturais obtidos por espectroscopia Raman. Além disso, a intensidade dessas emissões diminui conforme o TT se desenvolve, mostrado pelos fatores de normalização ao lado de cada espectro, com as emissões praticamente desaparecendo após o TT 1000°C.

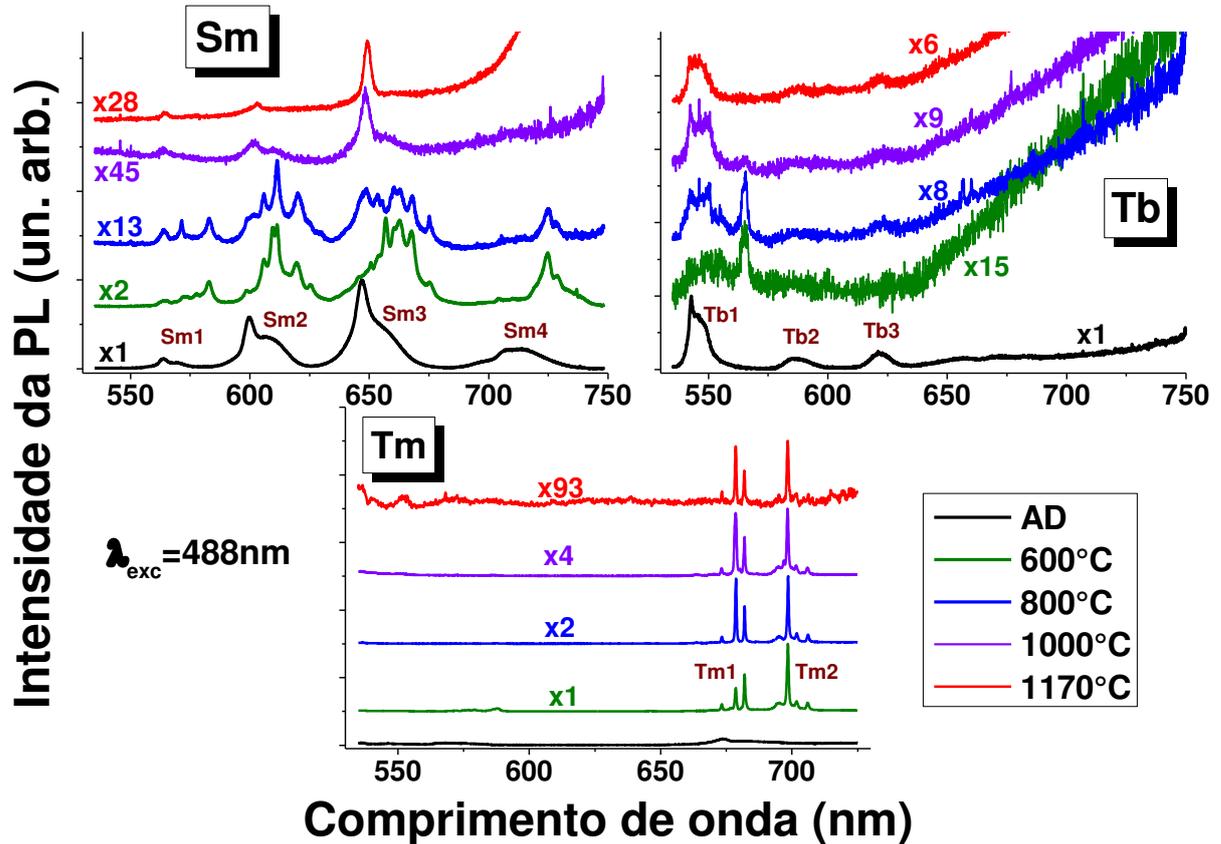


Figura 20: Espectros de PL dos filmes dopados com Sm, Tb e Tm em função do TT. As emissões estão identificadas pelas transições radiativas indicadas na Figura 19. Os espectros foram deslocados para facilitar a visualização e foram normalizados pelo fator multiplicativo indicado em cada espectro.

A figura ainda traz os espectros do filme dopado com Tb, em função do TT. Este filme apresenta três emissões em aproximadamente 554, 590 e 620nm, provenientes das transições radiativas do nível 5D_4 para os níveis 7F_5 , 7F_4 e 7F_3 , identificadas por Tb1, Tb2 e Tb3 no diagrama da **Figura 19**, respectivamente. Assim como o filme dopado com Sm, as emissões do filme AD dopado com Tb também são largas, sinal de uma matriz hospedeira (TiO_2) amorfa. Porém, a modificação das propriedades estruturais dos filmes, provocada pelo TT, afeta a intensidade das emissões, que diminuem quando a fase anatase está presente nos filmes finos. Este acontecimento pode estar relacionado ao fato do TT ter deixado os átomos de Tb no estado de oxidação 4+ e não no estado 3+, que é o que apresenta as propriedades

luminescentes mais interessantes [85]. Outras possíveis explicações para este fenômeno podem ser um deslocamento do nível 5D_4 , o que diminuiria a probabilidade de excitação dos níveis do Tb^{3+} , ou a perda de energia por processos não radiativos para a matriz de TiO_2 .

Por último, a **Figura 20** ainda mostra as emissões estreitas em 660 e 680nm, resultado das transições radiativas dos níveis 3F_2 e 3F_3 para o nível 3H_6 dos íons de Tm, respectivamente (indicadas por Tm1 e Tm2). Vale notar que essas emissões aparecerem apenas após a primeira etapa do TT, e a intensidade também diminui conforme ocorre o TT no filme dopado com Tm. Isto acontece devido o surgimento de defeitos nos filmes com o desenvolvimento do TT, o que aumenta a probabilidade de ocorrer transições não radiativas, diminuindo a intensidade da emissão de luz, ou seja, diminuindo a taxa de transições radiativas.

Completando a série de amostras, na **Figura 21** pode-se ver os espectros de PL para os filmes co-dopados em função do TT.

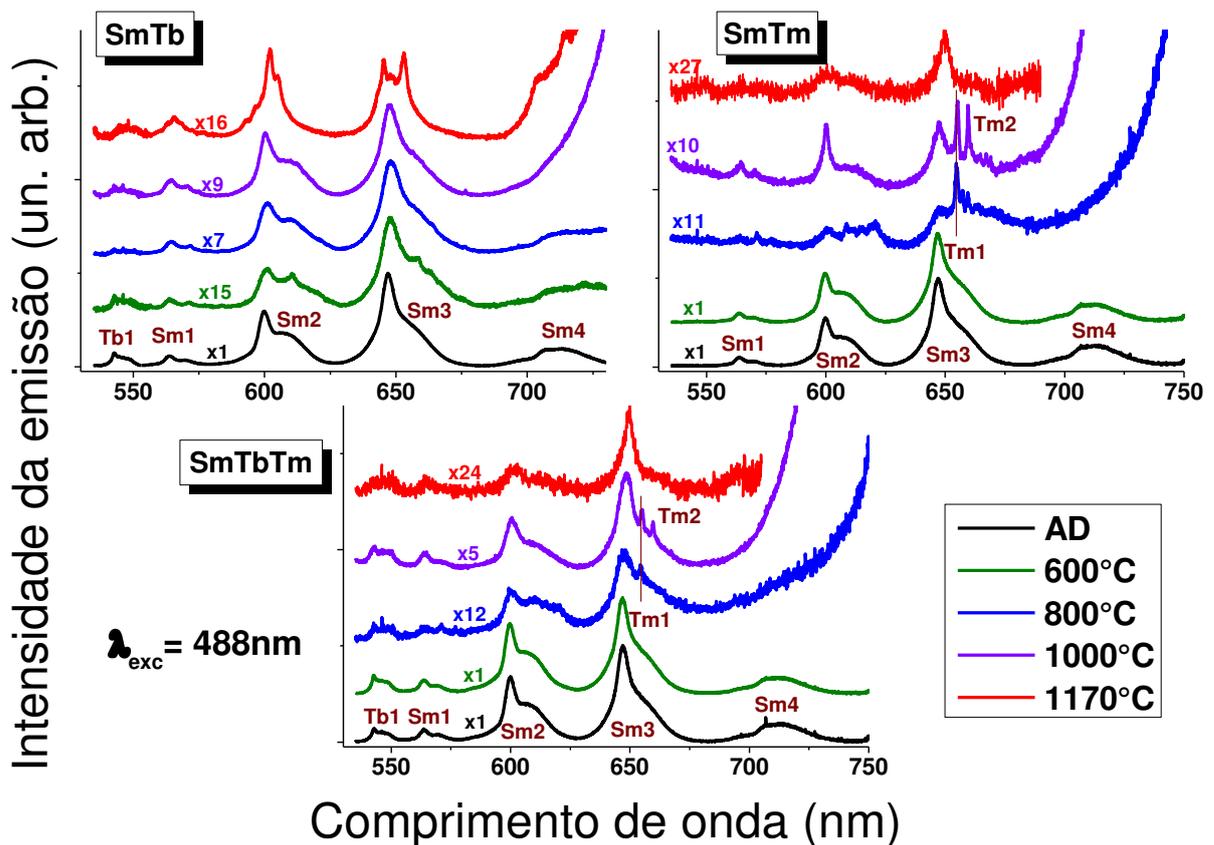


Figura 21: Espectros de PL dos filmes finos co-dopados em função do TT. As emissões também seguem a legenda apresentada no esquema de níveis de energia da Figura 19. Os espectros foram normalizados pelo fator multiplicativo indicado ao lado de cada curva e o deslocamento vertical serve apenas para facilitar a visualização.

O filme co-dopado com Sm+Tb apresenta a emissão mais intensa do Tb em 545nm (Tb1) e as 4 emissões do Sm (Sm1, Sm2, Sm3 e Sm4), todas referentes as transições

radiativas apresentadas no diagrama de níveis de energia da **Figura 19**. As cinco emissões são largas para o filme AD, comportamento já esperado, já que este filme é amorfo. Entretanto, as emissões continuam largas conforme o TT se desenvolve, pois os filmes apresentam ambas as fases do TiO_2 (anatase e rutilo) para os tratamentos a 600, 800 e 1000°C, o que sujeita os íons de Sm e Tb a um campo cristalino similar a de uma matriz amorfa, resultando nas emissões largas. Porém, as duas principais emissões do Sm ($\text{Sm}2$ e $\text{Sm}3$) se estreitam após a última etapa do TT, que completa a transformação de fase, deixando o filme apenas com a fase rutilo. As emissões mais intensas também ocorrem para o filme AD, como pode ser notado pelo fator de normalização apresentado ao lado de cada espectro.

Os filmes SmTm e SmTbTm apresentam uma evolução estrutural bem semelhante, como mostrados na **Tabela 4** (pag. 32). Deste modo, as emissões são largas e intensas enquanto os filmes são amorfos. A partir do TT a 800°C, ambos os filmes se cristalizam na fase rutilo do TiO_2 , o que diminui a intensidade das emissões. Vale notar que as emissões continuam largas para o filme co-dopado com $\text{Sm}+\text{Tb}+\text{Tm}$, mas tendem a se estreitar para o filme co-dopado com $\text{Sm}+\text{Tm}$. Além disso, este filme apresenta uma sobreposição das emissões $\text{Sm}3$ e $\text{Tm}1$ para o TT a 800 e 1000°C. Tanto no filme co-dopado com $\text{Sm}+\text{Tb}$ quanto no co-dopado com $\text{Sm}+\text{Tb}+\text{Tm}$, a emissão principal do Tb é aproximadamente uma ordem de grandeza menos intensa que as principais emissões do Sm. Isto deve estar relacionado com a quantidade de íons ativos de cada elemento e/ou a eficiência de excitação desses íons.

Como dito anteriormente, as emissões mais intensas ocorrem nos filmes AD. Este comportamento é explicado pelo fato da quantidade de íons ativos numa matriz amorfa ser maior que em uma matriz cristalina, pois o entorno químico (ou campo cristalino) dos TRs numa matriz amorfa é mais distorcido, o que ativa uma quantidade maior de íons TRs, gerando uma PL mais intensa. A diferença da intensidade de emissão quando o filme está amorfo e quando ele se recristaliza em uma (ou ambas) as fases do TiO_2 é de aproximadamente uma ordem de grandeza.

Em materiais de gap grande co-dopados com dois ou mais elementos TRs, é comum ocorrer um fenômeno de transferência de energia entre os níveis eletrônicos dos TRs envolvidos, sendo que um elemento pode ter sua luminescência melhorada, ou seja, um aumento na intensidade de emissão em relação ao elemento sozinho na mesma matriz hospedeira [86]–[89]. Entretanto, nenhuma melhoria significativa de emissão proveniente de um íon TR específico comparando as situações de filmes dopados vs. co-dopados pôde ser observada nesse conjunto de amostras. De qualquer forma, pode-se notar que a co-dopagem

do TiO_2 com dois ou mais TRs resulta em um espectro de PL com sinal de ambos os íons, o que aumenta a gama de comprimentos de onda que podem ser obtidos a partir do TiO_2 , como observado, por exemplo, para o filme co-dopado com Sm+Tb+Tm após o TT a 1000°C .

Por fim, vale comentar que o surgimento da emissão larga na região do espectro com $\lambda > 700\text{nm}$ deve-se a fotoluminescência da matriz de TiO_2 . Na verdade, essa emissão é centrada em $\sim 800\text{nm}$ e ocorre principalmente na fase rutilo, sendo interpretada como propriedades intrínsecas do TiO_2 (vacâncias de oxigênio) [90]. Essa contribuição para o espectro de emissão fica clara nos filmes co-dopados com apresentam uma proporção grande da fase rutilo, como os filmes co-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm a partir da etapa do TT a 800°C e a partir do TT a 1000°C para o filme co-dopado com Sm+Tb. Vale ainda notar que essa contribuição foi deixada de fora nos espectros dos filmes do-dopados com Sm+Tm e Sm+Tb+Tm após a última etapa do TT (1170°C) simplesmente para deixar somente a informação das emissões provenientes dos íons TRs.

3.4.2 Dependência da Fotoluminescência com a temperatura

Além das medidas de PL de cada filme fino em função da temperatura de TT, aquelas amostras que apresentaram uma luminescência intensa em uma dada etapa do TT também tiveram sua PL medida em função da temperatura, entre -190°C e 110°C , em passos de 50°C . Foram escolhidos três tipos de filmes AD, sendo eles: Sm_AD, Tb_AD e SmTb_AD. O comprimento de onda utilizado para excitar os filmes também foi de 488nm .

A **Figura 22** apresenta os espectros de fotoluminescência em função da temperatura, para os filmes AD escolhidos. Como já discutido anteriormente, todas as emissões são largas, pois esses filmes são amorfos. É possível identificar quatro emissões referentes ao Sm no filme Sm_AD, três emissões do Tb no filme Tb_AD e a emissão mais intensa do Tb juntamente com as quatro emissões do Sm no filmes SmTb_AD. Percebe-se pouca influência da temperatura na intensidade das emissões do Sm, ao passo que a intensidade das emissões do Tb decresce consideravelmente em função da temperatura.

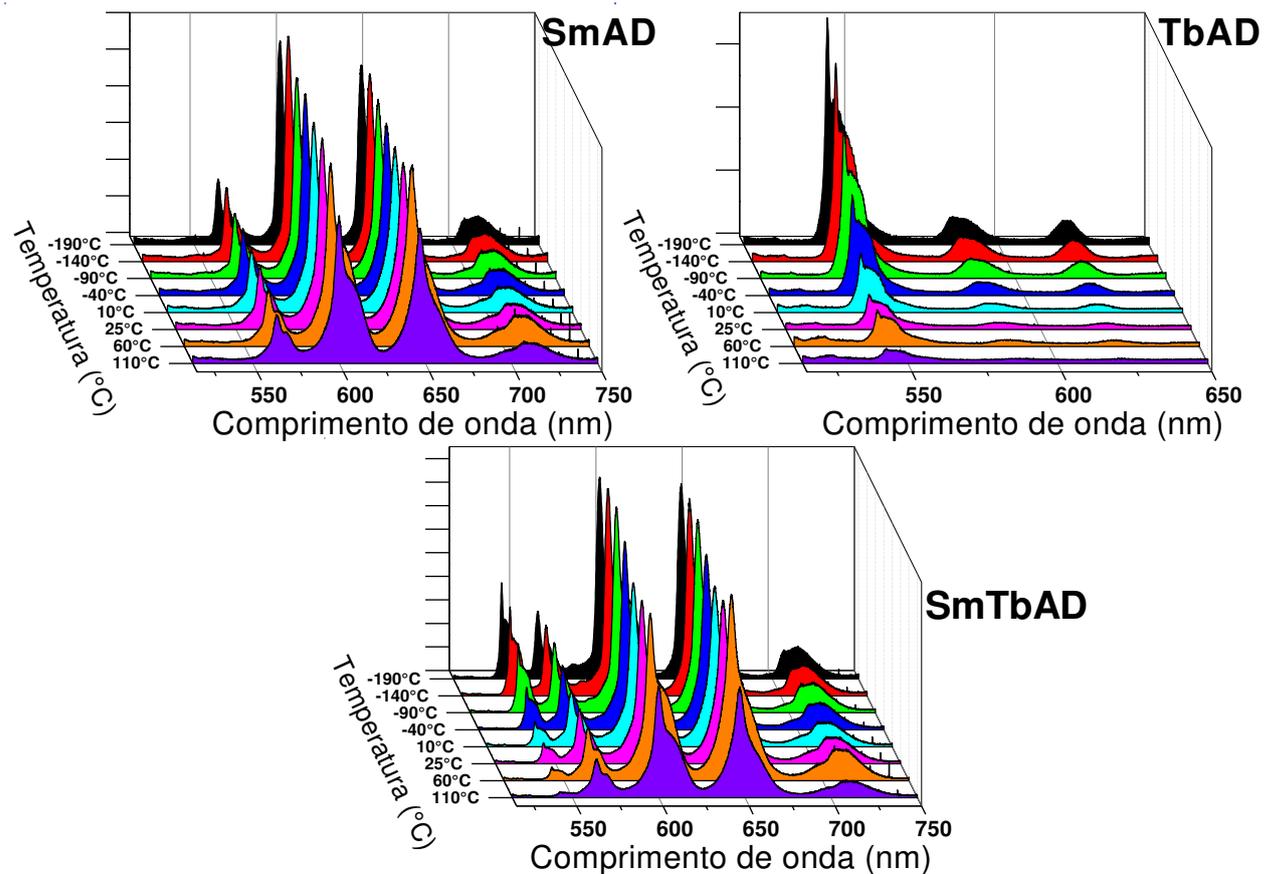


Figura 22: Espectros de fotoluminescência dos filmes AD dopados com Sm, Tb e SmTb em função da temperatura. Os filmes foram excitados de maneira quase ressonante (laser com comprimento de onda de 488nm) e foram medidos de -190°C até 110°C , com intervalos de 50°C .

A partir das intensidades das principais emissões referentes a cada elemento TR, a **Figura 23** apresenta essas intensidades em função do inverso da temperatura. De maneira geral, as emissões do Sm se mostram pouco sensíveis a variação de temperatura, ao passo que a intensidade da emissão do Tb decresce gradativamente com o aumento da temperatura. Este resultado indica que a baixa intensidade das emissões do Tb em relação as do Sm no filme codopado com Sm+Tb deve estar relacionada com a transferência de energia dos íons de Tb para a matriz do TiO_2 , pois à baixas temperaturas a intensidade aumenta, atingindo aproximadamente um terço do valor da emissão mais intensa do Sm.

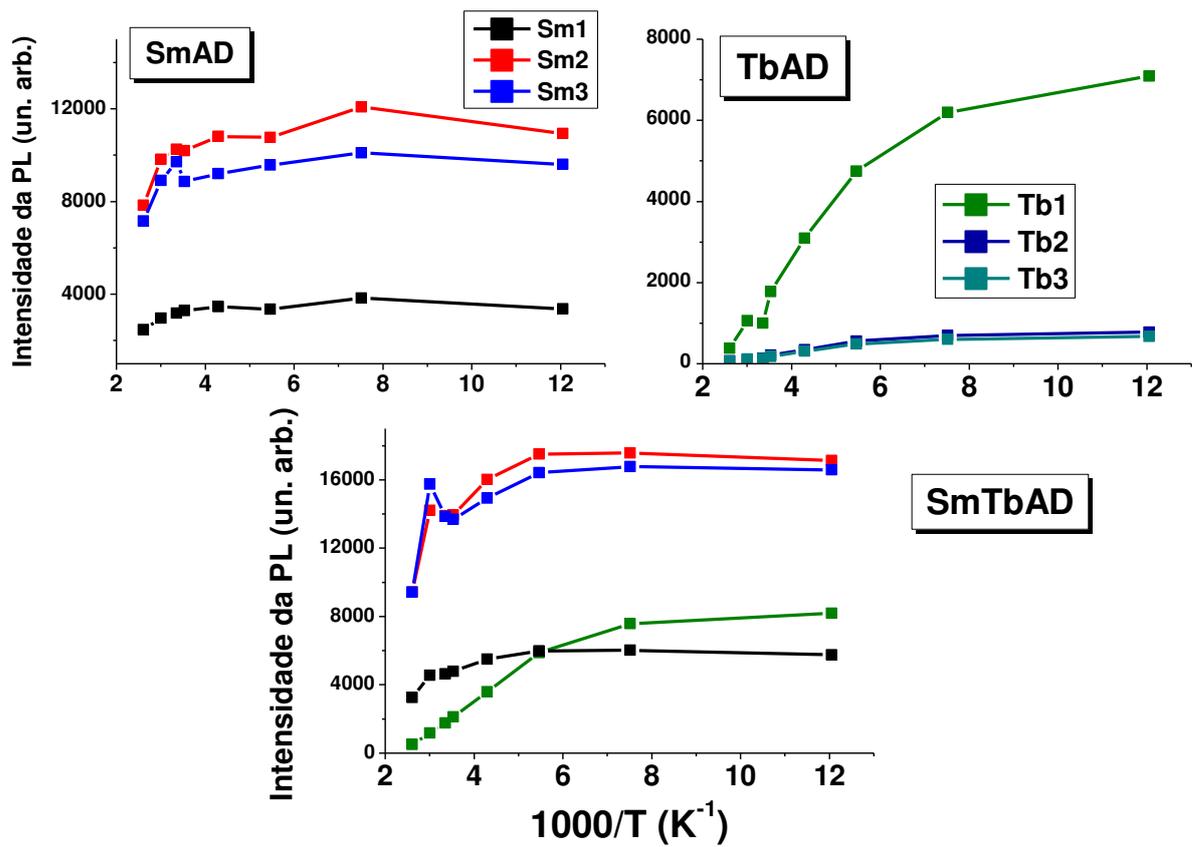


Figura 23: Intensidade da PL em função da temperatura da amostra para os filmes AD dopados com Sm, Tb e Sm+Tb. Vale notar que emissão principal do Tb (Tb1) possui sua intensidade dependente da temperatura, enquanto as emissões do Sm (Sm1, Sm2 e Sm3) são praticamente insensíveis a variação da temperatura da amostra.

Capítulo 4: Sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}$ – Aplicações como sensor de temperatura

Este capítulo tem por objetivo apresentar, analisar e discutir uma característica interessante da fotoluminescência encontrada no filme fino de TiO_2 dopado com Tm após passar pelo tratamento térmico a 600°C : o deslocamento de suas linhas de emissão localizadas em ~ 657 , ~ 660 e $\sim 677\text{nm}$ em função da temperatura. Veremos como esta propriedade pode ser aplicada no desenvolvimento de um sensor de temperatura remoto.

A temperatura é uma quantidade física que está presente na maioria dos processos no mundo real [91], [92]. De fato, a temperatura é essencial em diversos processos físicos-químicos-biológicos e influencia suas ativações-manutenções-interrupções, determinando também sua eficiência e produtos finais. Apesar de sua onipresença e importância, não há um sensor universal de temperatura que cumpra as especificidades de todos os objetos a serem medidos quanto, por exemplo, ao intervalo de temperatura, sensibilidade, precisão, resolução espacial, resposta temporal, grau de interferência etc.

Um fósforo (nome genérico dado a qualquer material luminescente) é termográfico se sua característica de emissão variar com a temperatura. A ideia de utilizar fósforos em tecnologia de detecção não é nova. O emprego destas características em medidas de pressão data de 1919, quando Stern-Volmer notaram uma relação entre a intensidade de emissão e a pressão do ar. Como sensor de temperatura, a primeira citação de fósforos com este comportamento ocorreu em 1937 com o desenvolvimento de lâmpadas fluorescentes, onde se notou uma diminuição na intensidade de emissão com o aumento da temperatura [93].

Em um âmbito mais convencional, existem, basicamente, três técnicas de medição da temperatura de um material qualquer: termopares (baseado no efeito Seebeck), pirômetros (baseado na radiação térmica emitida por um material) e fósforos termográficos. A utilização de um sistema termométrico baseado em fósforos em relação a outra técnica pode ter vantagens ou desvantagens. Por isso, a escolha do sistema sempre depende da aplicação e do intervalo de temperatura que se deseja acompanhar. Entretanto, as aplicações modernas requerem sensores de temperatura capazes de medir a temperatura de regiões na escala micrométrica e sem que haja necessidade de contato, além de exigirem confiabilidade, alta sensibilidade, rapidez e linearidade no intervalo de temperatura considerado. Nesse sentido, os sensores de temperatura baseados em propriedades ópticas (luminescentes) cumprem grande parte dos aspectos citados acima.

A temperatura pode afetar o fósforo de várias maneiras e sua resposta fornece aos fósforos sua característica sensitiva a temperatura. A dependência do fósforo com a temperatura pode ser no domínio temporal ou espectral, ou seja, a característica termográfica de um fósforo pode ser relacionada com o tempo de vida do decaimento, a intensidade da emissão, a razão entre linhas de emissão, o deslocamento ou largura de uma linha de emissão e a absorção de um comprimento de onda de excitação [94], como podem ser apreciados na *Figura 24*.

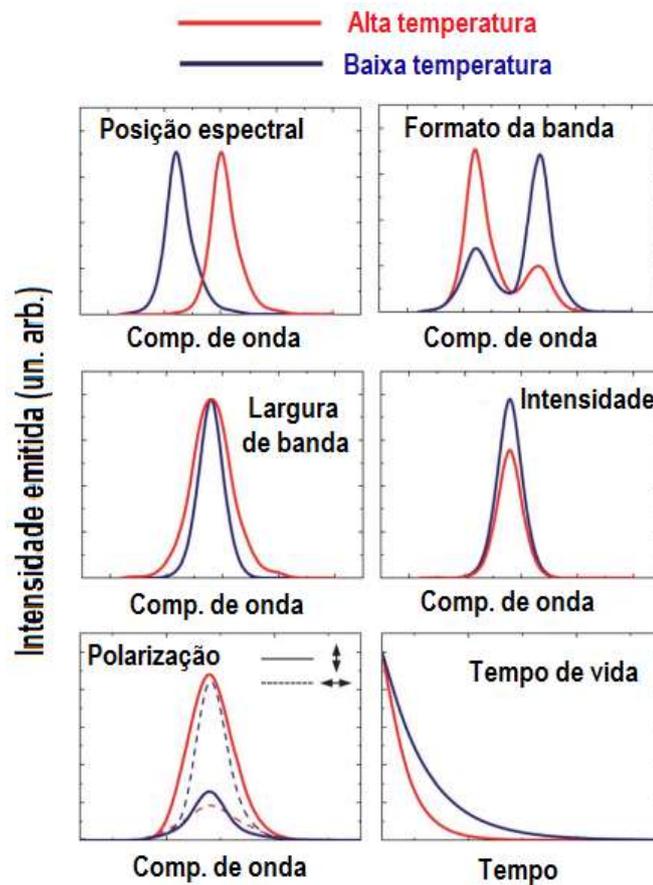


Figura 24: Características espectrais da emissão que podem ser utilizadas como sensores de temperatura. Adaptada de [94].

Vale notar que a sensibilidade térmica varia de sistema para sistema e deve depender, obviamente, da magnitude das variações espectrais induzidas termicamente. Isso torna a área de sensoriamento da temperatura bastante ampla e engloba diversos tipos de materiais e métodos experimentais, como podem ser encontrados em revisões na literatura sobre o tema [94]–[96]. Por exemplo, além dos fósforos também são utilizados sensores de temperatura baseados em poços quânticos, corantes orgânicos, polímeros, sistemas orgânico-inorgânicos híbridos entre outros, com aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tecidos e células vivas, nanoestruturas, sistemas micro- e nano-fluídicos etc [95].

A **Figura 25** apresenta o espectro de PL do filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ (após o TT a 600°C – fase anatase) na região entre 640-690nm, medido a temperatura ambiente. O filme foi excitado de maneira quase-ressonante ($\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$) e as linhas de emissão são consequência das transições radiativas entre os níveis ${}^3\text{F}_2$ e ${}^3\text{F}_3$ para o estado fundamental, ${}^3\text{H}_6$. Devido suas intensidades, as linhas de emissão em aproximadamente 656 (indicada por T_3) e 660nm (indicada por T_2), resultado da transição radiativa ${}^3\text{F}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e em 677nm (indicada por T_1), fruto da transição ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, terão seus deslocamentos espectrais investigados em função da temperatura.

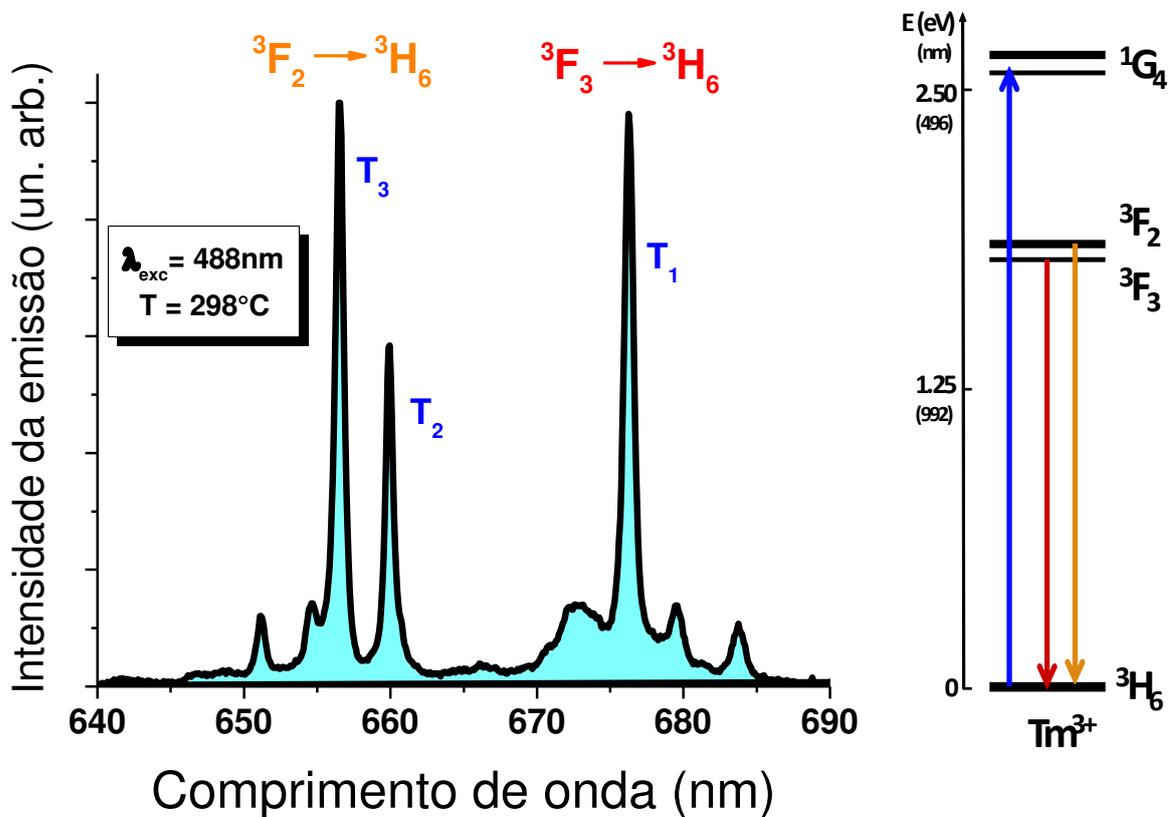


Figura 25: Espectro de PL do filme fino $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ medido a temperatura ambiente. A amostra foi excitada com comprimento de onda de 488nm e suas emissões estão identificadas segundo o diagrama de níveis de energia simplificado apresentado do lado direito da figura.

Para tal estudo, a comparação com outros sensores baseados em propriedades ópticas é necessária e um exemplo clássico desse sistema é o rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), que também é utilizado como sensor de pressão [97], [98]. Neste sentido, a emissão de luz em $\sim 692\text{nm}$ (correspondente a emissão da linha R1 do Cr^{3+} , resultado da transição radiativa ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$) é frequentemente utilizada, fornecendo um excelente deslocamento espectral, ou seja, $\Delta\lambda_{\text{R1}}(T) = +7,7 \text{ pm} \cdot \text{K}^{-1}$ [97] e $\Delta\lambda_{\text{R1}}(P) = +36,5 \text{ pm} \cdot \text{kbar}^{-1}$ [99]. Apesar de sua notável propriedade e ampla utilização, o cristal de rubi não possui linearidade e resolução espacial

conforme a temperatura aumenta. Em outras palavras, a linha R1 do rubi é linear apenas no intervalo entre 300-600K, sem nenhum resultado experimental sobre mapeamento (ou imageamento) de temperatura sendo reportado até o momento.

Deste modo, a

Figura 26 apresenta os espectros de emissão do filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ para três temperaturas diferentes: -190 , 25 e 260°C . Como pode ser observado na figura, a emissão devido à transição ${}^3\text{F}_3 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ dos íons de Tm^{3+} mantém uma largura a meia altura estreita e um background baixo, ao passo que as linhas de emissão R1 e R2 do rubi possuem um alargamento considerável, o que resulta na sobreposição dessas linhas. Devido a separação entre os níveis ${}^3\text{F}_3$ e ${}^3\text{F}_2$ dos íons de Tm^{3+} , a superposição desses níveis não ocorre, permitindo um ajuste utilizando curvas Lorentzianas mais preciso. Vale ressaltar que no intervalo considerado (85-750K), a intensidade de emissão diminui duas ordens para o $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ e três ordens para o rubi, com a largura de linha T1 aumentando apenas 1,25nm, ao passo que a largura das linhas R1 e R2 do rubi aumentam $\sim 6,8$ e 2,6nm, respectivamente. Também nota-se que as emissões do rubi possuem um deslocamento para comprimentos de onda maiores, ou seja, um red-shift, enquanto as emissões dos Tm^{3+} apresentam um blue-shift.

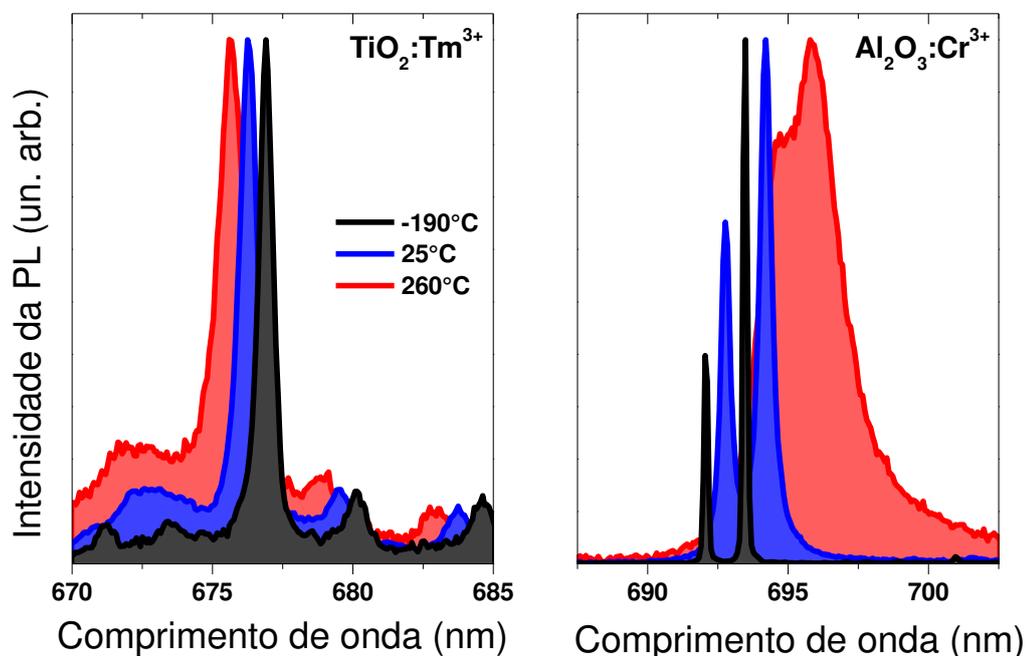


Figura 26: Espectros de PL do filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ e do cristal de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), para 3 temperaturas diferentes. As linhas de emissão do rubi se alargam e se sobrepõem com o aumento da temperatura. O filme apresenta um blue-shift e o cristal de rubi apresenta um red-shift. Note que os espectros são apresentados com a mesma janela em comprimento de onda, ou seja, com 15 nm de largura, facilitando a comparação do deslocamento espectral e da largura de cada emissão.

A **Figura 27** apresenta as posições das linhas de emissão T_1 , T_2 e T_3 em função da temperatura. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 83K (-190°C) até 733K (460°C), em intervalos de 50°C, considerando também a temperatura ambiente. A figura também apresenta os valores dos ajustes lineares feitos para o comprimento de onda em função da temperatura. O coeficiente angular fornece a taxa de variação do comprimento de onda com a temperatura e, como nota-se nos ajustes lineares, a linha T_1 ($22,1 \times 10^{-4} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$) possui um coeficiente angular com o dobro do valor das linhas T_2 ($10,7 \times 10^{-4} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$) e T_3 ($12,9 \times 10^{-4} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$).

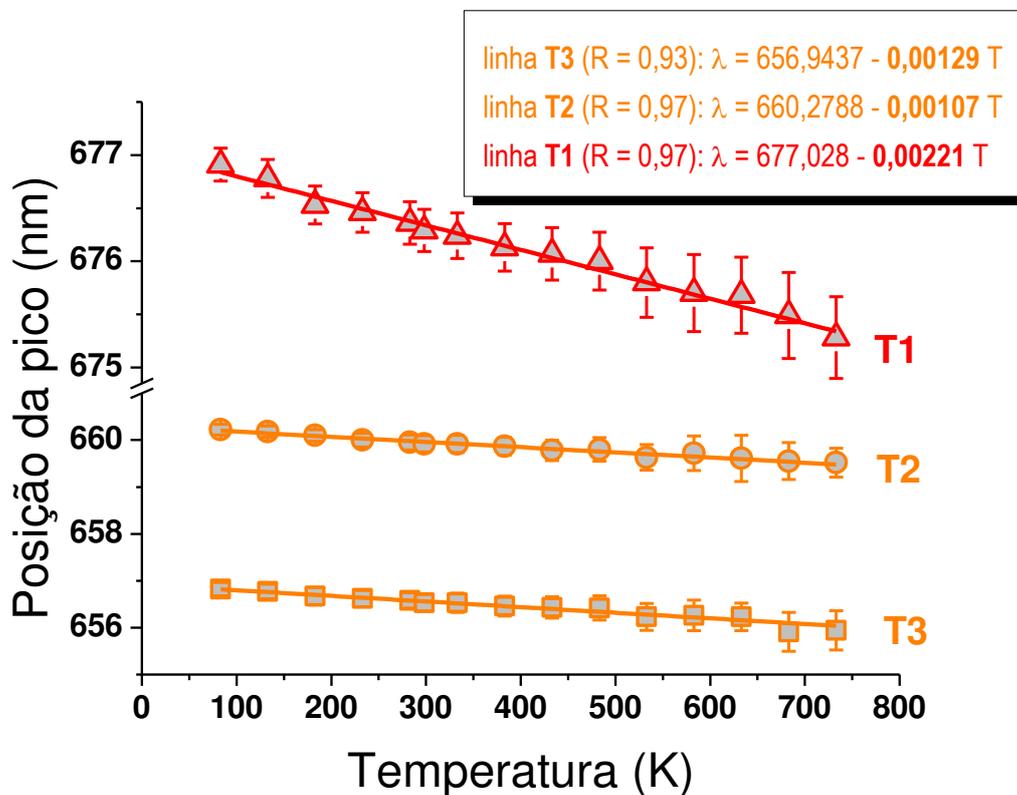


Figura 27: Posição das linhas T_1 , T_2 e T_3 , referentes às três emissões do Tm^{3+} consideradas, em função da temperatura, que varia entre 83K (-190°C) a 733K (460°C). As equações dos ajustes lineares para o comprimento de onda em função da temperatura também são apresentadas. As barras de erros levam em conta a resolução experimental ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$), diferentes rotinas de medida, e o processamento-análise dos dados (mudanças resultantes da remoção do background, por exemplo).

Devido a falta de resultados espectroscópicos dos íons de Tm^{3+} embebidos no TiO_2 , o presente sinal de PL foi comparado a resultados anteriores considerando o Tm^{3+} imerso em cristais de Y_2O_3 [27] e $KYb(WO_4)_2$ [100]. Por simplicidade, assumiu-se apenas três níveis

Stark, utilizando o mais baixo (índice 0), o central (índice 1) e o mais alto (índice 2). De acordo com esse procedimento, as principais emissões observadas na *Figura 25* são atribuídas as transições: ${}^3F_{2,2} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$ (T3 em ~657nm), ${}^3F_{2,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$ (T2 em ~660nm) e ${}^3F_{3,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,0-1}$ (T1 em ~677nm), como pode ser visto na *Figura 28*.

Sabe-se que os níveis de energia de uma impureza (TR^{3+} ou MT^{3+} , por exemplo) são dependentes da temperatura e que de acordo com os princípios da mecânica quântica, os níveis mais energéticos sofrem mais influencia da temperatura [101]. Deste modo, devido o fato das emissões T2 e T3 serem originadas de transições entre níveis Stark excitados, os deslocamentos desses níveis se compensam, resultando numa taxa de variação líquida menor em relação ao deslocamento da linha T1, originada de transições que terminam no nível Stark fundamental. Portanto, a sensibilidade do deslocamento espectral da emissão em 677nm é maior e, conseqüentemente, é a mais apropriada para o desenvolvimento da sonda de temperatura.

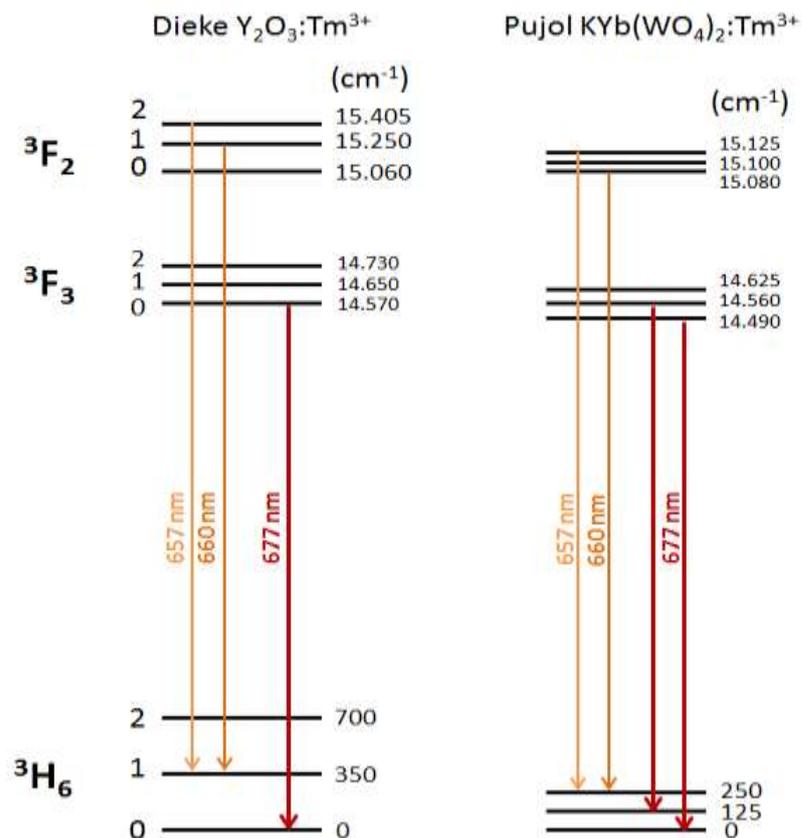


Figura 28: Níveis de energia do Tm³⁺ em duas matrizes diferentes: Y₂O₃ [27] e KYb(WO₄)₂ [100]. Por simplicidade, o modelo leva em conta apenas três componentes Stark para cada nível, sendo elas a mais baixa (índice 0), a central (índice 1) e a mais alta (índice 2). Também são apresentados os valores da energia (em cm⁻¹) de cada componente considerada.

Mais especificamente, as características de emissão derivam das propriedades de cada íon e de sua interação com a matriz hospedeira [101]–[103]. Basicamente, quando inseridos em cristais, as impurezas (Tm^{3+} ou Cr^{3+} , por exemplo) movem-se em torno de sua posição de equilíbrio gerando vibrações na rede. As transições ópticas entre dois níveis da impureza podem acontecer de, pelo menos, duas maneiras: (a) por processos de interação elétron-fônon (também denominado processo direto), na qual a transição de um nível para outro é tal que a diferença de energia é compensada pela absorção ou emissão de fônons de forma a permitir a transição e; (b) por processos Raman, onde a transição é realizada por variações de energia devido ao espalhamento de fônons.

Como esperado, tanto os processos de interação elétron-fônon quanto os processos Raman são dependentes da temperatura e afetam o comprimento de onda e a largura de linha das transições. As variações induzidas pela temperatura no comprimento de onda são associadas as variações da energia do campo cristalino devido as vibrações na rede, enquanto que as mudanças na largura de linha são resultados da transição entre os níveis do campo cristalino estimulado pela interação com o campo de fônons acústicos. Grosseiramente, as variações nas características espectrais de qualquer transição podem ser descritas como [101]:

$$E(T) = E(0) + E_{\text{direto}}(T) + E_{\text{Raman}}(T) \quad , \quad \Gamma(T) = \Gamma(0) + \Gamma_{\text{direto}}(T) + \Gamma_{\text{Raman}}(T) \quad (6)$$

onde E e Γ representam a energia e a largura de linha da transição, respectivamente. Os primeiros termos [$E(0)$ e $\Gamma(0)$] levam em conta as transições independentes da temperatura, como a interação do campo cristalino, o efeito nefelauxético e o strain-stress, por exemplo; o índice “direto” é utilizado para os processos diretos, ou seja, para as interações elétron-fônon e aqueles associados com os efeitos não harmônicos, como expansão-compressão térmica [104] e; o índice “Raman” denota os processos envolvendo espalhamento de fônons.

A descrição formal de $E(T)$ e $\Gamma(T)$ é baseada na Hamiltoniana do sistema impureza-fônon, considerando o modelo de Debye para a distribuição de fônons. Essa descrição envolve o ajuste de muitos parâmetros desconhecidos e, na maioria dos casos, reproduz os dados experimentais à custa de valores conflitantes e não confiáveis. Apesar da limitação, o modelo é ilustrativo para explicar a origem dos deslocamentos para o vermelho (red-shift) e azul (blue-shift). De acordo com o modelo, o red-shift ocorre tipicamente em sistema de impurezas-matriz na qual as interações elétron-fônon e/ou processos de espalhamento de fônons são dominantes, como verificado no rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) [102] e no $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ [105]. O blue-shift, ao contrário, ocorre tipicamente em íons TR devido a forte influência não harmônica [101], [104], [106], [107]. De fato, a importância dos processos de interação

elétron-fônon e/ou de espalhamento de fônons é consistente com as grandes modificações na intensidade e largura das emissões observadas nas transições referentes ao Cr^{3+} , que também é mais suscetível à concentração e ao strain-stress [108].

Deste modo, a **Figura 29** compara a taxa de variação líquida do comprimento de onda com a temperatura das seguintes emissões: linha R_2 do rubi (Ragan *et. al* [109]); a emissão em $\sim 590\text{nm}$ devida a transição radiativa $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu^{3+} embebido em YAG (Arashi *et. al.* [110]); linha de emissão denominada Y_1 , resultado da transição radiativa $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ com emissão em $617,8\text{nm}$, do sistema YAG: Sm^{3+} (Valle *et. al.* [107]); linha Y_1 observada no filme fino $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ após o TT a 600°C , com emissão em $612,3\text{nm}$ (este trabalho) e; linha T_1 em $676,3\text{nm}$, resultado da transição $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ observado no filme $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ (este trabalho).

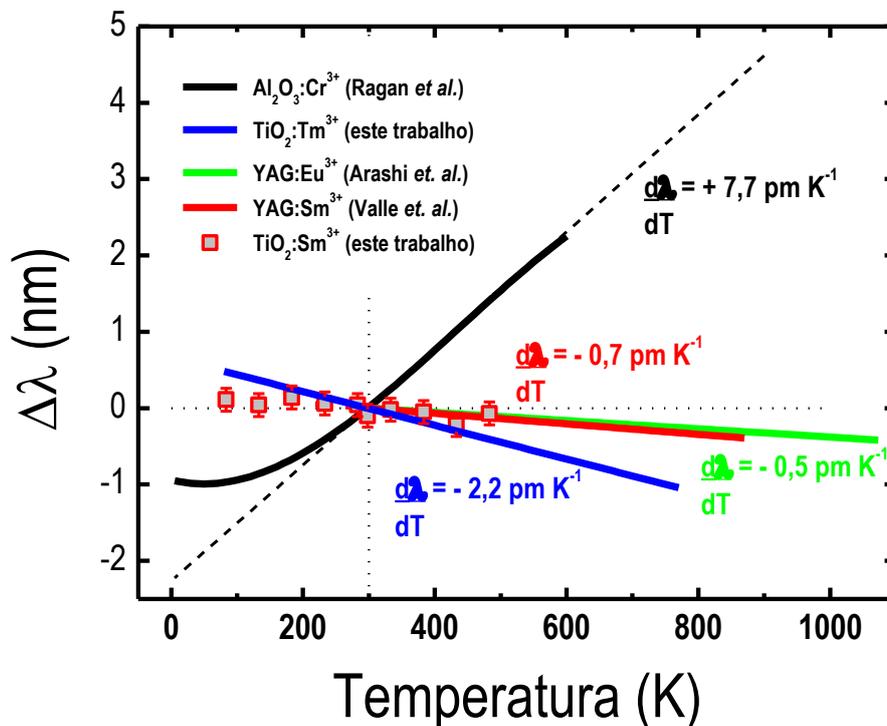


Figura 29: Comparação do deslocamento no comprimento de onda em função da temperatura dos filmes de TiO_2 dopados com Sm e Tm (este trabalho) com os resultados encontrados na literatura para o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [109], YAG: Eu^{3+} [110] e YAG: Sm^{3+} [107].

Como pode ser observado, apesar da taxa de variação do comprimento de onda com a temperatura, $d\lambda/dT$, ser maior para a linha R_2 do rubi ($+7,7 \text{ pm} \cdot \text{K}^{-1}$), esta taxa é linear em uma região menor e, como discutido anteriormente, o alargamento e superposição das linhas R_1 e R_2 torna o sistema pouco confiável para ser usado como sonda de temperatura. Entretanto, apesar da linha T_1 possuir a taxa ($-2,2 \text{ pm} \cdot \text{K}^{-1}$) aproximadamente três vezes

menor que a linha R_1 , ela é três vezes maior que a taxa da linha Y_1 ($-0,7 \text{ pm} \cdot \text{K}^{-1}$). Essas características são consistentes com a teoria de campo cristalino (no sentido de que os íons TRs são menos sensíveis a influência do campo cristalino que os íons de MTs [28], [111])

Apenas completando as informações contidas na **Figura 29**, a **Tabela 6** apresenta alguns materiais que possuem o comportamento de variação do comprimento de onda de emissão em função da temperatura, identifica a transição e seu comprimento de onda de emissão, mostra o intervalo no qual a taxa de variação é linear, explicita as equações obtidas com os ajustes dos dados experimentais e, por fim, indica a taxa de variação do comprimento de onda em função da temperatura. A tabela traz ainda informações sobre o sistema YAG:Eu³⁺ ([110]), que apresenta uma taxa de variação $d\lambda/dT$ da ordem das emissões do Sm³⁺, ou seja, sendo aproximadamente três vezes menor que a apresentada pelo Tm³⁺.

Portanto, as principais características espectroscópicas do sistema TiO₂:Tm³⁺ podem ser resumidas como: (1) o TiO₂ é um material de gap grande capaz de produzir considerável distorção do campo ao redor dos íons de Tm³⁺; (2) as transições ${}^3F_{2,2} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$, ${}^3F_{2,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$ e ${}^3F_{3,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,0-1}$ ocorrem em ~657, 660 e 677nm, respectivamente; (3) a temperatura influencia o campo cristalino e origina efeitos não harmônicos como compressão-expansão térmica; (4) conforme a temperatura aumenta, a comunhão de todos esses efeitos provoca a separação dos níveis de energia referentes aos íons de Tm³⁺, causando um blue-shift no comprimento de onda das emissões e; (5) as transições ópticas terminando no estado ${}^3H_{6,1-2}$ (${}^3F_{2,2} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$ e ${}^3F_{2,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,1-2}$) apresentam um blue-shift menor àquelas envolvendo o estado ${}^3H_{6,0}$ (${}^3F_{3,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,0}$).

Em resumo, vemos que a emissão T_1 do Tm³⁺ apresenta um intervalo linear numa faixa larga de temperatura (83 a 773K) da variação $d\lambda/dT$, além de possuir emissões estreitas e sem superposição, cuja sensibilidade a variação térmica é três vezes maior em comparação a outros íons TRs, como o Sm³⁺ e o Eu³⁺, o que coloca o sistema TiO₂:Tm³⁺ como uma opção conveniente e promissora do crescente campo de sensores de temperatura baseados em propriedades ópticas.

Material	Transição ¹	T-range ² (K)	dv/dT (cm ⁻¹ K ⁻¹)
Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺ [109]	² E→ ⁴ A ₂ R ₁ em 694.3 nm (14 403.8 cm ⁻¹) R ₂ em 692.8 nm (14 434.2 cm ⁻¹)	300–600	- 0.158 - 0.162
Equação	R ₁ (T) = 14 423 + 4.49x10 ⁻² T - 4.81x10 ⁻⁴ T ² + 3.71x10 ⁻⁷ T ³ cm ⁻¹ R ₂ (T) = 14 452 + 3.00x10 ⁻² T - 3.88x10 ⁻⁴ T ² + 2.55x10 ⁻⁷ T ³ cm ⁻¹		
YAG:Eu ³⁺ [110]	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ em 590.6 nm	298–1073	+ 0.015
Equação	Y ₁ (T) = 16 927 + 0.01549 T cm ⁻¹		
YAG:Sm ³⁺ [107]	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2} Y ₁ em 617.8 nm (16 185.0 cm ⁻¹) Y ₂ em 616.1 nm (16 230.7 cm ⁻¹)	300–873	+ 0.018
Equação	Y ₁ (T) = 16 179.6 + 0.018 T cm ⁻¹		
TiO ₂ :Sm ³⁺ [este trabalho]	⁴ G _{5/2} → ⁶ H _{7/2} Y ₁ em 612.3 nm (16 332.6 cm ⁻¹) Y ₂ em 610.0 nm (16 393.3 cm ⁻¹)	83–483	+ 0.018 - 0.013
Equação	Y ₁ (T) = 16 327.6 + 0.01766 T cm ⁻¹ Y ₂ (T) = 16 389.4 - 0.01306 T cm ⁻¹		
TiO ₂ :Tm ³⁺ [este trabalho]	³ F ₃ → ³ H ₆ T ₁ em 676.3 nm (14 784.9 cm ⁻¹) ³ F ₂ → ³ H ₆ T ₂ em 659.9 nm (15 152.4 cm ⁻¹) T ₃ em 656.5 nm (15 230.8 cm ⁻¹)	83–733	+ 0.048 + 0.024 + 0.025
Equação	T ₁ (T) = 14 771.24 + 0.04835 T cm ⁻¹ T ₂ (T) = 15 145.08 + 0.02458 T cm ⁻¹ T ₃ (T) = 15 223.24 + 0.02529 T cm ⁻¹		

Tabela 6: Alguns materiais que apresentam deslocamentos da posição da linha de emissão com a temperatura, suas transições que apresentam tais características, o intervalo da temperatura na qual a variação é linear (em K) e a taxa do deslocamento em comprimento de onda em função da temperatura (em cm⁻¹ · K⁻¹). Também são apresentadas as equações obtidas pelos ajustes realizados aos dados experimentais.

¹ Comprimento de onda típico da transição a temperatura ambiente.

² Intervalo da temperatura na qual a variação linear é observada.

Capítulo 5: Considerações finais

Este trabalho foi dedicado ao estudo das propriedades luminescentes de filmes finos de TiO_2 dopado e co-dopados com elementos Terras Raras (Sm, Tb e Tm). Tais propriedades luminescentes foram exploradas tanto a partir das características estruturais e sua evolução com tratamentos térmicos (TT), utilizados com o intuito de modificar o entorno (campo cristalino) das impurezas de TR incorporadas na matriz do TiO_2 , quanto em relação aos tipos de dopagem (dopagem vs. co-dopagem). As transformações de fase observadas no material e seus efeitos foram analisadas propondo um modelo termodinâmico.

Além disso, foi apresentado o sistema de deposição e os parâmetros utilizados na fabricação de filmes finos de TiO_2 dopados com os elementos terras raras Sm, Tb e Tm, as combinações Sm+Tb, Sm+Tm e Sm+Tb+Tm, bem como filmes de referência, não dopados. As condições de deposição resultaram em filmes amorfos, com aproximadamente 320nm de espessura. Com o objetivo de modificar e controlar as propriedades estruturais e, conseqüentemente, modificar as características ópticas e luminescentes, todos os filmes passaram por um tratamento térmico isócrono sequencial, em atmosfera de oxigênio, nas temperaturas de 600, 800, 1000 e 1170°C, durante 30 minutos em cada etapa.

As propriedades estruturais ditam o comportamento dos fenômenos ópticos, elétricos e luminescentes dos materiais. Essas propriedades foram investigadas através da espectroscopia Raman, que identificou a característica amorfa de todos os filmes AD (As Deposited). Além disso, foi observado que os filmes dopados retardam a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo do TiO_2 , fenômeno bem conhecido na literatura. Por outro lado, os filmes co-dopados apresentaram ambas as fases do TiO_2 (Sm+Tb) ou então a transformação direta da fase amorfa para a fase rutilo (Sm+Tm e Sm+Tb+Tm). Esse fenômeno ainda não tinha sido reportado na literatura e, como salientado acima, uma abordagem termodinâmica foi proposta na tentativa de elucidar ambos os comportamentos com relação à evolução estrutural do TiO_2 frente a dopagem/co-dopagem com elementos TRs.

Através da análise por XPS, foi observado que a dopagem com os TRs foi realizada com sucesso, com a concentração atômica relativa desses elementos ficando em torno de (0,5 \pm 0,2 at.%). Nos filmes co-dopados a concentração total impurezas TRs é basicamente a soma das concentrações individuais de cada elemento, atingindo, por exemplo, \sim 1,5at.% para o filme co-dopado com Sm+Tb+Tm. A estequiometria dos filmes permanece a mesma após o TT e os sinais referentes aos elementos TRs continuam presente.

A partir dos espectros de transmissão foram obtidos os coeficientes de absorção dos filmes utilizando o método de Swanepoel. Através da integração na região de baixas energias dos coeficientes de absorção dos filmes, foi possível estimar a densidade de defeitos presente nos filmes em função das etapas de TT, a qual foi utilizada para ilustrar os argumentos termodinâmicos desenvolvidos para as diferentes evoluções estruturais causadas pela dopagem (estabilização da fase anatase) ou co-dopagem (surgimento da fase rutilo) dos filmes de TiO₂ dopados com os elementos TRs. Também foi realizada uma discussão sobre como representar adequadamente o coeficiente de absorção para a obtenção do valor do gap óptico e, deste modo, os filmes finos tiveram seus valores de bandgap óptico calculados em função das temperaturas de TT. De uma maneira geral, os filmes dopados possuem um ligeiro aumento do gap, o filme puro permanece praticamente com o mesmo valor para o gap e os filmes co-dopados apresentaram uma diminuição no valor do gap a partir do tratamento a 800°C. Este comportamento está intrinsecamente ligado à estrutura cristalina de cada filme após serem submetidos às etapas de TT.

O estudo de fotoluminescência (PL) dos filmes com excitação quase ressonante mostrou que as emissões mais intensas ocorrem nos filmes amorfos, com uma diminuição na intensidade conforme o TT se desenvolve, atingindo o mínimo de intensidade, em geral, após a última etapa do TT. As emissões são largas quando a matriz de TiO₂ é amorfa ou apresenta a fase rutilo e estreitas quando a matriz se cristaliza na fase anatase. O filme dopado com Tb possui uma nítida transferência de energia para a matriz de TiO₂, resultando na menor intensidade de emissão, principalmente com o desenvolvimento do TT. Alguns filmes também tiveram sua PL investigada em função da temperatura da amostra. Este estudo revelou que as emissões do Sm são praticamente insensíveis a temperatura, ao passo que as emissões do Tb se intensificam conforme a temperatura diminui, corroborando com a suposição de que a baixa intensidade emissão devidos os íons de Tb³⁺ a temperatura ambiente seja devido a transferência de energia dos níveis eletrônicos do Tb³⁺ para a matriz de TiO₂. Além disso, a utilização da co-dopagem do TiO₂ com elementos TRs mostrou-se uma boa estratégia para se obter emissões com diferentes comprimentos de onda, ampliando a gama de materiais emissores de luz que podem ser desenvolvidos baseados no sistema TiO₂+TR.

Finalmente foi apresentado o estudo da PL do filme TiO₂:Tm³⁺ (após o TT a 600°C, na qual resulta na cristalização do TiO₂ na fase anatase) em função da temperatura. As emissões em ~657, 660 e 677nm, resultado das transições radiativas $^3F_{2,2} \rightarrow ^3H_{6,1-2}$, $^3F_{2,0-1} \rightarrow ^3H_{6,1-2}$ e $^3F_{3,0-1} \rightarrow ^3H_{6,0-1}$, respectivamente, apresentaram um deslocamento do comprimento de onda de emissão em função da temperatura, na qual a taxa de variação é maior para a transição

${}^3F_{3,0-1} \rightarrow {}^3H_{6,0-1}$, atingindo um valor de $\frac{d\lambda}{dT} = 2,2 \text{ pm} \cdot K^{-1}$. A descrição do fenômeno foi devidamente apresentada e foi realizada a comparação com outros sistemas que apresentam o mesmo comportamento, entre eles o rubi ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) e outros sistemas envolvendo cristais dopados com elementos TRs. A taxa de variação do comprimento de onda de emissão do filme $TiO_2:Tm^{3+}$ é linear em um amplo intervalo de temperatura, além do sinal ser intenso e praticamente livre de background, tornando o processamento dos dados mais simples. Por esses e outros motivos apresentados no decorrer do texto, o sistema composto pelo filme fino de $TiO_2:Tm^{3+}$ mostra-se apropriado para aplicações no crescente campo de sensores de temperatura baseados em materiais luminescentes.

Referências

- [1] H. Ennen, "1.54- μm luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, no. 10, p. 943, 1983.
- [2] H. Ennen and J. Schneider, "Patent submitted to Deutsches Patentamt, Munich," 3319134.4-33, 1982.
- [3] J. Nowotny, *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*. CRC Press, 2016.
- [4] M. Anpo and P. V. Kamat, *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials*. Springer New York, 2010.
- [5] J. Winkler, *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage*. Vincentz Network, 2013.
- [6] F. López-Huerta, B. Cervantes, O. González, J. Hernández-Torres, L. García-González, R. Vega, A. L. Herrera-May, and E. Soto, "Biocompatibility and surface properties of TiO₂ thin films deposited by DC magnetron sputtering," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 6, pp. 4105–4117, 2014.
- [7] A. Beltrán, L. Gracia, and J. Andrés, "Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23417–23423, 2006.
- [8] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, and B. Johansson, "Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO₂ Polymorph," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 27, p. 275501, 2001.
- [9] R. Ren, Z. Yang, and L. L. Shaw, "Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 6015–6026, 2000.
- [10] D. H. Hanaor and C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011.
- [11] M. J. Gázquez, J. P. Bolívar, R. Garcia-Tenorio, and F. Vaca, "A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 5, no. 7, pp. 441–458, 2014.
- [12] M. Grätzel, "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 20, pp. 6841–6851, 2005.
- [13] T. E. Mallouk, "Bettering nature's solar cells," *Nature*, vol. 353, pp. 698–699, 1991.
- [14] K. Fujihara, T. Ohno, and M. Matsumura, "Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO₂ particles," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 94, no. 24, pp. 3705–3709, 1998.
- [15] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [16] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008.
- [17] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, "Preparation of TiO₂ nanoparticles by Sol-Gel

- route," *Int. J. Photoenergy*, vol. 5, pp. 2–7, 2003.
- [18] J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhães, P. Coutinho, C. J. Tavares, and R. Newton, "Iron-doped photocatalytic TiO₂ sputtered coatings on plastics for self-cleaning applications," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 138, no. 2, pp. 144–150, 2007.
- [19] K. P. Surendran, M. T. Sebastian, M. V. Manjusha, and J. Philip, "A low loss, dielectric substrate in ZnAl₂O₄–TiO₂ system for microelectronic applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 44101, 2005.
- [20] C. C. Evans, C. Liu, and J. Suntivich, "Low-loss titanium dioxide waveguides and resonators using a dielectric lift-off fabrication process," *Opt. Express*, vol. 23, no. 9, pp. 11160–11169, 2015.
- [21] J. Park, S. K. Ozdemir, F. Monifi, T. Chadha, S. H. Huang, P. Biswas, and L. Yang, "Titanium Dioxide Whispering Gallery Microcavities," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 711–717, 2014.
- [22] T. Lipka, L. Moldenhauer, J. Müller, and H. K. Trieu, "Athermal and wavelength-trimmable photonic filters based on TiO₂-cladded amorphous-SOI," *Opt. Express*, vol. 23, no. 15, p. 20075, 2015.
- [23] L. Li, P. Zhang, W.-M. Wang, H. Lin, A. B. Zerdoum, S. J. Geiger, Y. Liu, N. Xiao, Y. Zou, O. Ogbuu, Q. Du, X. Jia, J. Li, and J. Hu, "Foldable and Cytocompatible Sol-gel TiO₂ Photonics," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 13832, 2015.
- [24] H. Fakhouri, "Thin film deposition of pure and doped TiO₂ by RF magnetron sputtering for visible light photocatalytic and optoelectronic applications," L'Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [25] T. Moeller, *The Chemistry Of The Lanthanides*. London: Chapman & Hall Ltd, 1965.
- [26] A. J. Freeman and R. E. Watson, "Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions," *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 6, pp. 2058–2075, 1962.
- [27] G. H. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1968.
- [28] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Material*. Berlin: Springer, 1994.
- [29] J. Li, Z. Yang, Z. Yang, D. Yan, H. Wu, J. Liao, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, and D. Zhou, "Upconversion luminescence and color tunable properties in Yb-Tb codoped Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} inverse opal," *J. Rare Earths*, vol. 30, no. 12, pp. 1191–1194, 2012.
- [30] R. E. Kroon, H. C. Swart, O. M. Ntwaeaborwa, and H. A. A. Seed Ahmed, "Ce decay curves in Ce, Tb co-doped LaF₃ and the energy transfer mechanism," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 439, pp. 83–87, 2014.
- [31] I. M. Azzouz and L. C. Klein, "Red, violet and upconversion luminescence of Eu/Sm codoped sol gel SiO₂-TiO₂," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 2, pp. 292–296, 2012.
- [32] A. R. Zanatta, A. Khan, and M. E. Kordesch, "Red–green–blue light emission and energy transfer processes in amorphous SiN films doped with Sm and Tb," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 43, p. 436230, 2007.
- [33] I. B. Gallo, A. Braud, and A. R. Zanatta, "Efficient 1535 nm light emission from an all-Si-based

- optical micro-cavity containing Er³⁺ and Yb³⁺ ions," *Opt. Express*, vol. 21, no. 23, p. 28394, 2013.
- [34] C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun, and A. H. Peng, "Visible and near-infrared photoluminescences of europium-doped titania film," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 23529, 2006.
- [35] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, A. Borkowska, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, and K. Sieradzka, "Optical emission from Eu, Tb, Nd luminescence centers in TiO₂ prepared by magnetron sputtering," *Opt. Appl.*, vol. 37, no. 4, pp. 433–438, 2007.
- [36] F. Jing, S. Harako, S. Komuro, and X. Zhao, "Luminescence properties of Sm³⁺ - doped TiO₂ thin films prepared by laser ablation," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, p. 85109, 2009.
- [37] V. S. Smitha, P. Saju, U. S. Hareesh, G. Swapankumar, and K. G. K. Warriar, "Optical Properties of Rare-Earth Doped TiO₂ Nanocomposites and Coatings; A Sol-Gel Strategy towards Multi-functionality," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 10, pp. 2140–2147, 2016.
- [38] C. Jia, E. Xie, A. Peng, R. Jiang, F. Ye, H. Lin, and T. Xu, "Photoluminescence and energy transfer of terbium doped titania film," *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, pp. 555–559, 2006.
- [39] W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu, and X. Chen, "Er³⁺-doped anatase TiO₂ nanocrystals: Crystal-field levels, excited-state dynamics, upconversion, and defect luminescence," *Small*, vol. 7, no. 21, pp. 3046–3056, 2011.
- [40] P. Kanarjov, V. Reedo, I. Oja Acik, L. Matisen, a. Vorobjov, V. Kiisk, M. Krunks, and I. Sildos, "Luminescent materials based on thin metal oxide films doped with rare earth ions," *Phys. Solid State*, vol. 50, no. 9, pp. 1727–1730, 2008.
- [41] S. Forissier, H. Roussel, P. Chaudouet, A. Pereira, J. L. Deschanvres, and B. Moine, "Thulium and ytterbium-doped titanium oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 6, pp. 1263–1268, 2012.
- [42] V. Kiisk, V. Reedo, M. Karbowski, M. G. Brik, and I. Sildos, "Spectroscopic and crystal field study of Sm³⁺ in different phases of TiO₂," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, p. 125107, 2009.
- [43] X. Chen and W. Luo, "Optical Spectroscopy of Rare Earth Ion-Doped TiO₂ Nanophosphors," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 1482–1494, 2010.
- [44] D. Scoca, M. Morales, R. Merlo, F. Alvarez, and A. R. Zanatta, "Photoluminescence and compositional-structural properties of ion-beam sputter deposited Er-doped TiO₂-xNx films: Their potential as a temperature sensor," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 20, p. 205304, 2015.
- [45] J. DOMARADZKI, D. KACZMAREK, E. L. PROCIOW, D. WOJCIESZAK, K. SIERADZKA, M. MAZUR, and M. LAPINSKI, "Study of structural and optical properties of TiO₂:Tb thin films prepared by high energy reactive magnetron sputtering method," vol. XXXIX, no. 4, 2009.
- [46] H. Liu, L. Yu, W. Chen, and Y. Li, "The progress of TiO₂ nanocrystals doped with rare earth ions," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.
- [47] S. Hishita, I. Mutoh, K. Koumoto, and H. Yanagida, "Inhibition mechanism of the anatase-rutile phase transformation by rare earth oxides," *Ceram. Int.*, vol. 9, no. 2, pp. 61–67, 1983.
- [48] J. Shi, J. Zheng, Y. Hu, and Y. Zhao, "Photocatalytic degradation of methyl orange in water by samarium-doped TiO₂," *Environ. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 489–496, 2008.
- [49] D. Wojcieszak and D. Kaczmarek, "Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ thin films

- doped with Tb," *Cent. Eur. J. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 354–359, 2011.
- [50] F. J. Al-maliki and N. H. Al-lamey, "Effect of Doping Concentration on Structural Properties of Terbium-Doped Titanium Dioxide Nanostructures Prepared by Sol-Gel Method," *J. Spectrosc. Mol. Phys.*, vol. 11, no. August, pp. 81–86, 2016.
- [51] D. M. de los Santos, J. Navas, T. Aguilar, A. Sánchez-Coronilla, R. Alcántara, C. Fernández-Lorenzo, G. Blanco, and J. M. Calleja, "Study of thulium doping effect and enhancement of photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 161, pp. 175–184, 2015.
- [52] M. Bettinelli, A. Speghini, D. Falcomer, M. Daldosso, V. Dallacasa, and L. Romanò, "Photocatalytic, spectroscopic and transport properties of lanthanide-doped TiO₂ nanocrystals," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 33, pp. S2149–S2160, 2006.
- [53] H. Shi, T. Zhang, and H. Wang, "Preparation and photocatalytic activity of La³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue," *J. Rare Earths*, vol. 29, no. 8, pp. 746–752, 2011.
- [54] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 375, no. 1, pp. 1–11, 2010.
- [55] L. Xudong and J. Chengzhi, "Influence of Operating Parameters on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in UV/ Tb³⁺ and Sm³⁺ Co-Doped TiO₂ Process," *Adv. Mater. Res.*, vol. 508, pp. 224–227, 2012.
- [56] S. Bingham and W. a. Daoud, "Recent advances in making nano-sized TiO₂ visible-light active through rare-earth metal doping," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 7, p. 2041, 2011.
- [57] Z. M. El-Bahy, A. A. Ismail, and R. M. Mohamed, "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 138–143, 2009.
- [58] P. Hammer, N. M. Victoria, and F. Alvarez, "Electronic structure of hydrogenated carbon nitride films," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 1998, p. 2941, 1998.
- [59] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, and J. M. Seakins, "The Raman spectrum of brookite, TiO₂ (Pbca, Z = 8)," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 26, no. 1, pp. 57–62, Jan. 1995.
- [60] A. R. Zanatta, "A fast-reliable methodology to estimate the concentration of rutile or anatase phases of TiO₂," *AIP Adv.*, vol. 7, p. 75201, 2017.
- [61] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 3481–3487, 2000.
- [62] A. S. Barnard and P. Zapol, "Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 235403, 2004.
- [63] D. J. Reidy, J. D. Holmes, and M. A. Morris, "The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 1527–1534, 2006.
- [64] E. Setiawati and K. Kawano, "Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion

- doped nanoparticle TiO₂,” *J. Alloys Compd.*, vol. 451, pp. 293–296, 2008.
- [65] M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, and A. L. Ortiz, “Rare earth-doped TiO₂ nanocrystalline thin films: Preparation and thermal stability,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 16, pp. 4457–4462, 2014.
- [66] C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun, and A. H. Peng, “Visible and near-infrared photoluminescences of europium-doped titania film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 2, 2006.
- [67] R. Janes, L. J. Knightley, and C. J. Harding, “Structural and spectroscopic studies of iron (III) doped titania powders prepared by sol-gel synthesis and hydrothermal processing,” *Dye. Pigment.*, vol. 62, no. 3, pp. 199–212, 2004.
- [68] V. Petkov, G. Holzhter, U. Troge, T. Gerber, and B. Himmel, “Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 231, pp. 17–30, 1998.
- [69] J. C. Jamieson and B. Olinger, “PRESSURE-TEMPERATURE STUDIES OF ANATASE, BROOKITE RUTILE, AND TiO₂(II): A DISCUSSION,” *Am. Mineral.*, vol. 54, pp. 1477–1481, 1969.
- [70] A. NAVROTSKY and O. J. KLEPPA, “Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 11, pp. 626–626, 1967.
- [71] P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Third. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1996.
- [72] S. Riyas, G. Krishnan, and P. N. M. Das, “Anatase–rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 106, no. 5, pp. 255–264, 2007.
- [73] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [74] J. J. Yeh and I. Lindau, “Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 < Z < 103$,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 32, no. 1, pp. 1–155, Jan. 1985.
- [75] J. A. Guerra, F. Benz, A. R. Zanatta, H. P. Strunk, A. Winnacker, and R. Weingartner, “Concentration quenching and thermal activation of the luminescence from terbium-doped a-SiC: H and c-AlN thin films,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 68–71, 2013.
- [76] B. Vidal, C. Dupret, J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, “A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film,” *Natl. Bur. Stand. J. Chim. Phys. Appl. Opt. J. Opt. Soc. Am. J. Phys. E Sci. Instruments*, vol. 69, no. 9, pp. 1002–1004, 1968.
- [77] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas, and G. I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 156, no. 1–4, pp. 200–206, 2000.
- [78] R. Swanepoel, “Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 2, no. 8, pp. 1339–1343, 1985.
- [79] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *J. Phys. E.*, vol. 16, no. 12, pp. 1214–1222, 1983.
- [80] S. A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez, and N. M. Victoria, “Surface and Electronic Structure

- of Titanium Dioxide Photocatalysts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 42, pp. 9851–9858, 2000.
- [81] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Fourth. Springer, 2010.
- [82] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, pp. 37–46, 1968.
- [83] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, "Electronic and optical properties of anatase TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 11, pp. 7459–7465, 2000.
- [84] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, "Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 10, pp. 5606–5614, 1978.
- [85] E. Pavitra, G. S. R. Raju, Y. H. Ko, and J. S. Yu, "A novel strategy for controllable emissions from Eu³⁺ or Sm³⁺ ions co-doped SrY₂O₄:Tb³⁺ phosphors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 32, p. 11296, 2012.
- [86] A. R. Zanatta, A. Khan, and M. E. Kordesch, "Red–green–blue light emission and energy transfer processes in amorphous SiN films doped with Sm and Tb," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 43, p. 436230, 2007.
- [87] V. I. De Oliveira, F. L. Freire, and A. R. Zanatta, "Optical properties of Er and Er+Yb doped hydrogenated amorphous silicon films," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 32, pp. 7709–7716, Aug. 2006.
- [88] A. N. Meza-rocha, G. H. Muñoz, A. Speghini, M. Bettinelli, and U. Caldiño, "Neutral and warm white light emission in Tb³⁺/Sm³⁺ zinc phosphate glasses," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 47, pp. 537–542, 2015.
- [89] C. Parthasaradhi Reddy, V. Naresh, R. Ramaraghavulu, B. H. Rudramadevi, K. T. Ramakrishna Reddy, and S. Buddhudu, "Energy transfer based emission analysis of (Tb³⁺, Sm³⁺): Lithium zinc phosphate glasses," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 144, pp. 68–75, 2015.
- [90] F. Montoncello, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, and F. Meinardi, "Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 3, pp. 1501–1505, 2003.
- [91] T. J. Quinn, *Temperature*. Orlando: Academic Press Inc., 1983.
- [92] H. Chang, *Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress*. Oxford University Press Inc., 2004.
- [93] P. Nuebert, "Device for indicating the temperature distribution of hot bodies," 2,071,471, 1937.
- [94] D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4301–4326, 2012.
- [95] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, and L. D. Carlos, "Thermometry at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, p. 4799, 2012.
- [96] A. H. Khalid and K. Kontis, "Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications," *Sensors*, vol. 8, no. 9, pp. 5673–5744, 2008.

- [97] D. D. Ragan, R. Gustavsen, and D. Schiferl, "Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 5539–5544, 1992.
- [98] A. F. Goncharov, J. M. Zaug, J. C. Crowhurst, and E. Gregoryanz, "Optical calibration of pressure sensors for high pressures and temperatures," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 94917, 2005.
- [99] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 6, p. 2774, 1975.
- [100] M. C. Pujol, F. Güell, X. Mateos, J. Gavalda, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. D'iaz, G. Boulon, and A. Brenier, "Crystal growth and spectroscopic characterization of Tm³⁺-doped KYb(WO₄)₂ single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 14, p. 144304, 2002.
- [101] T. Kushida, "Linewidths and Thermal Shifts of Spectral Lines in Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet and Calcium Fluorophosphate," *Phys. Rev.*, vol. 185, no. 2, pp. 500–508, 1969.
- [102] D. E. McCumber and M. D. Sturge, "Linewidth and Temperature Shift of the R Lines in Ruby," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1682–1684, 1963.
- [103] S. Hufner, *Optical spectra of transparent rare-earth compounds*. New York: Academic Press Inc., 1978.
- [104] A. Kuznetsov, A. Laisaar, and J. Kikas, "Temperature dependence of spectral positions and widths of 5DJ → 7FJ fluorescence lines originating from Sm²⁺ ions in SrFCl crystals," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 32, no. 12, pp. 1671–1675, 2010.
- [105] W. Zheng, B. Li, and G. Feng, "Thermal shifts and electron – phonon coupling parameters of the R-lines for Cr³⁺ ion in Y₃Al₅O₁₂ crystal," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 35, no. 3, pp. 626–628, 2013.
- [106] N. J. Hess and D. Schiferl, "Pressure and temperature dependence of laserinduced fluorescence of Sm:YAG to 100 kbar and 700°C and an empirical model," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 5, pp. 1953–1960, 1990.
- [107] C. Sanchez-Valle, I. Daniel, B. Reynard, R. Abraham, and C. Goutaudier, "Optimization of Sm³⁺ fluorescence in Sm-doped yttrium aluminum garnet: Application to pressure calibration in diamond-anvil cell at high temperature," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 8, pp. 4349–4353, 2002.
- [108] G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, "Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar," *J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 5377–5382, 1973.
- [109] D. D. Ragan, R. Gustavsen, D. Schiferl, and F. Gustavsen, "Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 5539–5544, 1992.
- [110] H. Arashi and M. Ishigame, "Diamond Anvil Pressure Cell and Pressure Sensor for High-Temperature Use," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 11, pp. 1647–1649, 1982.
- [111] J. G. Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. Chichester UK,: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [112] P. Atkin and J. Paula, *Physical chemistry*. 2006.

- [113] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [114] B. J. Tielsch and J. E. Fulghum, "Differential Charging in XPS. Part I: Demonstration of Lateral Charging in a Bulk Insulator Using Imaging XPS," *Surf. Interface Anal.*, vol. 24, pp. 28–33, 1996.
- [115] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis," *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, no. 5, pp. 211–225, 1981.

Apêndices

A.1 Terras Raras: Estados fundamentais e níveis de energia

O preenchimento dos subníveis eletrônicos de um átomo baseia-se na chamada “Regra de Madelung”, que diz que os níveis de energia devem ser preenchidos na ordem crescente de $n+l$, onde n e l são os números quânticos principal e orbital, respectivamente. Esta regra empírica é fundamental para o entendimento da estrutura da tabela periódica dos elementos e ela é encontrada popularmente na forma do diagrama de Pauli, que é um auxílio mnemônico para descrever a maneira correta de distribuir os elétrons de um átomo nos subníveis da eletrosfera. Porém, neste diagrama, os valores do número quântico orbital l são representados por letras, sendo s, p, d, f utilizadas para os valores de 0, 1, 2, 3 e assim por diante.

Entretanto, este diagrama descreve a configuração eletrônica sujeita apenas a ação do campo nuclear. De fato, se considerarmos a repulsão Coulombiana entre os elétrons há uma quebra na degenerescência desses níveis. Além disso, ao ser levado em conta a interação spin-órbita, os níveis resultantes da interação Coulombiana também sofrem uma quebra de degenerescência. Até aqui, todos esses níveis podem ser calculados a partir do hamiltoniano de um átomo livre. Porém, quando um elemento TR é inserido numa matriz hospedeira ele geralmente assume a configuração iônica trivalente. A interação desse íon com o chamado campo cristalino geram os chamados níveis Stark. Essas características são ilustradas na **Figura 30**, que apresenta os termos do Hamiltoniano referente ao campo central, a repulsão entre elétrons, o acoplamento spin-órbita e o campo cristalino, bem como as ordens de grandeza envolvidas na separação dos níveis de energia.

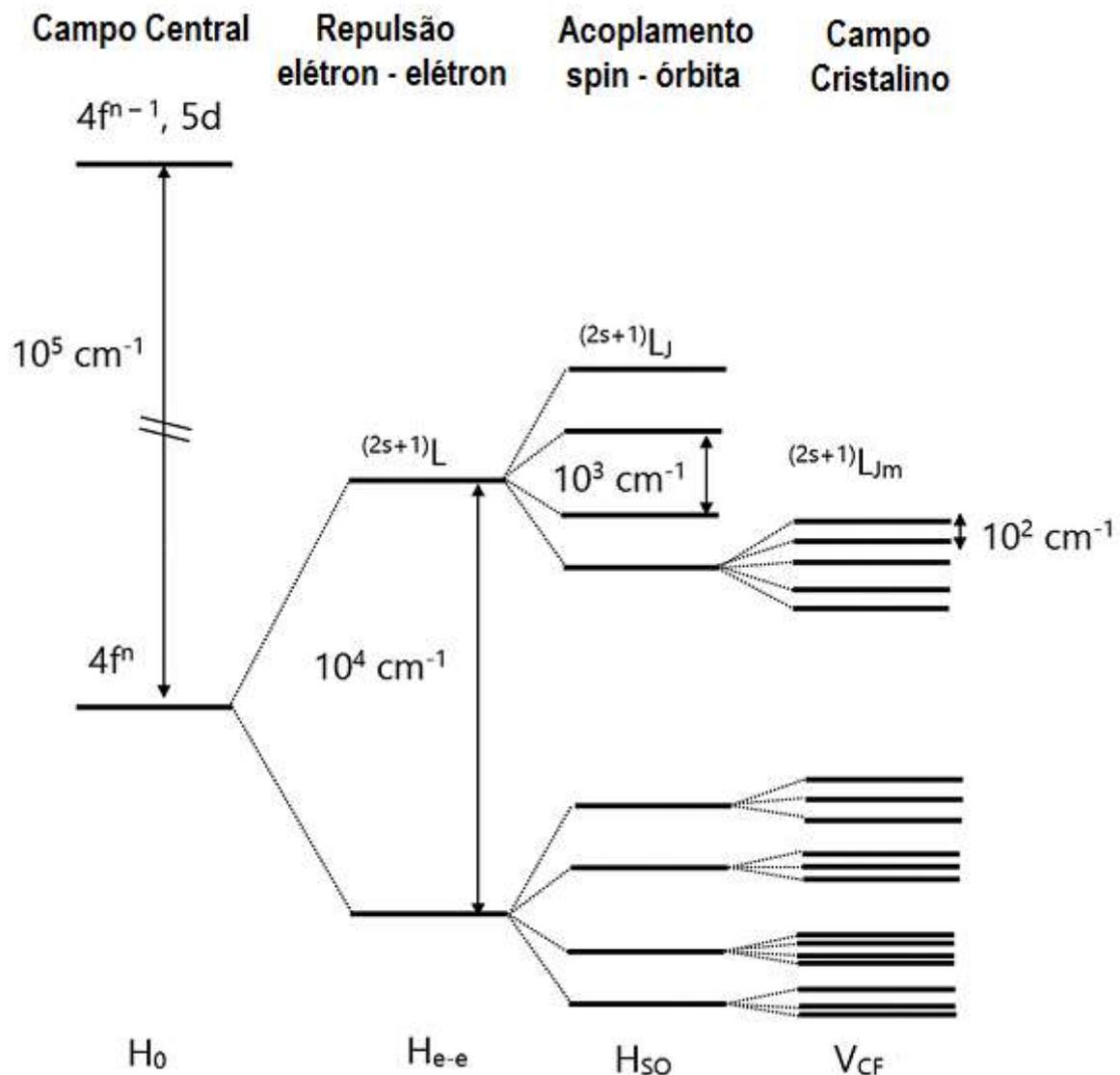


Figura 30: Termos da Hamiltoniana referente ao campo central (elétrons sob ação do campo nuclear), a repulsão eletrônica, o acoplamento spin-órbita e o campo cristalino. Também pode-se notar a notação espectroscópica e as ordens de grandeza entre os níveis de energia para cada interação considerada.

As transições radiativas que resultam na emissão de luz providas dos íons TRs ocorrem entre os níveis de energia resultantes do acoplamento spin-órbita. Esses níveis são rotulados de acordo com a notação espectroscópica, dada por $^{2S+1}L_J$, onde S é o momento angular de spin total, L é o momento angular orbital total e J é o momento angular total, que satisfaz a regra de soma de momento angular $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. O estado fundamental é encontrado utilizando as Regras de Hund [112], onde se afirma que o estado com menor energia é aquele que possui S e L máximos. Além disso, o estado fundamental deve possuir o mínimo valor de J se a camada $4f$ for ocupada com menos da metade de sua capacidade; caso contrário, o estado fundamental será aquele que possuir o valor máximo de J .

A **Figura 31** mostra como preencher a camada 4f dos íons TRs utilizando as regras de Hund e, a partir disso, qual é a notação espectroscópica dos estados fundamentais dos íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . As setas indicam os spins dos elétrons e a letra correspondente ao valor de L também é apresentado. Vale ressaltar que os estados excitados também seguem a notação espectroscópica, porém não há uma regra que rege a distribuição dos elétrons nesses estados e cálculos de mecânica quântica são necessários para calculá-los.

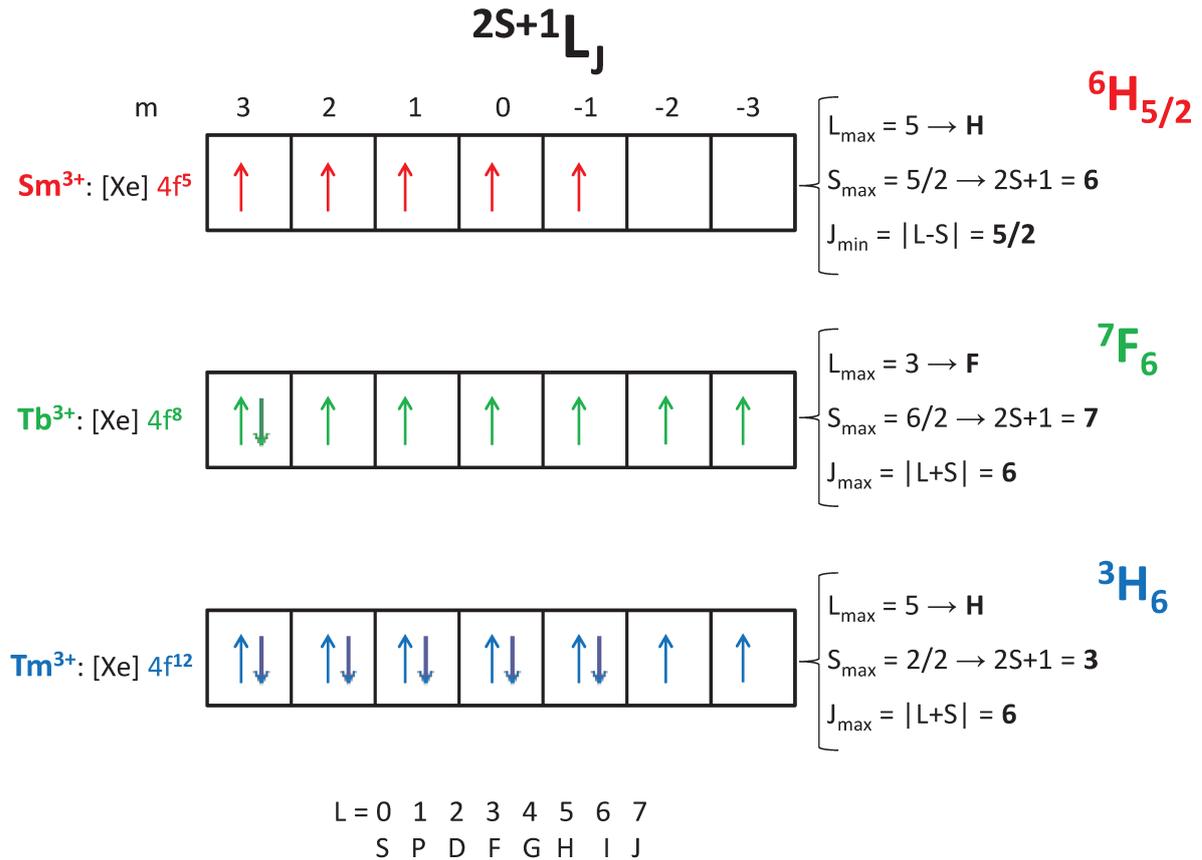


Figura 31: Notação espectroscópica e preenchimento da camada 4f com os elétrons dos íons trivalentes do Sm, Tb e Tm. As setas com sentido para cima representam elétrons com spin +1/2 e as com sentido para baixo representam elétrons com spin -1/2. A partir das regras de Hund obtém-se a notação espectroscópica para os estados fundamentais dos íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} .

A.2 Método de Swanepoel

A técnica de absorção (ou transmissão) na região UV-VIS-NIR carrega informações importantes acerca das propriedades ópticas de filmes finos, permitindo a obtenção do índice de refração (n), da espessura (t) e do coeficiente de absorção (α) do material desejado. Não existe uma única maneira de se obter esses parâmetros [76], entretanto o método desenvolvido por Swanepoel se destaca dos demais por fornecer tais parâmetros considerando simplesmente os espectros de transmissão óptica do filme fino e do substrato, além de também levar em conta a reflexão na parte de trás do substrato, o que gera resultados com uma precisão maior.

Todo o método está baseado nos pontos de máximos e mínimos das franjas de interferência e devido a esta limitação não é possível obter tais parâmetros se os filmes forem muito finos ($t < 50\text{nm}$). Além disso, a transmissão máxima do filme está limitada pela transmissão do substrato e desta forma, o método se inicia com a equação do índice de refração s do substrato, dada por:

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (7)$$

onde s é o obtido do espectro de transmissão somente do substrato, T_s .

O próximo passo é determinar o índice de refração do filme, que é dado por:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (8)$$

onde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (9)$$

sendo T_M e T_m justamente os máximos e mínimos do espectro de transmissão do filme fino. Portanto, conhecendo o índice de refração do substrato e do filme, o coeficiente de absorção pode ser obtido a partir tanto de T_M quanto T_m , bastando resolver, por exemplo, a equação:

$$\exp(-\alpha t) = \frac{E_M - \sqrt{E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)}}{(n^2 - 1)^3 (n - s^2)} \quad (10)$$

onde

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (11)$$

O mesmo resultado pode ser obtido a partir de T_m , corrigindo apropriadamente alguns sinais nas duas equações anteriores. Entretanto, neste trabalho, o coeficiente de absorção foi obtido utilizando a média geométrica das curvas envelopes que passam pelos valores dos máximos e mínimos das franjas de interferência. Para isso, foi implementado uma rotina no software *Mathematica* pelo MSc. Jorge Andrés Guerra Torres (*Puntifica Universidad*

Católica del Perú – PUCP), no qual o coeficiente de absorção é extraído da resolução da seguinte equação:

$$\exp(-\alpha t) = \frac{\sqrt{G - \sqrt{G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^4)^2}}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (12)$$

onde

$$G = \frac{128n^4 s^2}{T_\alpha^2} + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2 \quad (13)$$

com $T_\alpha = \sqrt{T_M T_m}$.

O método também permite calcular a espessura dos filmes finos utilizando relações combinando os índices de refrações do substrato e do filme e os máximos e mínimos subsequentes das franjas de interferência. Todos os detalhes físicos e matemáticos deste método estão descritos no artigo do Swanepoel [79].

A.3 Técnicas Experimentais

Esta parte do apêndice é dedicada a apresentar e discutir as especificações e os fenômenos físicos nos quais as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras estudadas nessa tese se baseiam.

A.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no fenômeno de espalhamento Raman, observado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano *Chandrasekhra Raman*, que percebeu que a frequência da luz solar espalhada por uma amostra era diferente da frequência da radiação incidente [113]. Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, pode ocorrer o espalhamento elástico ou inelástico dessa radiação. O Espalhamento elástico recebe o nome de espalhamento Rayleigh, sendo o espalhamento mais comum neste tipo de interação, pois apenas um entre 10^6 fótons são espalhados inelasticamente. Apesar de bastante fraco, o desenvolvimento tecnológico tem permitido a observação deste fenômeno de maneira cada vez mais fácil, onde, por exemplo, a utilização de fótons monocromáticos provenientes dos lasers tem sido imprescindível nesse aprimoramento.

Os processos de espalhamento podem ser ilustrados como na *Figura 32*. Quando uma molécula está em seu estado vibracional fundamental e é atingido por um fóton, os elétrons da molécula são excitados para um estado virtual que, por possuir muita energia, é instável, fazendo com que os elétrons se recombinem rapidamente para um estado de menor energia³. Ao ocorrer a recombinação para o estado fundamental, o fóton emitido terá a mesma frequência do fóton incidente, caracterizando o espalhamento elástico (ou Rayleigh). Entretanto, existe a possibilidade da recombinação ocorrer para um estado vibracional excitado da molécula. Neste caso, o fóton emitido possui energia menor que o fóton incidente e o fenômeno é denominado espalhamento Stokes. Outra possibilidade é de alguns elétrons já estarem no estado vibracional excitado quando a interação como fóton ocorrer e, ao retornar, a recombinação acontecer para o estado vibracional fundamental, de modo que o fóton emitido tenha frequência maior que o fóton incidente, caso em que temos o espalhamento anti-Stokes. As diferenças entre as frequências incidente e espalhada ($\Delta\nu = \nu_{esp} \pm \nu_{inc}$) são denominadas de deslocamento Raman, usualmente expressas em cm^{-1} no eixo da abscissa de um espectro Raman.

³ Este processo ocorre em femtossegundos (10^{-15}s), onde a energia do estado virtual é um auto-estado do sistema radiação+molécula e não um auto-estado estacionário da molécula.

O espalhamento Raman pode ser abordado tanto de maneira macro quanto microscopicamente. Basicamente, a abordagem macroscópica fornece uma boa ideia do funcionamento do fenômeno, que é explicado considerando que a polarização macroscópica P (devido à combinação dos momentos de dipolo atômico microscópico induzido pela incidência da radiação eletromagnética) oscila em frequências diferentes da frequência da luz incidente, causadas por excitações elementares do meio.

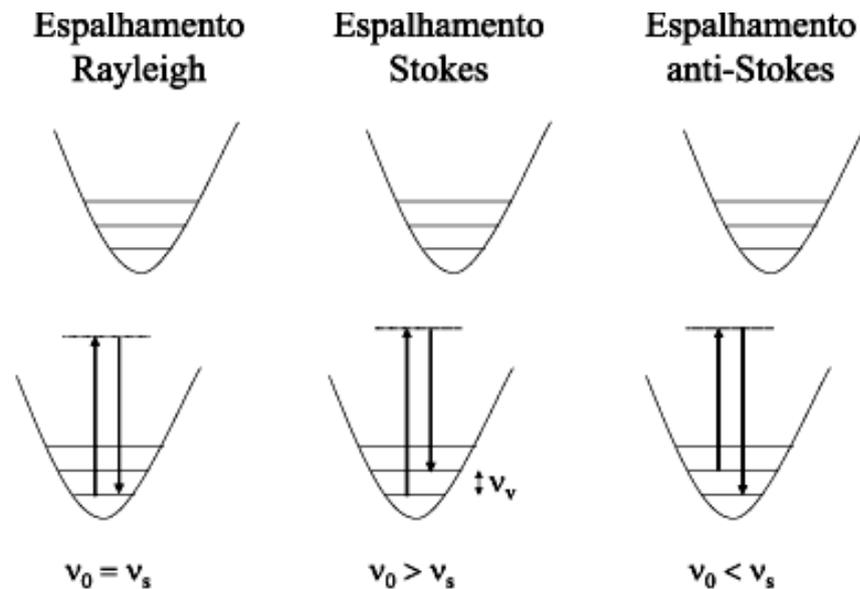


Figura 32: Diagrama esquemático representando os espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes). Os níveis de energia tracejados representam o estado virtual.

De modo a ilustrar o aspecto de um espectro Raman, a *Figura 33* apresenta o deslocamento Raman das estruturas cristalinas da fase anatase (em preto) e rutilo (em vermelho), obtidos de amostras padrões desses cristais excitados com comprimento de onda de 488nm, tomados à temperatura ambiente.

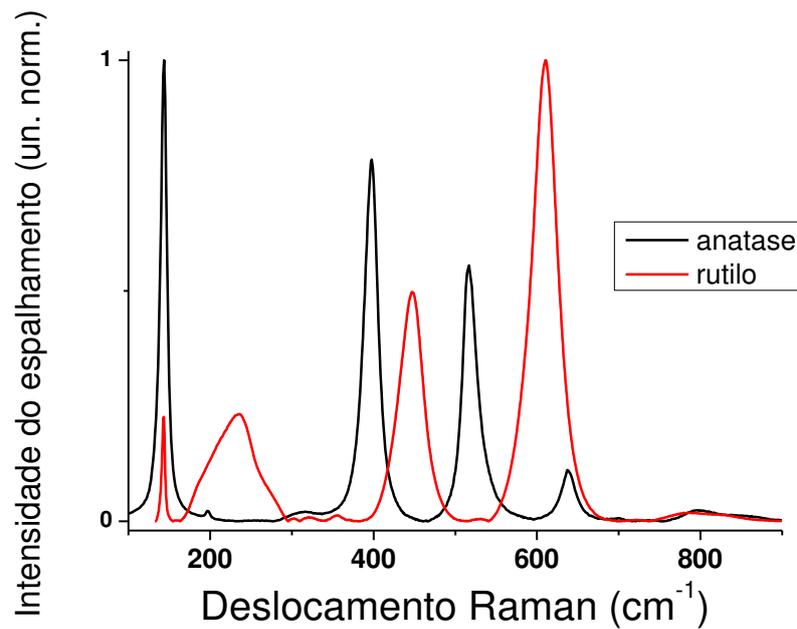


Figura 33: Espectros Raman de amostras padrões contendo a fase anatase e rutilo do TiO_2 . Os espectros foram medidos a temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação foi de 488nm.

Como apresentado no capítulo de propriedades estruturais, a estrutura cristalina da fase anatase é identificada pelos modos vibracionais em 144, 397, 516 e 639cm^{-1} , enquanto a fase rutilo possui modos vibracionais em 143, 235, 449 e 610cm^{-1} [59].

Todas as medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas utilizando um equipamento da marca *Renishaw*, que possui lasers, filtros, espectrógrafo, detector CCD e um microscópio óptico, como mostrado na *Figura 34*. As setas em azuis indicam o caminho percorrido pelos fótons provindos do laser até atingir a amostra e a seta alaranjada indica o caminho dos fótons espalhados até serem detectados na CCD.

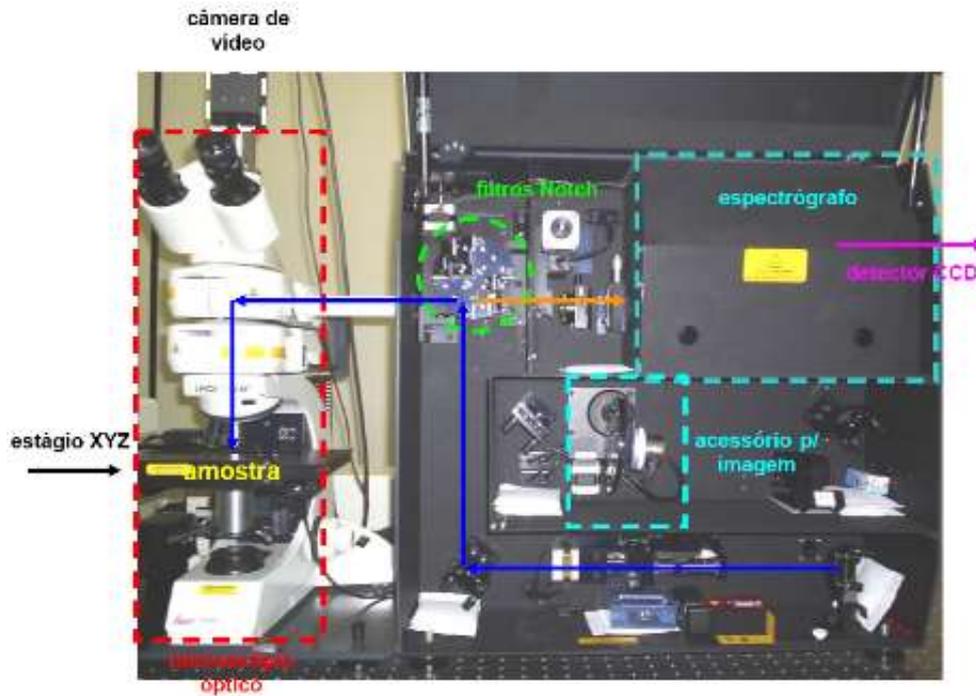


Figura 34: Imagem ilustrando a montagem experimental utilizada na obtenção dos espectros Raman. O equipamento é da marca Renishaw, modelo micro-probe RM2000, onde se pode observar o caminho percorrido pelos fótons do laser até incidir na amostra (setas azuis) e retornar para o detector do tipo CCD (seta alarajanda).

A.3.2 XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos (em inglês, X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) é uma ferramenta experimental poderosa empregada nas mais diversas áreas da ciência e engenharia. Esta técnica permite a identificação de elementos químicos presentes em uma amostra de até uma parte por mil, fornecendo também a estequiometria (ou fórmula empírica) e os estados eletrônicos e químicos dos elementos contidos num material.

A técnica de XPS é sensível apenas às primeiras camadas atômicas do material, com alcance menor que <10nm em relação à superfície da amostra e por isso é conhecida como uma técnica de investigação de superfícies. Além disso, ela requer condições de alto vácuo ($p \sim 10^{-8}$ mbar) ou ultra alto vácuo ($p < 10^{-9}$ mbar) para poder operar.

O princípio físico envolvido no XPS é o efeito fotoelétrico, observado pela primeira vez em 1839 por A. E. Becquerel e confirmado em 1887 por Heinrich Hertz, que ocorre quando uma luz incide num metal e arranca seus elétrons. É necessário tratar o fenômeno quanticamente, o seja, de maneira discreta, como fez Planck em 1900, pois a teoria eletromagnética de Maxwell não explica o fenômeno. A partir da relação de Planck ($E = h\nu$, onde E é a energia do fóton, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação), Albert Einstein escreve então, em 1905, a relação correta entre a energia dos fótons, que é uma função da frequência, e a energia de cada elétron emitido pela superfície do metal irradiado, sendo ela:

$$E_{\max} = h\nu - \phi \quad (14)$$

onde ϕ é a função trabalho, que é uma característica do material, $h\nu$ é a energia do fóton e E_{\max} e a energia máxima encontrada nos elétrons ejetados.

Entretanto, como o interesse está nos elétrons ejetados do caroço, é preciso excitá-los com fótons mais energéticos. Deste modo, o XPS coleta e mede a energia cinética dos elétrons fotoemitidos, E_c , provenientes das camadas mais internas dos átomos que estão na superfície do material, após estes terem sido irradiados com fótons de raio-x.

A **Figura 35** exemplifica as energias envolvidas num experimento de XPS. Supondo que os elétrons ejetados estão no nível $E_{n,l,j}$, com n , j e l indicando o número quântico principal, o número quântico orbital e o momento angular total, respectivamente, é possível descobrir a energia de ligação destes elétrons a partir da conservação de energia, segundo a relação:

$$h\nu = E_c + \phi_{esp} + E_{Lig} \quad (15)$$

pois $h\nu$ é a energia do fóton, E_c a energia cinética do elétron fotoemitido, ϕ_{esp} é a função trabalho do espectrômetro e E_{Lig} a energia de ligação desse elétron. Vale notar que, como amostra e espectrômetro estão aterrados, podemos substituir E_c^* e ϕ_{amos} por E_c e ϕ_{esp} .

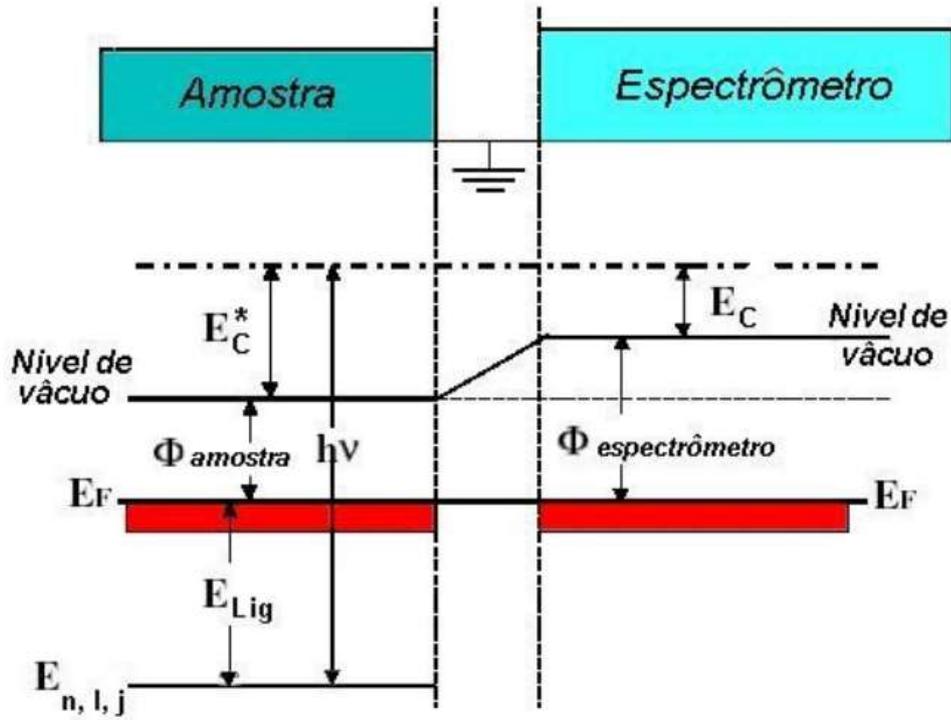


Figura 35: Esquema dos níveis de energia envolvidos em medidas de XPS. E_F é a energia de Fermi, E_c^* é a energia cinética em relação ao nível de vácuo da amostra, E_c é a energia cinética em relação ao nível de vácuo do espectrômetro, E_{lig} em relação ao nível de Fermi dos fotoelétrons que são criados pela incidência de raio-x com energia $h\nu$ sobre os elétrons no nível $E_{n,l,j}$. Φ denota as funções trabalho da amostra e do espectrômetro. Devido à existência de contato elétrico, o nível de Fermi da amostra e do espectrômetro é igual.

O equipamento de XPS envolve basicamente os seguintes elementos: uma fonte de radiação de fótons de raio-s, um espectrômetro de elétrons, um manipulador de amostra com liberdade em x , y , z e θ e uma câmara de ultra alto vácuo, que acomoda os equipamentos e a amostra, além de uma interface com um computador para adquirir os dados.

Comercialmente, os equipamentos de XPS possuem duas fontes de raio-x, sendo elas um alvo de Al e um alvo de Mg. Os fótons de raio-x deste trabalho foram gerados a partir de um alvo de Alumínio. Operando a 10 KV, a fonte produz a linha Al $K\alpha$, com 1486,6eV de energia e 0,85eV de largura a meia altura, FWHM. O espectrômetro é simplesmente um analisador de energia e um detector de elétrons. O analisador é hemisférico, que fornece uma distribuição do número de elétrons por intervalo de tempo versus sua energia cinética. Essa energia é determinada pelo analisador quando os elétrons entram adentram o analisador com uma dada energia cinética. A **Figura 36** apresenta o esquema de um analisador, onde é

aplicado uma diferença de potencial entre as duas seções concêntricas, que desvia a trajetória do elétron dependendo da energia cinética com a qual o elétron entra no analisador.

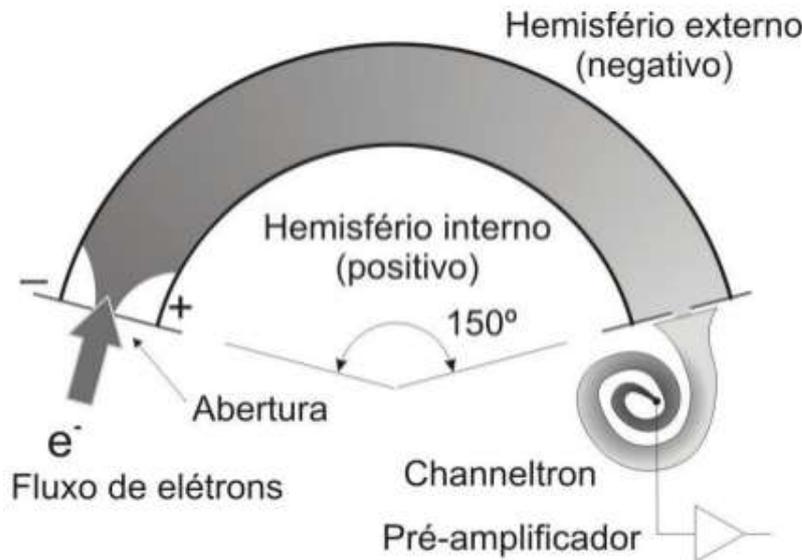


Figura 36: Analisador semiesférico utilizado para capturar e selecionar os elétrons fotoemitidos do material analisado. O tom de cinza representa a densidade de elétrons em cada região.

O detector é formado por um multiplicador em espiral, denominado *channeltron*, com um ganho da ordem de 10^8 vezes. As medidas foram obtidas no modo de passagem de energia constante (*constant pass energy*). Neste modo, as lentes que conduzem os elétrons até o detector ajustam a energia destes de maneira que a energia de entrada seja sempre constante (para os elétrons cuja energia está sendo varrida).

Quando um fóton de raio-x incide num material e o ioniza, surge cargas positivas nesse material. Se este material é condutor e está em contato com o porta amostra que, por sua vez, está em contato com o espectrômetro (aterrado), haverá um fluxo de elétrons do terra para o porta amostra e, conseqüentemente, para a amostra. Este fluxo neutraliza a carga líquida da amostra durante o processo de fotoemissão. Entretanto, se o material não é condutor, surge uma carga líquida na superfície da amostra, que provoca um deslocamento na energia de ligação dos elétrons fotoemitidos, podendo chegar a alguns eV. Neste caso, é necessário corrigir esse deslocamento para se obter a energia de ligação real do elemento químico investigado [114]. Este procedimento foi adotado nos filmes finos deste trabalho, que são basicamente TiO_2 , com gap em torno de 3,0eV. Isto foi feito a partir do pico referente ao C1s.

Além de identificar os elementos presentes num material, a técnica de XPS também permite o cálculo da quantidade de cada elemento, que está relacionada com o número de fotoelétrons detectados por segundo de um dado orbital atômico, expresso por:

$$I = n f \sigma \phi y A T \lambda \quad (16)$$

onde n é o número de átomos (cm^{-3}) do elemento de interesse, f é o fluxo de fótons de raio-x atingindo a amostra ($\text{fótons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), σ é a seção de choque fotoelétrica para uma transição particular ($\text{cm}^2/\text{átomo}$), ϕ é a eficiência angular do arranjo instrumental (ângulo entre o fóton incidente e o fotoelétron emitido que é detectado), y é a eficiência de produção em um processo fotoelétrico, A é a área da amostra do qual um fotoelétron pode ser detectado, T é a eficiência de detecção de um fotoelétron emitido da amostra e λ é o livre caminho médio dos fotoelétrons na amostra [115]. Fazendo $S = \sigma \phi y A T \lambda$, uma dada acumulação de contagem de dois fotoelétrons emitidos de uma amostra sólida será:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1 / S_1}{I_2 / S_2} \quad (17)$$

onde S é o chamado fator de sensibilidade atômica. Deste modo, é possível calcular a concentração atômica relativa de cada elemento a partir da área sob seu respectivo fotopico, normalizado pelo fator de sensibilidade do orbital atômico considerado. O valor de S é conhecido e tabelado, sendo 0,66, 1,8 e 2,0 para os orbitais O1s, Ti2p e 4d dos elementos TRs considerados neste trabalho [115].

A.3.3 Absorção no UV-VIS-NIR

A transmissão óptica é uma técnica relativamente simples e rápida, porém permite obter informações como o índice de refração (n), o coeficiente de absorção (α) e a espessura (t) de filmes finos. Neste trabalho os espectros de transmissão óptica foram obtidos utilizando um espectrômetro portátil da Ocean Optics (na região de 200 a 1100nm), fontes de luz (lâmpadas de deutério e halógena) e fibras ópticas especiais. Na *Figura 37* pode ser encontrada a montagem experimental utilizada para as medidas de transmissão óptica, bem como o princípio de funcionamento desta técnica utilizada com incidência perpendicular ao filme.

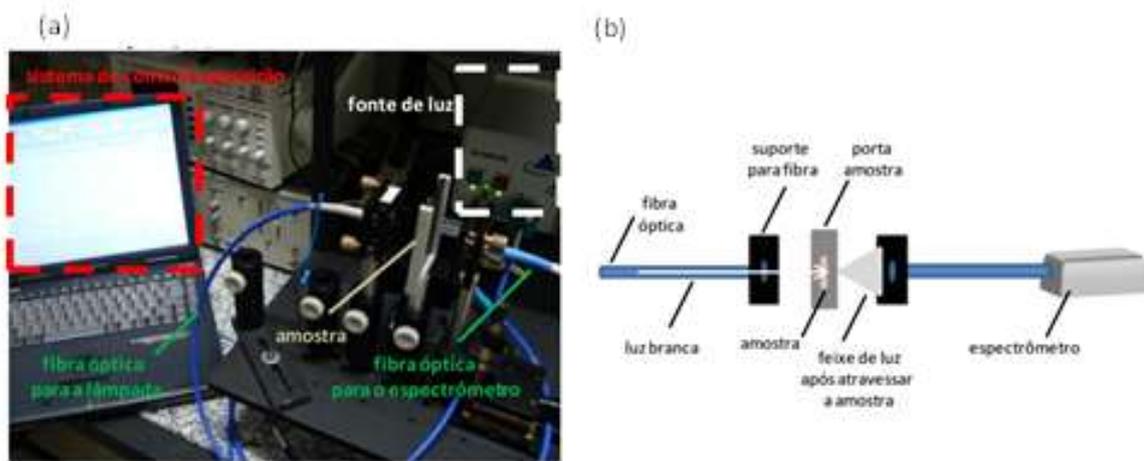


Figura 37: (a) Montagem experimental utilizada nas medidas de transmissão óptica. Observam-se as fibras ópticas que conduzem a luz branca da fonte de luz até o espectrômetro, após passar pelo substrato. O computador possui o software para controle e aquisição dos dados (b) Caminho percorrido pela luz gerada pelas lâmpadas até chegar ao espectrômetro, com incidência perpendicular ao substrato, utilizando a montagem apresentada em (a).

Um espectro característico de obtido pela técnica de transmissão óptica pode ser encontrado na *Figura 38*, que apresenta o sinal do substrato de sílica e do filme fino de TiO_2 AD não dopado. As franjas observadas no espectro devem-se as interferências construtivas-destrutivas da interação da radiação com as interfaces ar-filme e filme-substrato. A partir dos espectros de transmissão podem-se obter os coeficientes de absorção dos filmes finos utilizando, por exemplo, o método de Swanepoel, apresentado anteriormente em umas das seções desse apêndice.

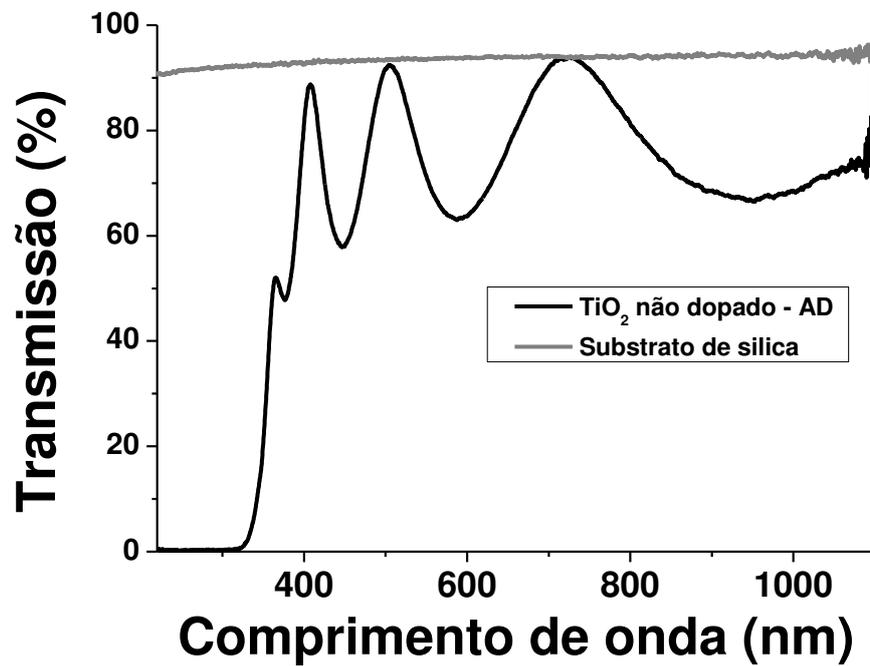


Figura 38: Espectro característico de filme fino obtido pela técnica de transmissão óptica. A figura apresenta o espectro do filme fino não dopado de TiO₂ AD e o sinal do substrato de sílica onde o filme fino foi depositado. As franjas de interferência são devidas as múltiplas interferências da luz nas interfaces ar-filme e filme-substrato.

A.3.4 Fotoluminescência (PL)

A luminescência é um fenômeno que envolve a promoção de um elétron a um nível de energia excitado e, após a recombinação desse elétron com um nível de menor energia, ocorre a emissão de luz. Existem muitos tipos de luminescência e elas dependem do tipo de fonte de energia de excitação, sendo elas: quimio-luminescência, bio-luminescência, eletroluminescência, catodoluminescência, radio-luminescência, mecano-luminescência, triboluminescência, fractoluminescência, sonoluminescência e fotoluminescência. O fenômeno de luminescência possui diversas aplicações, sendo utilizada em LED (Light-Emitting Diodes), onde a emissão de luz ocorre por eletroluminescência; nos chamados “fósforos”, materiais que emitem luz após serem irradiados por radiação eletromagnética de alta energia; em termometria; em datação e dosimetria, ambas utilizando o princípio de termoluminescência etc [28].

A fotoluminescência (PL, abreviação em inglês de PhotoLuminescence) é o nome dado ao fenômeno de luminescência provocado por uma fonte de luz e esta é dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência. A fosforescência possui tempos de vida do estado excitado mais longos que a fluorescência. A utilização de medidas de PL tem sido aplicada para análises de propriedades de semicondutores, pois possibilitam o estudo das bandas de valência e condução, de fônons, defeitos e impurezas presentes no material.

Um exemplo do fenômeno de PL pode ser observado na *Figura 39*, onde nota-se a excitação de um elétron da banda de valência para banda de condução, sua perda por processos não radiativos até o mínimo da banda de condução, sua recombinação com o máximo da banda de valência e a consequente emissão de luz.

Note que o exemplo está baseado em um material de gap direto, mas o processo é semelhante para materiais de gap indireto, exceto pela transição ser auxiliada por processos não radiativos, ou seja, por fônons. Entretanto, neste trabalho foi estudada a PL providas de transições radiativas entre os níveis eletrônicos intra camada 4f de íons TRs. Novamente o processo é exatamente o mesmo, uma vez que os níveis eletrônicos da camada 4f se encontram no meio do bandgap do TiO₂, podendo ser excitados de maneira quase ressonante ou através de transferência de energia via matriz, ou seja, através da transferência de energia dos elétrons na banda de condução, por exemplo.

As medidas de PL, tanto a temperatura ambiente quanto em função da temperatura, foram realizadas no mesmo sistema das medidas Raman, também utilizando fótons com 488nm de comprimento de onda, como já ilustrado na *Figura 34*. Um exemplo disso pode ser encontrado na *Figura 40*, tanto os fótons espalhados inelasticamente (efeito Raman) quanto a

PL devido os íons de Sm^{3+} quando imersos na matriz amorfa de TiO_2 . Pode-se observar o sinal remanescente da excitação utilizando o laser azul ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$), a característica amorfa do filme e as quatro emissões de luz providas dos íons de Sm, como já apresentado anteriormente.

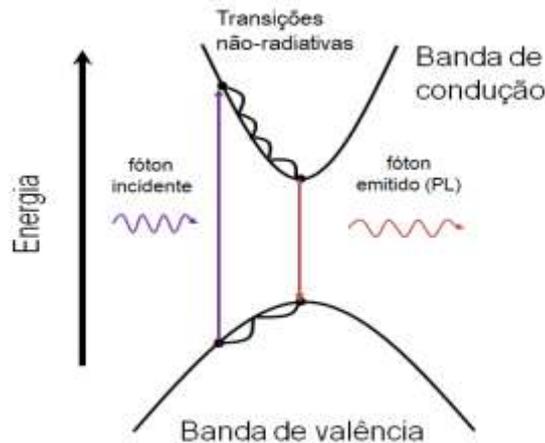


Figura 39: Exemplo de um processo fotoluminescente, onde há a emissão de luz após a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução de um material e sua posterior recombinação radiativa.

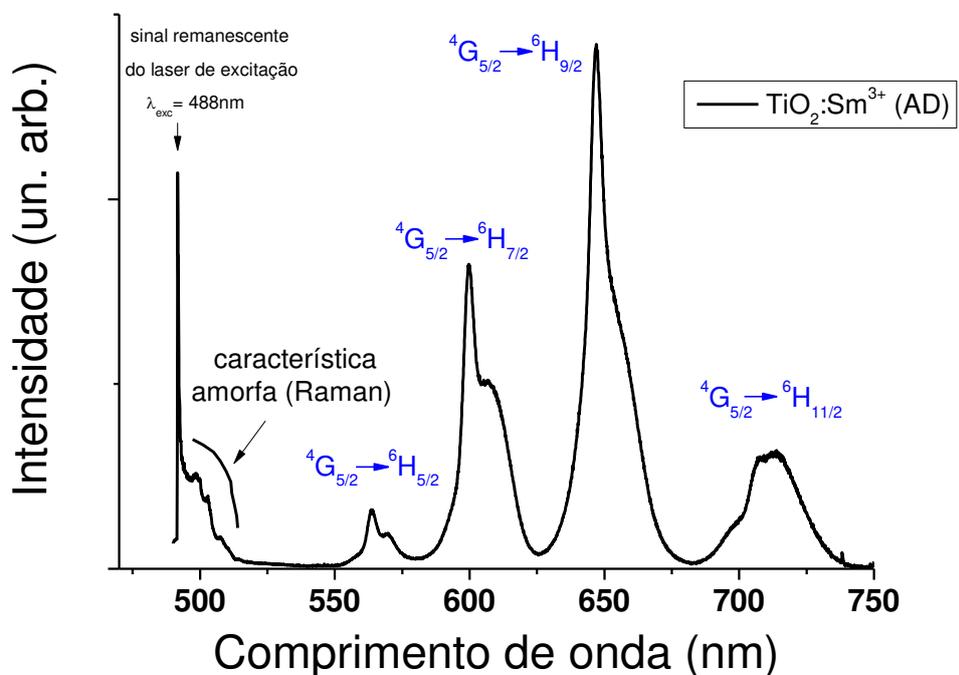


Figura 40: Espectro do filme fino $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (AD) apresentando a região dos fótons espalhados inelasticamente (Raman) e a região da PL devido os íons de Sm, medida a temperatura ambiente. Nota-se o sinal remanescente do laser utilizado para excitar o filme, a componente amorfa (característica das condições de deposição) e as quatro emissões de luz providas das transições radiativas dos íons de Sm^{3+} .

A.4 Comunicações científicas relacionadas a presente tese

- **D. COCA**, V. G. ANTUNES, A. R. ZANATTA AND F. ALVAREZ, “Photoluminescence and structural study of Sm-, Tb- and (Sm+Tb)- doped TiO₂ thin films deposited by ion beam co-sputtering” < **em preparação** >
- RAUL RAMOS, **DIEGO COCA**, RAFAEL B MERLO, FRANCISCO C. MARQUES, FERNANDO ALVAREZ AND LUIZ FERNANDO F. ZAGONEL, “Study of nitrogen ion doping of titanium dioxide films” < **submetido na revista Surface Science** >
- A. R. ZANATTA, **D. L. S. COCA**, AND F. ALVAREZ “A suitable (wide-range + linear) temperature sensor based on Tm³⁺ ions” *Sci. Rep.* **7**, 14113 (2017).
- **D. L. S. Scoca**, V.G. Antunes, A. R. Zanatta And F. Alvarez.
18th international Conference on Luminescence (ICL), 2017, João Pessoa, Brasil.
Abstract: “Influence of rare-earth ions on the Anatase to Rutile phase transformation of TiO₂ thin films”- *apresentação oral*
- **D. L. S. Scoca**, A. R. Zanatta and F. Alvarez.
XV Brazil MSR Meeting, 2016, Campinas, Brasil.
Abstract: “Photoluminescence and structural study of Sm and Tb-doped TiO_x thin films”- *apresentação oral*
- **D. L. S. Scoca**, A. R. Zanatta and F. Alvarez.
4th Magnetron, Ion processing & Arc technologies European Conference – 14th International Symposium on Reactive Sputter Deposition (MIATEC-RSD), 2015, Paris, França.
Abstract: “Photoluminescence study of Er-doped TiO_x and TiO_xN_y thin films” – *apresentação oral*
- **D. L. S. Scoca**, M. Morales, L. F. Zagonel, A. R. Zanatta and F. Alvarez.
14th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), 2014, Garmisch-Partenkirchen, Alemanha.
Abstract: “Influence of the chemical environment of Er-doped TiO_xN_y thin films” – *apresentação oral*