

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química

Síntese e caracterização de materiais do sistema
ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ obtido por sol-gel/Pechini

Michelly Patrícia Santana de Almeida Fógia

Goiânia, 2014.

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Michelly Patrícia Santana de Almeida Fógia		
E-mail:	michellypsa@hotmail.com		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim	<input type="checkbox"/> Não	
Vínculo empregatício do autor	professora - IFG		
Agência de fomento:	-	Sigla:	-
País:	-	UF:	-
		CNPJ:	-
Título:	Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário SiO ₂ -ZnO-TiO ₂ obtido por sol-gel/Pechini		
Palavras-chave:	sistema SiO ₂ -ZnO-TiO ₂ ; titanatos de zinco; silicatos de zinco; dopagem com Eu ³⁺ e Er ³⁺ ; filmes finos; luminescência e propriedades ópticas.		
Título em outra língua:	Synthesis and characterization of materials from SiO ₂ -ZnO-TiO ₂ ternary system obtained by sol-gel/Pechini		
Palavras-chave em outra língua:	SiO ₂ -ZnO-TiO ₂ system; zinc titanate; zinc silicate; Eu ³⁺ and Er ³⁺ dopings; thin films; luminescence and optical properties.		
Área de concentração:	Química		
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	24/09/2014		
Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação em Química		
Orientador (a):	Liliane Magalhães Nunes		
E-mail:	liliane@ufg.br		
Co-orientador (a):*	Lauro June de Queiroz Maia (761.841.451-34)		
E-mail:	lauro@ufg.br		

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 20 / 01 / 2015

Assinatura do (a) autor (a)

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química

Tese de Doutorado

Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário
 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ obtido por sol-gel/Pechini

Michelly Patrícia Santana de Almeida Fógia

Tese apresentada ao Instituto de
Química da UFG como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliane Magalhães Nunes

Co-Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

Goiânia, 2014.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Santana de Almeida Fógia, Michelly Patrícia
Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário SiO₂-ZnO
TiO₂ obtido por sol-gel/Pechini [manuscrito] / Michelly Patrícia
Santana de Almeida Fógia. - 2014.
xix, 162 f.

Orientador: Prof. Liliane Magalhães Nunes; co-orientador Lauro
June Queiroz Maia.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2014.
Bibliografia. Apêndice.

Inclui abreviaturas, símbolos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. sistema SiO₂-ZnO-TiO₂. 2. filmes finos. 3. luminescência. 4.
dopagem com Eu³⁺ e Er³⁺. 5. propriedades ópticas. I. Magalhães
Nunes, Liliane, orient. II. Queiroz Maia, Lauro June, co-orient. III.
Título.

Agradecimentos

A Deus, pela possibilidade de realização deste trabalho, pela condução, por colocar as pessoas certas no meu caminho e pela fé regenerada.

A minha orientadora, professora Liliane Magalhães Nunes por permitir que eu realizasse esse desafio, pelos ensinamentos e por estar sempre à disposição.

Ao meu co-orientador, professor Lauro June Queiroz Maia por me guiar por novos horizontes, pela confiança, paciência e dedicação.

Ao meu marido Aguihone pela vida compartilhada, pela força, incentivo e pelo cuidado.

A minha família, em especial minha mãe Geniria e meu irmão Messias, pela preocupação, torcida e por todas as orações.

Ao professor Jesiel F. Carvalho e a todo Grupo de Física de Materiais pela infraestrutura física e pelo aprendizado.

A instituição IFG, pelo apoio e incentivo, a direção do Câmpus Aparecida de Goiânia por priorizar minha dedicação a este trabalho e aos colegas da química pela ajuda e compreensão, na conclusão desta etapa.

Ao Fausto e ao Eli por dividirem mais que projetos comigo nestes quatro anos, pela cumplicidade, pelas discussões, correções, pelos cursos no *origin*, por toda amizade e tempo dedicados a mim e ao meu trabalho.

Aos demais colegas de laboratório pela convivência, auxílio em medidas e discussões.

Aos professores Ricardo C. Santana, Tatiana D. Martins e Danielle Cangussu pela participação na qualificação e pelas valiosas contribuições.

Aos professores Sidney J. L. Ribeiro e Rogéria R. Gonçalves e ao doutorando Robson pela realização das análises de Raman, M-Line e Tempo de vida realizadas no IQ-UNESP.

A Tatiane do LabMic pelas imagens de microscopia e ao Gustavo da Central Analítica pelas análises de Asap e TG.

A todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

*“Cores cortam cursos de curvas e estradas.
Curvam-se os olhos. Curvam-se as almas.”*

Pe. Fábio de Melo

Sumário

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xiv
Resumo	xvi
Abstract	xviii
1 Apresentação	1
2 Introdução	2
2.1 Materiais Individuais (SiO ₂ , ZnO e TiO ₂) e suas propriedades	3
2.2 Sistema Binário ZnO-TiO ₂ e seus compostos	6
2.2.1 Estrutura do Tipo Perovskita	9
2.2.2 Estrutura do Tipo Espinélio Inverso	10
2.3 Sistema Binário SiO ₂ -ZnO e seus compostos	11
2.4 Sistema Ternário SiO ₂ - ZnO-TiO ₂	12
2.5 Motivação	13
3 Objetivos	15
4 Bases Teóricas	16
4.1 Terras – Raras	16
4.2 Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR ³⁺	18
4.3 Íon Eu ³⁺	25
4.4 Íon Er ³⁺	28
4.5 Tempo de Vida	29
4.6 Espectroscopia de Transmissão nas Regiões do UV-Vis-NIR	32
4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa	34
4.8 Guias de Onda	35
4.8.1 Modos de propagação no guia de onda dielétrico	38
4.9 Preparação de Filmes Finos	40
4.10 Deposição por “spin coating”	44
4.11 Processo Sol-Gel	47
4.12 Método Pechini	51
5 Procedimento Experimental	53

5.1	Reagentes.....	53
5.2	Etapas da Síntese.....	54
5.2.1	Definição das Proporções.....	54
5.2.2	Preparação das Soluções Dopadas com Európio (Eu^{3+}).....	56
5.2.3	Preparação das Soluções Dopadas com Érbio (Er^{3+}).....	56
5.2.4	Obtenção dos Géis.....	56
5.2.5	Obtenção dos Pós.....	57
5.2.6	Preparação dos Substratos.....	57
5.2.7	Obtenção dos Filmes.....	58
5.2.8	Nomenclatura das Amostras.....	59
5.3	Técnicas de Caracterização.....	60
5.3.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	60
5.3.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio (FTIR).....	60
5.3.3	Análise Térmica.....	61
5.3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	61
5.3.5	Tempo de Vida.....	62
5.3.6	Espectroscopia de Transmissão nas Regiões do UV-Vis-NIR.....	62
5.3.7	Espectroscopia de Refletância Difusa.....	62
5.3.8	Espectroscopia Raman.....	63
5.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
5.3.10	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	63
5.3.11	Determinação de Área Superficial Específica e Volume de Poros.....	64
5.3.12	Espectroscopia m-Line.....	64
6	Resultados e Discussão.....	64
6.1	Materiais Dopados com Európio (Eu^{3+}).....	64
6.1.1	Soluções e Géis.....	64
6.1.2	Pós.....	69

6.1.2.1	Avaliação das Propriedades Estruturais – Análise Térmica e Espectroscopias FTIR e Raman.....	69
6.1.2.2	Avaliação das Propriedades Estruturais – DRX e MET.....	77
6.1.2.3	Avaliação das Propriedades Estruturais - Determinação de Área Superficial Específica e Volume de Poros.....	86
6.1.2.4	Avaliação das Propriedades Ópticas – Pós.....	87
6.1.2.5	Tempo de Vida.....	90
6.1.2.6	Reflectância Difusa.....	94
6.1.3	Filmes Finos.....	97
6.1.3.1	Propriedade Estrutural dos filmes finos.....	97
6.1.3.2	Propriedades Ópticas dos Filmes.....	100
6.1.4	Conclusões Parciais dos Materiais Dopados com Európio (Eu^{3+}).....	108
6.2	Materiais Dopados com Érbio (Er^{3+}).....	110
6.2.1	Avaliação das Propriedades Estruturais dos Pós.....	110
6.2.2	Avaliação das Propriedades Ópticas dos pós.....	111
6.2.3	Avaliação das Propriedades Ópticas dos Filmes.....	120
6.2.4	Conclusões Parciais dos Materiais Dopados com Érbio (Er^{3+})... ..	127
7	Conclusões Gerais.....	129
8	Perspectivas Futuras.....	133
9	Referências Bibliográficas.....	134
10	Apêndices.....	151
10.1	Célula Solar: Medidas de Condutividade e Resistência Elétrica nos Filmes.....	151
10.2	Técnicas de Caracterização.....	154
10.2.1	Espectroscopia M-Line.....	154
10.2.2	Espectroscopia Raman.....	157
10.2.3	Espectroscopia Fotoluminescente.....	159
10.3	Tabela Comparativa de Propriedades.....	161

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama do sistema ZnO-TiO ₂ : (a) proposto por DULIN E RASE, 1960 e (b) proposto por YANG e SWISHER, 1996.	8
Figura 2. Diagrama do sistema ZnO-TiO ₂ proposto por KIM e colaboradores (2001).	8
Figura 3. Representação esquemática da estrutura perovskita (adaptado de TAS e OREN, 2014).	9
Figura 4. Esquema da estrutura de espinélio, descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos (UNICAMP, 2014).	11
Figura 5. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.	17
Figura 6. Diagrama da representação do mecanismo de luminescência (ISSLER e TORARDI, 1995).	21
Figura 7. Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante dos lantanídeos. A ΔE corresponde à ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis (MAIA, 2006).	23
Figura 8. Diagrama de níveis de energia do íon Eu ³⁺ (adaptado de OLIVEIRA, 2008).	26
Figura 9. Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er (III).	28
Figura 10. Esquema de decaimento radiativo (R) e não-radiativo (NR) do estado excitado (A*) para o estado fundamental (A) (adaptado de MARTINS e ISOLANI, 2005).	30
Figura 11. Diagrama de transferência de energia entre os íons do doador (D) e aceitador (A) para: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada.	31
Figura 12. Esquema da incidência de energia num filme depositado sobre um substrato.	32
Figura 13. Esquema de espectro de transmissão com envoltórias delimitando as transmitâncias máximas e mínimas.	33
Figura 14. Representação esquemática de guia de onda planar.	36
Figura 15. Representação esquemática de guias de onda (adaptado de FONTANA, 2014).	37

Figura 16. Modelo de um guia de onda em um filme fino (a) e ilustração de dois métodos para acoplar luz externa ao guia de onda (b) (REZENDE, 2004).....	37
Figura 17. Direções dos campos E e H para os modos TE e TM de um guia planar (MAIA, 2006).	39
Figura 18. Condições para (a) Modos guiados. (b) Modos de radiação do substrato. (c) Modos de radiação do substrato e superestrato.....	39
Figura 19. Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por deposição a partir de líquidos.....	42
Figura 20. Mecanismos de nucleação e crescimento de um filme sobre um substrato (TAVARES, 2000).....	43
Figura 21. Esquema das várias fases do crescimento de um filme fino (adaptado de SIGAUD, 2005).	44
Figura 22. Etapas de deposição de filmes finos por “spin coating” 1) deposição; 2) remoção do excesso; 3) controle da espessura e 4) evaporação (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).....	46
Figura 23. Efeito do pH sobre o crescimento e morfologia da sílica (adaptado de CUSHING et al., 2004).	47
Figura 24. Esquema representativo de diferentes tratamentos pós-síntese e a obtenção de diferentes materiais (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).	48
Figura 25. Esquema de catálises ácida, do processo sol-gel (adaptado de NASSAR, 2002).	49
Figura 26. Esquema de catálises básica, do processo sol-gel (adaptado de NASSAR, 2002).	50
Figura 27. Reação de complexação do metal com ácido cítrico.	52
Figura 28. Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol.	52
Figura 29. Esquema da rota sintética utilizada e amostras originadas a partir da solução preparada.....	55
Figura 30. Esquema da rampa de aquecimento de todos os pós.	57
Figura 31. Esquema de recozimento dos filmes finos, o procedimento foi repetido por três vezes para obtenção dos filmes, antes da densificação por 1 hora.	59

Figura 32. Espectros de excitação (λ_{em} = 440, 592 e 616 nm) da solução com 60SZT-S dopada com 1% em mol de íons Eu^{3+}	65
Figura 33. Espectros de emissão (λ_{exc} = 350, 380, 390, 394 e 405 nm) do gel com 60SZT-S dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+}	66
Figura 34. Espectros de emissão de Eu^{3+} (λ_{exc} = 394 nm) nos géis de 40SZT à 80SZT, dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+}	67
Figura 35. Espectro de transmissão no infravermelho dos géis com diferentes proporções de sílica, secos a 60°C	68
Figura 36. Derivadas das curvas da TG (DTG) para (a) todos os géis e (b) curvas de TG e DTG para a amostra com 60SZT-G, tratados a 100°C	70
Figura 37. Espectros de transmissão no infravermelho das amostras contendo 60SZT tratadas termicamente (a) de 100°C a 600°C e (b) de 700°C a 1100°C.	71
Figura 38. Curva de DTA da amostra 60SZT-P tratada a 600°C	73
Figura 39. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 60SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C	74
Figura 40. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 40SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C	75
Figura 41. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 80SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C	76
Figura 42. Espectros do deslocamento Raman dos pós de todas as proporções de sílica tratados a 1100°C	77
Figura 43. Difrátogramas de raios X dos pós tratados a 1100°C, com diferentes composições de sílica	78
Figura 44. Difrátogramas de raios X dos pós sem precursores de titânio (Si/Zn) e zinco (Si/Ti), tratados a 1100°C	79
Figura 45. Difrátogramas de raios X dos pós tratados termicamente com composição 40SZT-P	80
Figura 46. Difrátogramas de raios X (a) dos pós tratados de 60SZT-P termicamente com 60SZT-P com 2,0°min ⁻¹ e (b) do pó tratado termicamente à 1100°C realizada com 0,5°min ⁻¹	81

- Figura 47. Imagens obtidas por MET dos pós com 60SZT-1%Eu³⁺ tratados as temperaturas de a) 800°C; b) 900°C; c) 1000°C e d) 1100°C e o e) histograma do tamanho das partículas apresentadas na imagem a)..... 85
- Figura 48. Espectros de emissão ($\lambda_{exc}= 394$ nm) dos pós contendo 60SZT-P tratados termicamente, dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺. 88
- Figura 49. Curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺ dos pós contendo (a) 40SZT-P; (b) 60SZT-P e (c) 80SZT-P, dopados com 1% em mol de íons Eu³⁺, tratadas termicamente de 700°C a 1100°C. 91
- Figura 50. Curva de decaimento do estado ⁵D₃ → ⁷F₂ do íon Eu³⁺ para os pós com 60SZT-1%Eu³⁺ tratados termicamente entre 700°C e 1100°C..... 93
- Figura 51. Espectros de reflectância difusa dos pós tratados termicamente entre 700 e 1100°C, para as composições contendo (a) 40SZT-P; (b) 60SZT-P e (c) 80SZT-P, com seus respectivos “band gap” em (d), (e) e (f). 95
- Figura 52. Imagem de MEV da secção transversal de um filme fino de três camadas, contendo 60SZT-F com aumento de 25.000 vezes. 97
- Figura 53. Histograma de diâmetros de partículas obtidos a partir da imagem de MEV do filme 60SZT-F..... 98
- Figura 54. Difratomogramas de raios X dos filmes obtidos após a etapa de tratamento térmico. 99
- Figura 55. Espectros de transmissão nas regiões do UV-Vis-NIR dos filmes tratados termicamente por 1 hora. 100
- Figura 56. Imagem dos filmes finos contendo 60SZT-F, dopados com 1% em mol de íons Eu³⁺, obtidos por tratamento térmico entre 700°C e 1000°C. 101
- Figura 57. Espessura estimada pelo da envoltória e índice de refração dos filmes para o $\lambda= 632,8$ nm e em função das temperaturas de tratamento térmico. 102
- Figura 58. $(ah\nu)^2$ em função da energia do fóton incidente na região próxima ao “band gap” para filmes finos tratado termicamente por 1 hora, a diferentes temperaturas. 103
- Figura 59. Espectros de emissão do Eu³⁺ ($\lambda_{exc}= 394$ nm) nos filmes finos de 700°C a 1000°C, dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺. 105
- Figura 60. Difratomogramas de raios X da amostra 60SZT dopada com 0,2% em mol de Er³⁺. 110

Figura 61. Difractogramas de raios X da amostra 60SZT dopada com 2,0% em mol de Er ³⁺	111
Figura 62. Diagrama parcial de níveis de energia Er ³⁺ sob excitação a 980 nm.	112
Figura 63. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 0,2% em mol de Er ³⁺	113
Figura 64. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 1,0% em mol de Er ³⁺	114
Figura 65. Espectros de emissão dos pós da matriz 60SZT tratados a diferentes temperaturas (700°C a 1100°C), dopados com 2,0% em mol de Er ³⁺	114
Figura 66. Representação do comportamento da intensidade da banda de emissão de érbio centrada em ~ 1530 nm, em função da temperatura do tratamento térmico.	115
Figura 67. Espectros normalizados de emissão de Er ³⁺ (λ_{exc} = 980 nm) dos pós tratados termicamente entre 700°C e 1100°C, com (a) 60SZT- 0,2%Er ³⁺ ; (b) 60SZT- 1,0%Er ³⁺ e (c) 60SZT- 2,0%Er ³⁺	117
Figura 68. Representação da largura a meia altura da banda de emissão de érbio centrada em ~1530 nm, em função da temperatura do tratamento térmico.	118
Figura 69. Espectros de emissão de Er ³⁺ (λ_{exc} = 980 nm) de todas as concentrações, pós tratados termicamente a 1100°C.....	119
Figura 70. Espectros de emissão (λ_{exc} = 378 nm) dos filmes tratados termicamente entre 700°C e 1000°C, dopados com 0,2%Er ³⁺	121
Figura 71. Espectros de transmissão nas regiões UV-Vis-NIR dos filmes finos com 60SZT-0,2%Er ³⁺ tratados termicamente por 1 hora (a) e ampliação na faixa UV-Vis (b).	122
Figura 72. Comportamento (a) da espessura e do índice de refração e (b) do “band gap” e do índice de refração, ambos em função da temperatura para o filme de composição 60SZT-0,2% Er ³⁺	125
Figura 73. Comparativo da espessura dos filmes finos dopados com érbio por transmitância e o método da envoltória e por m-Line, em função da temperatura de tratamento térmico.	126

Figura 74. Esquema de uma célula solar convencional tipo pn.....	152
Figura 75. Filme com 40SZT contendo uma camada em ITO sobre ação de lâmpada de tungstênio, laser UV e no escuro.....	153
Figura 76. Representação do acoplamento da luz com um prisma.....	155
Figura 77. Representação esquemática dos ângulos durante o acoplamento da luz com um prisma simétrico.....	156
Figura 78. Esquema das emissões <i>a)</i> Stokes, <i>b)</i> anti-Stokes e <i>c)</i> suas identificações nos espectros do deslocamento Raman.....	158
Figura 79. Esquema óptico de um instrumento Raman de transformada de Fourier (SKOOG et al., 2008).....	158
Figura 80. Representação esquemática dos elétrons <i>a)</i> singlete no estado fundamental, <i>b)</i> singlete no estado excitado e <i>c)</i> no estado tripleto quando excitado.....	160
Figura 81. Diagrama de representação de um espectrofluorímetro (LAKOWICZ,2006).....	160

Lista de Tabelas

Tabela 1. Configuração eletrônica da série do lantânio (La) e seus respectivos níveis espectroscópicos.	18
Tabela 2. Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund (adaptado de MORAIS, 2008).	24
Tabela 3. Características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ luminescentes do íon Eu^{3+} (adaptado de MORAES, 2013).	26
Tabela 4. Desdobramento dos níveis de energia do Eu^{3+} em função da simetria (adaptado de KAI, 2009).	27
Tabela 5. Listas dos reagentes utilizados, com procedência e pureza.	53
Tabela 6. Proporções das soluções preparadas dopadas com 1% em mol de Eu^{3+}	56
Tabela 7. Composição e código da nomenclatura das amostras.	59
Tabela 8. Razão R/O em função das proporções de sílica dos géis obtidos. ..	68
Tabela 9. Bandas de absorção dos géis no infravermelho médio e atribuições (YANG et al., 2005; INNOCENZI, 2003; NOLAN et al., 2011 e MRÁZEK et al., 2011).	69
Tabela 10. Tipos de estruturas formadas por diferentes rotas sintéticas misturando precursores de zinco e titânio.	82
Tabela 11. Tamanho médio do cristalito ($\pm 10\%$) com o aumento da temperatura, para as amostra contendo 40SZT-P e 60SZT-P.	84
Tabela 12. Área superficial específica (B.E.T.) e volume de poros dos pós contendo 40SZT-P e 80SZT-P, tratados termicamente (T.T.) de 600°C a 800°C	87
Tabela 13. Razões R/O das diferentes proporções em função das temperaturas de tratamento térmico dos pós.	89
Tabela 14. Tempo de vida médio de decaimento ($\pm 0,05$ ms), da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de íons Eu^{3+} para os pós com 40SZT, 60SZT e 80SZT, tratados termicamente entre 700°C e 1100°C	90
Tabela 15. Curva de monitoramento a 612 nm das emissões de decaimento a temperatura ambiente do Eu^{3+} sob excitação em 394 nm obtido para pós com 60SZT-1% Eu^{3+} tratados termicamente de 700°C a 1100°C	92

Tabela 16. Valores do “band gap” ($E_g \pm 0,05$ eV) dos pós tratados termicamente entre 700°C a 1100°C, de todas as concentrações.....	96
Tabela 17. Índice de refração para $\lambda = 632,8$ nm, espessura estimada pelo método da envoltória e “band gap” óptico dos filmes.	101
Tabela 18. “Band gap” óptico dos materiais individuais.	104
Tabela 19. Razões R/O dos filmes finos contendo 60SZT-F, dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} , em função das temperaturas de tratamento térmico....	107
Tabela 20. Resultado de guiamento por m-Line dos filmes finos.	107
Tabela 21. Valores de espessura e índice de refração (n), obtidos por transmitância e o método da envoltória e por m-Line.....	108
Tabela 22. Desdobramento dos níveis eletrônicos das terras-raras em campos cristalinos para um sistema local com J não-interiro (KAMINSKII, 1996).....	112
Tabela 23. Valores de Intensidade (I) e Área Integrada ($A. I.$) para os pós com 60SZT- 0,2% Er^{3+} a 60SZT- 2,0% Er^{3+} tratados termicamente (T. T.) entre 700°C e 1100°C.	113
Tabela 24. Espessura determinada pelo método da envoltória com erro estimado e o “band gap” dos filmes.	121
Tabela 25. Índice de refração (n) para TE e TM, variação do índice de refração e espessura (d) função da temperatura de tratamento térmico a 632,8 nm...	124
Tabela 26. Espessura dos filmes finos de composição 60SZT-0,2% Er^{3+} por transmitância e o método da envoltória e por m-Line, de acordo com o tratamento térmico.	126
Tabela 27. Condições dos filmes finos preparados para avaliação da condutividade e resistência.	153
Tabela 28. Estimativa média da resistência dos filmes sobre ação de lâmpada de tungstênio, laser UV e no escuro.	154
Tabela 29. Índice de refração, espessura e polarizações TE e TM em função da temperatura de tratamento térmico para os filmes dopados com 0,2% de íons Er^{3+}	156
Tabela 30. Tabela comparativa dos valores das propriedades obtidas para o sistema ternário em relação aos sistemas binários encontrados na literatura.	161

Lista de Abreviaturas e Símbolos

SiO₂ – dióxido de silício

TiO₂ – dióxido de titânio

ZnO – óxido de zinco

Eu³⁺ – íons trivalentes de európio

Er³⁺ – íons trivalentes de érbio

TR – terra-rara

AC – ácido cítrico

EG – etilenoglicol

TEOS – tetraetilortosilicato

IPT – isopropóxido de titânio (IV)

ME – cátions metálicos

ZnTiO₃ – metatitanato de zinco

Zn₂TiO₄ – ortotitanato de zinco

Zn₂SiO₄ – ortosilicato de zinco

λ – comprimento de onda

DRX – difração de raios X

t – diâmetro médio do domínio cristalino

B – largura a meia altura do pico da amostra por DRX

FWHM – largura a meia altura das bandas

Å – ângstron

θ – ângulo de Bragg

τ – tempo de vida

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho

TG – Análise Termogravimétrica

UV-Vis-NIR – ultravioleta-visível-infravermelho próximo

T – energia transmitida

A – energia absorvida

R – energia refletida

L – momento angular total

S – número quântico de spin total

J – acoplamento spin-órbita

TE – transverso elétrico

TM – transverso magnético

α - coeficiente de absorção

S – coeficiente de espalhamento

R_{∞} – reflexão difusa da amostra

$\theta_{c,s}$ – ângulo crítico inferior ou superior

n – índice de refração

h – espessura do filme

PL – fotoluminescência

I – intensidade de fotoluminescência

R/O – razão entre as áreas dos picos vermelho (Red) e laranja (Orange) de emissão do európio

E_g – “band gap” óptico

B.E.T. – Brunauer, Emmet e Teller

nm – nanômetro

cm – centímetro

μm – micrômetro

eV – elétron Volt

Resumo

Este trabalho avalia as propriedades estruturais e ópticas do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ dopado com íons Eu^{3+} (1% em mol) ou Er^{3+} (0,2% a 2,0% em mol). As composições $x\text{SiO}_2\text{-}([100\text{-}x]/2)\text{ZnO}\text{-}([100\text{-}x]/2)\text{TiO}_2$, com $x = 40, 50, 60, 70$ e 80 foram estudadas. Através de metodologia mista do processo sol-gel com o método Pechini foi possível obter pós estáveis e transparentes, géis homogêneos, pós tratados termicamente de 100°C a 1100°C e filmes finos transparentes e sem trincas. Filmes finos multicamadas foram depositados sobre substratos de sílica usando “*spin coating*” e calcinados a 500°C , seguido de um tratamento térmico entre 700°C e 1000°C . Por fotoluminescência foram observadas as transições de emissão características de íons Er^{3+} e Eu^{3+} . A caracterização por difração de raios X dos pós mostrou que a cristalização tem início a partir de 800°C , com uma mistura de fases de titanatos de zinco (ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4) e segregação de titânio rutilo (TiO_2). Em composições com menores proporções de sílica ($x= 40$ ou 50) também ocorreu a formação de silicato de zinco (Zn_2SiO_4) em temperaturas mais elevadas. Os espectros de transmissão dos filmes apresentaram transmitância superior a 80%. Os valores de “band gap” óptico, o tempo de vida, as razões R/O e o índice de refração são dependentes do tratamento térmico e da composição dos pós. Usando o método da envoltória, pôde-se calcular o índice de refração a $632,8\text{ nm}$ e a espessura dos filmes finos, sendo que esta também foi estimada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia m-Line. A emissão fotoluminescente dos íons Eu^{3+} tem maior intensidade nos pós tratados à 800°C e nos filmes tratados à 700°C , sob excitação a 394 nm . Nestas temperaturas o sistema permanece predominantemente amorfo. A emissão fotoluminescente dos íons Er^{3+} foi mais intensa para os pós tratados a 1100°C , sob excitação a 980 nm , devido à eliminação de grupos OH supressores das emissões de Er^{3+} . Nos filmes a maior intensidade se deu à temperatura de 700°C , sob excitação a 378 nm . Os filmes apresentaram apenas um modo guiado, sendo o mais apropriado para uso como guia de onda e os pós são indicados como fósforos podendo ser aplicados em “displays”.

Palavras-chave: sistema $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$; titanatos de zinco; silicatos de zinco; dopagem com Eu^{3+} e Er^{3+} ; filmes finos; luminescência e propriedades ópticas.

Abstract

In this work the structural and optical properties of $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ system doped with of Eu^{3+} (1% in mol) or Er^{3+} ions (0,2% to 2,0% in mol) were investigated. The compositions $x\text{SiO}_2\text{-}([100\text{-}x]/2)\text{ZnO-}([100\text{-}x]/2)\text{TiO}_2$ with x ranging from 40 to 80 were synthesized and studied. A mixed methodology using the traditional sol-gel process and Pechini method was employed to prepare stable and transparent sols, homogeneous gels, powders and transparent thin films without cracks. The prepared powders were heat treated from 100°C to 1100°C . The optical “band gap” values, the lifetime of Eu^{3+} $^5\text{D}_0$ level, the R/O ratio of Eu^{3+} emissions and refractive index are dependent on the composition and thermal treatment of the powders. Multilayered thin films were deposited onto silica substrates using the “spin coating” technique. Afterwards, the as-prepared thin films were calcined at 500°C followed by annealings from 700°C to 1000°C . The X-ray diffraction of powders showed that the crystallization starts at 800°C with a mixture of zinc titanate phases (ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4) and titanium rutile (TiO_2). In compositions with low silica content ($x = 40$ or 50) the formation of zinc silicate (Zn_2SiO_4) occurs at high temperatures. The optical properties were evaluated for both powders and thin films. Particularly, thin films exhibit transmittance above 80% in the visible region. The refractive index at 632.8 nm and thickness of thin films were estimated using the envelope method and m-Line spectroscopy. Furthermore, morphological analysis of the thin films surface was performed by scanning electron microscopy. The characteristic emission peaks of Er^{3+} or Eu^{3+} doped powders and thin films were measured. The photoluminescent emission of Eu^{3+} ions, obtained the highest intensities for the powders treated at 800°C , for films treated at 700°C , under excitation at 394 nm, where the system remains primarily amorphous. The photoluminescent emission of the Er^{3+} ions was more intense for the powders treated at 1100°C under excitation at 980 nm, mainly due to reduction of hydroxyl groups which act as photoluminescence quenchers. In the film the highest intensity occurred at a temperature of 700°C under excitation at 378 nm and showing only one guided mode. Thus, the obtained thin films can be suitable for application as waveguides in integrated

optical systems. Moreover, the Eu and Er doped powders can be used as phosphors in displays.

Keywords: SiO₂-ZnO-TiO₂ system; zinc titanate; zinc silicate; Eu³⁺ and Er³⁺ dopings; thin films; luminescence and optical properties.

1 Apresentação

A tese está organizada em capítulos, onde o capítulo 1 consta de breve apresentação dos temas dos demais capítulos. A introdução contida no capítulo 2 busca justificar o desenvolvimento de materiais voltados para aplicação em óptica integrada e guias de onda. A escolha pelos materiais utilizados se baseia em suas propriedades individuais e em sistemas mais complexos. O sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ dopado com íons terra-rara, juntamente com os compostos formados a partir deste, motivaram nossas investigações.

Os objetivos estão descritos no capítulo 3. O capítulo 4 traz uma visão geral das principais bases teóricas, aplicadas no desenvolvimento do trabalho, como características das terras-raras, conceitos sobre guias de onda e filmes finos. No capítulo 5 são apresentados os detalhes dos procedimentos experimentais, das etapas da síntese, bem como a descrição da metodologia empregada na preparação dos materiais e um resumo das técnicas de caracterizações utilizadas.

No capítulo 6 estão descritos os resultados experimentais obtidos para cada sistema dopado com íons Eu^{3+} ou Er^{3+} separadamente. Os resultados das amostras na forma de pós e filmes foram subdivididos para avaliação de suas propriedades estruturais e ópticas. Após a descrição dos resultados, tem-se a conclusão parcial apresentada para cada íon.

As conclusões gerais estão dispostas no capítulo 7. O capítulo 8 traz as e perspectivas de trabalhos futuros. As referências bibliográficas utilizadas estão no capítulo 9. Por último, no capítulo 10 os apêndices trazem os fundamentos de três técnicas espectroscópicas (m-Lines, Raman e fotoluminescente) utilizadas no trabalho experimental, além de resultado preliminar a respeito da condutividade e resistência dos filmes finos, voltados para aplicação em células solares.

2 Introdução

A ciência de materiais de uma maneira geral busca o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de materiais, visando gerar novas aplicações ou substituindo o uso de determinados materiais. Como consequência, se tem uma melhor compreensão da estrutura interna dos materiais e de suas respectivas propriedades, em virtude do aperfeiçoamento dos métodos de síntese e caracterizações, possibilitando ganho no desempenho dos materiais em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais. Assim, o desempenho destes materiais está diretamente relacionado com a tecnologia empregada e gerada por eles.

Alguns problemas atuais geram uma preocupação não só no meio social, mais um empenho do meio científico em sanar ou pelo menos atenuar tais problemas. A geração, o armazenamento e a transmissão de informações e de energia elétrica que vem atingindo seu limite, são um exemplo destes problemas. Neste sentido o desenvolvimento da optoeletrônica, que estuda a interação de fenômenos ópticos e eletrônicos, se faz necessário. As interações entre fótons e elétrons permitem desde a geração, amplificação, transmissão, detecção, até o controle dos sinais luminosos. Tais processos podem levar a construção de circuitos optoeletrônicos integrados, melhorando as propriedades em relação os circuitos eletrônicos e ópticos separados (SOREF, 1993). Exemplos destes dispositivos são: diodos emissores de luz, “displays” de cristal líquido, semicondutores, amplificadores ópticos, lasers, etc (GONÇALVES, 2001).

Nas últimas décadas materiais nanoestruturados à base de sílica (SiO_2) têm se mostrado bastante promissores em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos, até mesmo em substituição ao silício, devido a novas funcionalidades que podem ser geradas pela combinação de propriedades nos compostos mistos.

A disseminação das comunicações ópticas abriu o mercado para inúmeros dispositivos de processamento de sinais ópticos. O desenvolvimento das telecomunicações principalmente a partir dos anos 80 causou a substituição gradual dos cabos metálicos de transmissão por cabos de fibra óptica a base de sílica, tornando-se assim, os mais conhecidos guias de onda desde então.

Ainda naquela década, foram instalados os primeiros cabos submarinos, que possibilitaram a transmissão transoceânica de dados, alavancando a acessibilidade à internet. Nessa época a fibra óptica permitiu uma redução nas perdas de dados da ordem de 1000 dB/km para 20 dB/km, sendo que estas perdas se situam atualmente abaixo de 0,20 dB/km (PEREIRA, 2014).

Os guias de onda, são estruturas capazes de guiar ondas eletromagnéticas, com minimização das perdas e maior potência do que as linhas convencionais de transmissão (cabos coaxiais ou par metálico). Para ser guiada, uma onda se baseia na diferença de índices de refração dos materiais, isto é, quando uma onda se propaga em um meio com determinado índice de refração, circundado por outro meio de menor índice, a onda pode sofrer reflexões internas sucessivas e se confinar na região do primeiro meio (REZENDE, 2004).

Diversos sistemas têm sido utilizados na preparação de guias de onda, destacando-se os seguintes: Al_2O_3 (VAN DER HOVEN et al., 1996), SiO_2 e ZrO_2 (REISFELD et al., 2000), Y_2O_3 , GaAs e LiNbO_3 (REZENDE, 2004), SiO_2 - GeO_2 (CHEN et al., 1994), SiO_2 - TiO_2 (D'ORAZIO et al., 2003), SiO_2 - HfO_2 , SiO_2 - Al_2O_3 e SiO_2 - TiO_2 - $\text{AlO}_{1.5}\text{ErO}_{1.5}$ (ALMEIDA et al., 2004), todos dopados com íons de érbio (Er^{3+}), por sua banda de emissão em 1530 nm, aplicada a telecomunicações (MAIA et al., 2007).

2.1 Materiais Individuais (SiO_2 , ZnO e TiO_2) e suas propriedades

Como observado pelos exemplos anteriores, um dos materiais mais empregados como matriz para confecção de guias de onda planares é o dióxido de silício ou simplesmente sílica (SiO_2), devido às suas propriedades ópticas (alta transparência à radiação UV, Visível e IV) e estruturais (alta estabilidade térmica e boa resistência mecânica) além de elevada área superficial (WILKINSON e ELLIMAN, 2003). A existência abundante de grupos silanóis na superfície da sílica permite sua ativação por moléculas orgânicas acopladas ao sistema ou aos seus poros. Assim, é possível potencializar a absorção de luz visível, proporcionando maior intensidade de emissão (DENG et al, 2005).

A sílica, enquanto matriz possibilita a incorporação de diversas estruturas em sua rede, como íons metálicos, metais, óxidos, polímeros,

fluoróforos, sendo que a quantidade de sílica no sistema afeta diretamente as propriedades do composto final (LANNON et al., 1996). A incorporação de metais ou óxidos metálicos na matriz de SiO_2 pode ser obtida por diferentes métodos químicos, os mais aplicados serão apresentados ao longo da tese.

Dentre os óxidos incorporados à sílica, o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta excelentes propriedades óticas e eletrônicas como: transparência ótica na região do visível, baixa constante dielétrica (80 a 110 - valores elevados são superiores a 1000) e índice de refração elevado (2,71 para a estrutura rutilo e 2,53 para a estrutura anatase em $\lambda = 600 \text{ nm}$). A incorporação do TiO_2 na SiO_2 possibilita tanto o aumento do índice de refração quanto a taxa de dopagem com íons terra-raras (Er^{3+} e Eu^{3+}), uma vez que estes possuem baixa solubilidade na matriz de sílica (10^{18} íons/ cm^3). O TiO_2 pode atuar como agente dispersante dos terra-rara, uma vez que durante o processo de tratamento térmico, ligações (Ti-O-Si) são rompidas na rede polimérica, em virtude de sua segregação (ZHANG e ZHENG, 2008).

Visando a obtenção de dispositivos fotônicos ou optoeletrônicos miniaturizados, com alto ganho de energia é necessária uma concentração adequada de íons terra-rara, que seria da ordem de 10^{21} a 10^{22} íons/ cm^3 (KIK e POLMAN, 1998). Contudo, o aumento da concentração de íons terras-raras, favorece a interação entre estes, causando a supressão da emissão fotoluminescente. Preferencialmente adicionam-se quantidades inferiores a 10% de TiO_2 , com temperatura inferior a 850°C , para evitar a formação de clusters ricos em terras-raras (JENOUVRIER, 2003).

Outro óxido bastante associado à sílica, é o óxido de zinco (ZnO) por apresentar propriedades fotoelétricas, elevado "band gap" ($E_g = 3,37\text{eV}$), por sua transparência no espectro visível e infravermelho próximo, propriedades óticas, por ser um emissor de luz no UV e visível, baixa constante dielétrica (85), elevado índice de refração (1,9), excelente estabilidade química (pouco solúvel, anfótero) e física (densidade, alta energia de ligação, elevada atividade ótica e luminescente) e piezoelétricas, onde suas propriedades elétricas são facilmente alteradas com dopagem (NAKANISHI et al., 1999; HUANG E LIU, 2006; XIU et al., 2006).

A estrutura do ZnO pode apresentar estequiometria indefinida, seja por excesso de metal ou vacâncias de oxigênio, gerando defeitos. Tais defeitos podem surgir devido a processos de migração de átomos nos interstícios dentro do próprio composto, intensificando suas propriedades. Quando incorporado à sílica, a migração dos átomos do ZnO nos interstícios pode ajudar a romper a rede de sílica, rompendo as ligações Si-O-Si, e permitindo assim uma maior dispersão de íons terra-rara no meio (LOOK et al., 2002 e HE et al., 2003).

Além dos óxidos metálicos incorporados à matriz polimérica de SiO₂, pode-se ter também empregada a dopagem com íons terra rara (TR) à esta matriz dando origem a materiais denominados luminóforos. Estes materiais tem a propriedade de emitir luz como resultado da absorção de energia, daí as potencialidades de aplicações dos mesmos (ISSLER e TORARDI, 1995). A incorporação adequada desses íons à matriz proporciona uma dispersão homogênea dos íons no sistema. Os íons TR apresentam intensas bandas de emissões de luz, visível e infravermelho em posições bem definidas, se diluídos adequadamente na matriz. Assim, são amplamente incorporados aos guias de onda, pois podem amplificar a intensidade de luz guiada nestes sistemas (McKITTRICK et al., 1999). Diversos íons TR tem sido estudados (ZYCH et al., 2001), dentre eles podemos destacar o Európio (Eu³⁺) e o Érbio (Er³⁺).

O íon Er³⁺ se destaca na área de telecomunicações, pelo uso em fibras ópticas, devido ao seu grande potencial de amplificação do sinal óptico (feixe de luz) na região de 1530 nm (MAIA et al., 2007). Já o íon Eu³⁺ pode se comportar como uma partícula sonda, ajudando no entendimento das propriedades estruturais da matriz empregada, além de ser emissor de luz vermelha com potencial uso em “displays”. O íon ainda pode ser estimulado por energia transferida da matriz ou de outros íons próximos, aumentando sua eficiência na absorção de luz UV (GONÇALVES, 2001).

“Displays” de plasma são constituídos por uma matriz de milhares de pixels, onde cada pixel é subdividido em três partes, que representam as cores do perfil RGB, sendo R (“red”) o vermelho, G (“green”) o verde e B (“blue”) o azul. A combinação das cores e a luz emitida formam um ponto da imagem. Os pixels são revestidos por materiais luminescentes que emitem a luz

característica quando bombardeada por raios ultravioleta. Os pixels possuem em seu interior uma mistura de gases nobres (neônio e xenônio) que se ionizam ao receber um impulso elétrico (~ 300 volts) se transformando em plasma. A ionização dos gases e, posteriormente, a recombinação faz com que no interior de cada pixel sejam emitidas radiações UV, necessárias para excitação do fósforo que reveste interiormente cada pixel e ocorra a emissão de luz e formação das três cores primárias.

Visando potencializar as propriedades apresentadas dos óxidos individuais este trabalho propõe a síntese de um novo composto ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ (dopados com Érbio ou Európio), visando avaliar as propriedades ópticas (fotoluminescentes) e estruturais do sistema, para aplicação em “displays” e guias de ondas. Poucos trabalhos na literatura relatam sistemas com a união destes três óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$, vale destacar que nenhum voltado para aplicação como guia de onda ou dopados com íons terra-rara. O que se encontra na maioria dos casos é a combinação binária destes óxidos, conforme descrição a seguir.

2.2 Sistema Binário ZnO-TiO₂ e seus compostos

A obtenção do sistema binário ZnO-TiO₂ por diferentes metodologias de sínteses, tratamentos térmicos e dopagens é relatada em inúmeras publicações (HOU et al., 2005; CHAI et al., 2008; WANG et al., 2003). As estruturas obtidas a partir deste sistema usando síntese via estado sólido, foram identificadas e apresentam uma relação direta com a temperatura de tratamento térmico (MOHAMMADI e FRAY, 2010). A síntese via estado sólido ocorre pela união dos dois óxidos, seguida de elevada temperatura reacional, sendo que os reagentes devem apresentar alto grau de pureza. Ao final da síntese podem-se obter produtos com tamanho de partículas micrométricas e pouco homogêneas.

Inicialmente foram identificadas três estruturas conforme temperatura do sistema: Zn_2TiO_4 (ortotitanato de zinco) com estrutura cúbica cristalina do tipo espinélio inverso, é a fase mais estável; $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, com estrutura cúbica espinélio com defeitos; e ZnTiO_3 (metatitanato de zinco), com estrutura cúbica

do tipo perovskita (ABO_3). A fase cristalina $Zn_2Ti_3O_8$ é metaestável a baixas temperaturas ($<820^\circ C$) originado as fases $ZnTiO_3$ e $TiO_{2(r)}$ na sequência, conforme equação (1). Contudo, a estrutura de $ZnTiO_3$ pura não é facilmente obtida porque se decompõe facilmente em Zn_2TiO_4 e $TiO_{2(r)}$ em aproximadamente $945^\circ C$, vide equação (2).



A estrutura Zn_2TiO_4 é obtida de maneira simples, com controle estequiométrico dos óxidos de zinco e titânio na proporção de 2:1 respectivamente. A obtenção dos demais óxidos também pode ocorrer baseada no controle estequiométrico, $ZnTiO_3$ (1:1) e $Zn_2Ti_3O_8$ (2:3) (CHANG et al., 2004). Compostos de titanatos de zinco do tipo $ZnTiO_3$ e Zn_2TiO_4 , já apresentam estudos utilizando metais de transição como dopantes para aplicações luminescentes (CHAVES et al., 2006 e WANG et al., 2003).

Estudos fundamentais relativos ao diagrama de fases e a caracterização cristalográfica do sistema $ZnO-TiO_2$ são publicados desde 1960. DULIN e RASE (1960) construíram um diagrama de fases para $ZnO-TiO_2$ (Figura 1a) no qual a cristalização dos compostos Zn_2TiO_4 e $ZnTiO_3$ são termodinamicamente estáveis a partir de $600^\circ C$. Acima da temperatura de $945^\circ C$ os autores apontam para a decomposição de $ZnTiO_3$ em Zn_2TiO_4 e $TiO_{2(r)}$. A existência do composto metaestável $Zn_2Ti_3O_8$ foi proposta pela primeira vez por BARTRAMS e SLEPETYS (1961) como sendo uma estrutura derivada do tipo espinélio (STEINIKE e WALLIS, 1997).

Em 1996, YANG e SWISHER sugeriram uma mudança no diagrama de fases (Figura 1b) com incorporação da nova estrutura - $Zn_2Ti_3O_8$. KIM e colaboradores (2001) propuseram um novo diagrama (Figura 2), sendo este o que se adéqua melhor as estruturas apresentadas neste trabalho, embora nossos materiais tenham sido obtidos por metodologia mista sol-gel/Pechini. Neste diagrama, "ss" indica uma solução sólida de $Zn_2TiO_4 + x TiO_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$) e "SS" uma solução sólida de $Zn_2TiO_4 + TiO_2$ ($x = 0.33$).

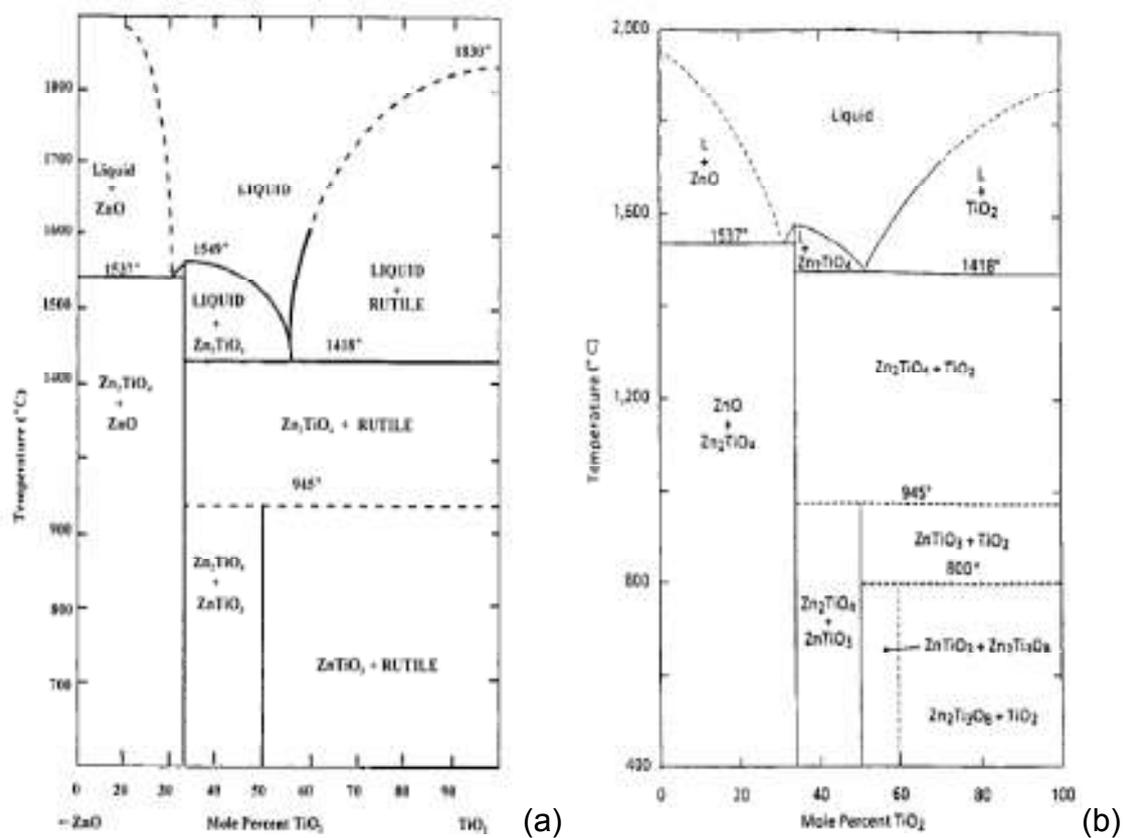


Figura 1. Diagrama do sistema ZnO-TiO₂: (a) proposto por DULIN E RASE, 1960 e (b) proposto por YANG e SWISHER, 1996.

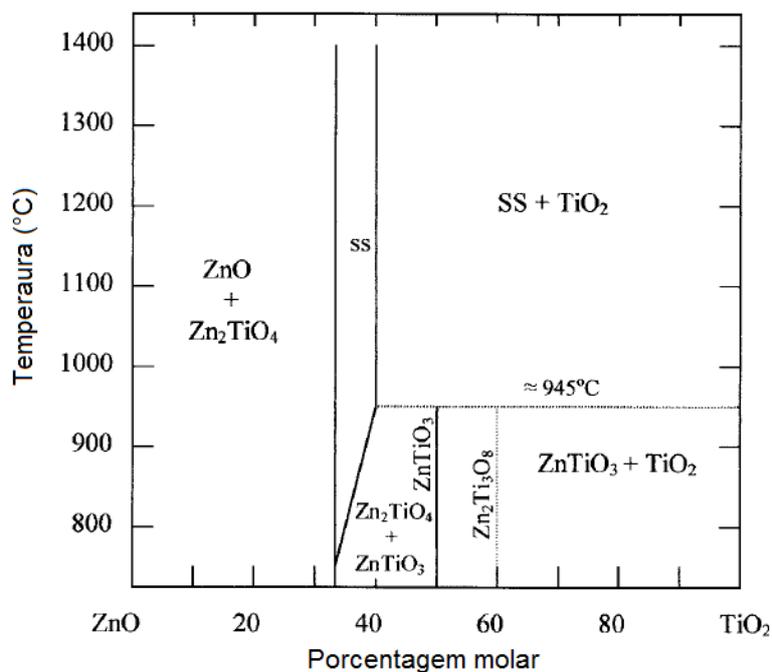


Figura 2. Diagrama do sistema ZnO-TiO₂ proposto por KIM e colaboradores (2001).

2.2.1 Estrutura do Tipo Perovskita

Os óxidos metálicos do tipo perovskita, com estrutura de fórmula geral ABO_3 , possuem uma estrutura cúbica de face centrada (cfc) definida pelos íons A^{2+} e O^{2-} . Os átomos A são os íons maiores e ocupam os vértices do cubo e os átomos B são os íons menores que ocupam o centro do interstício octaédrico definidos pelos íons óxido, localizados na face do cubo, conforme Figura 3. Os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B. O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula unitária e estão unidos pelos vértices formando um arranjo tridimensional (SILVA et al., 2007).

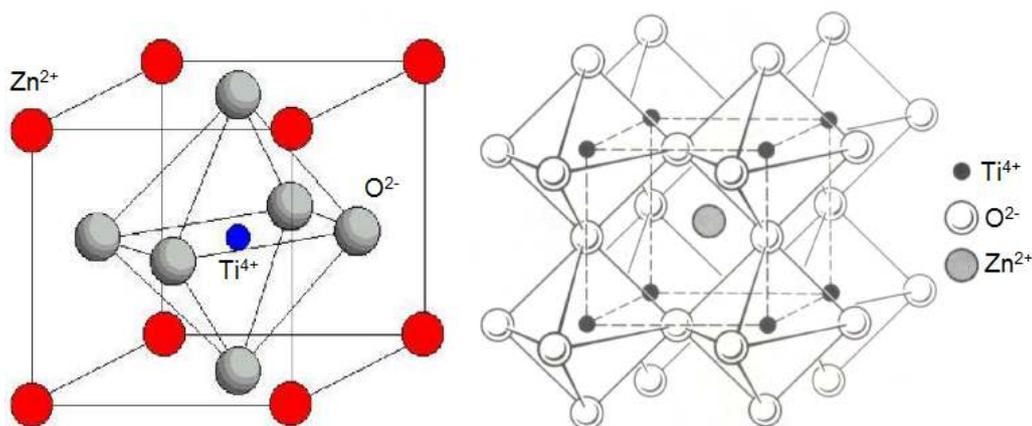


Figura 3. Representação esquemática da estrutura perovskita (adaptado de TAS e OREN, 2014).

Importantes propriedades das perovskitas incluem a estabilidade térmica da mistura, a presença de defeitos nos sítios, a possibilidade de estado de valência incomum dos íons do metal de transição na estrutura, e alta mobilidade dos íons de oxigênio, que conduzem a oxigênios não estequiométricos (SPINICCI et al., 2001). Em caso de inserção de íons dopantes em uma rede cristalina, tem-se geralmente a possibilidade de dois tipos de defeitos pontuais, de acordo com o raio iônico do dopante, os intersticiais ou substitucionais. Alguns trabalhos descartam a presença de defeitos intersticiais, em estruturas do tipo perovskita (XUE et al., 1988).

Existe uma grande quantidade de óxidos do tipo perovskita formadas por titanatos (CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , MgTiO_3), porém, BaTiO_3 é a estrutura mais estudada desses óxidos. O interesse por essas estruturas se dá pela gama de aplicações que vão desde em processos catalíticos para dessulfuração, sensores de gás, materiais dielétricos de microondas, pigmentos de cor, conversão de energia solar e fósforos luminescentes. Em especial, ZnTiO_3 apresentam fotoluminescência à temperatura ambiente, fenômeno relacionado a defeitos como vacâncias de oxigênio (MRÁZEK et al., 2010; YE et al., 2009).

2.2.2 Estrutura do Tipo Espinélio Inverso

Espinélio é o tipo de estrutura de compostos com fórmula geral AB_2O_4 ($\alpha\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$). Os espinélios são importantes na química dos cristais devido aos vários tipos de ordenação que a estrutura pode apresentar (WHITE e DE ANGELIS, 1967). A estrutura de espinélio é descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos, conforme Figura 4. Esquema da estrutura de espinélio, descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos (UNICAMP, 2014). Os espinélios são óxidos complexos com estrutura regular que consiste de uma célula cúbica de face centrada de empacotamento denso e grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com oito unidades (de AB_2O_4) por célula (HOSSEINI, 2008), na qual 1/3 dos íons dos metais estão localizados nos sítios tetraédricos e os íons restantes estão nos sítios octaédricos. Ou ainda, 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por cátions A^{2+} e metade dos octaédricos são ocupados por B^{3+} (PALDEY et al., 2005). São mais frequentemente formados por dois cátions trivalentes e um bivalente e podem ser representados como $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$. Diferentemente desses espinélios, para o Zn_2TiO_4 , existem dois íons bivalentes para cada íon tetravalente.

A fórmula do espinélio pode ser escrita pela distribuição de cátions do tipo $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})_{\text{tetra}}[\text{A}_{1-x}\text{B}_{1+x}]_{\text{octa}}\text{O}_4$, em que x é chamado de parâmetro de inversão. Num espinélio normal $x=1$, e num espinélio considerado inverso $x\approx 0$. Assim, os íons B ocupam os dois sítios, enquanto que os íons A ocupam somente os sítios octaédricos limitada a AB_2O_4 ou A_2BO_4 (HENCH e WEST, 1990a;

VALENZUELA, 1994). A partir de então um grande número de trabalhos sobre espinélio de todos os tipos vêm sendo publicados, inclusive de Zn^{2+} e Ti^{4+} (CHAVES et al., 2006).

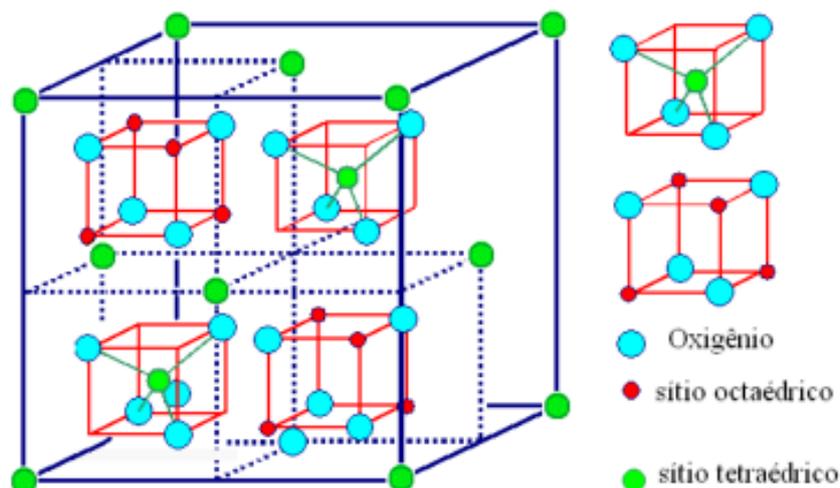
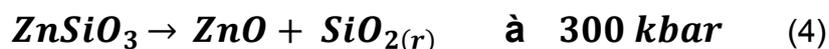


Figura 4. Esquema da estrutura de espinélio, descrita por um arranjo cúbico de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos (UNICAMP, 2014).

2.3 Sistema Binário SiO_2 -ZnO e seus compostos

O sistema binário formado por SiO_2 -ZnO, apresenta uma quantidade menor de publicações que o sistema anterior, porém, sua síntese é similar aos titanatos de zinco. Neste caso, não se tem uma gama de variação na formação dos compostos, o composto obtido é o silicato de zinco ou ortosilicato de fórmula $Zn_2(SiO_4)$, um óxido muito estável chamado Willemita de estrutura romboédrica e formação conhecida. Os tetraedros de silício e oxigênio denominados ortossilicatos $(SiO_4)^{4-}$ estão ligados covalentemente. O zinco está associado ao oxigênio nos tetraedros através de interações do tipo iônicas entre o Zn^{2+} e $(SiO_4)^{4-}$ (DAVOLOS E PIRES, 2001). Esta reação a temperaturas elevadas ($\sim 1000^\circ C$) se mostra dependente da pressão, conforme equações (3) e (4) (ITO e MATSUI, 1974).



Relatos da literatura presumem que a formação de Zn_2SiO_4 se dá pela dispersão de nanocristais de ZnO na matriz de SiO_2 . Mesmo utilizando uma concentração mais baixa de ZnO do que de SiO_2 , ZHI e colaboradores (2007) observaram a formação de Zn_2SiO_4 . Além disso, o crescimento de nanocristais de ZnO é restringido pela matriz de SiO_2 durante o processo de tratamento térmico, o que leva a conclusão de que os nanocristais de ZnO são de fato incorporados à matriz de SiO_2 .

HE e colaboradores (2003) mostraram que temperaturas de aquecimento superiores a $900^\circ C$, favorecem as reações entre SiO_2 e ZnO para a formação de Zn_2SiO_4 . Para XU e colaboradores (2003) o mecanismo de formação para Zn_2SiO_4 é atribuído à difusão atômica para temperaturas acima de $400^\circ C$. O composto de Zn_2SiO_4 está sendo explorado principalmente pelo uso como ativadores luminescentes, dopados com íons terra-rara ou metais de transição, em especial quando dopado com manganês (Mn^{2+}) por exibir fotoluminescência na região do verde (XU et al., 2003 e YOON e KIM, 2011).

2.4 Sistema Ternário SiO_2 -ZnO- TiO_2

A ausência de informações sobre o sistema ternário SiO_2 -ZnO- TiO_2 está relacionada aos poucos trabalhos na literatura relatam sistemas com a união destes três óxidos. HOLLAND e SEGNIT (1975) estudaram o sistema ternário rico em ZnO, avaliando a relação de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. SAVA (2007) estudou a composição por método sol-gel, variando a quantidade de água, os valores de pH e a concentração de ZnO, sendo observado que a gelificação do sistema é mais rápida para valores menores de pH, com maior quantidade de ZnO. VISTAD e colaboradores (2004), incorporaram TiO_2 no sistema SiO_2 -ZnO-NaOH/KOH, para estudar o diagrama de fases do sistema, variando a razão Ti:Zn de 1,0 a 3,5 e obtiveram uma diversidade muito grande de estruturas. ISMAIL (2008), avaliou a dopagem do sistema SiO_2 - TiO_2 com até 25% de ZnO para preparação de monolitos como fotocatalisadores. Outra dopagem do sistema SiO_2 - TiO_2 com até 5% de ZnO foi avaliada por IRIMPAN e colaboradores no mesmo ano, estudando algumas propriedades ópticas não-lineares, onde o índice de refração e a absorção não-lineares aumentam com

o aumento da fração de volume ZnO. Vale destacar, que nenhum dos estudos anteriormente citados está voltado para aplicação como guia de onda ou “displays”, sendo que estes também não apresentam dopagem com íons terra-rara.

2.5 Motivação

Nas últimas décadas materiais nanoestruturados à base de silício (puro ou dopado) têm sido a principal fonte para preparação de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos. Estudos sobre nanocristais de Si têm buscado a melhoria da eficiência quântica fotoluminescente, redução dos efeitos de oxidação, bem como o entendimento dos mecanismos que regem os processos de absorção, emissão e transferência de energia nesses materiais. O exato mecanismo de emissão de luz ainda é discutido, mais atualmente é bem estabelecido que a emissão fotoluminescente dependa tanto do tamanho dos nanocristais na matriz, como da interface entre os nanocristais e a matriz (SIAS, 2010).

Estes problemas são um imenso campo de estudos e conseqüentemente de aplicações de novos materiais, que buscam dispositivos mais compactos, constituídos principalmente por guias de onda. A redução das dimensões destes dispositivos optoeletrônicos ou fotônicos pode-se dar com amplificadores, por exemplo, utilizando diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de bombeio. Este é o mecanismo para amplificação de sinais em fibras ópticas (SiO_2 dopada com íons Er^{3+}), que é necessário para compensar a perda do sinal que viaja através da fibra. Os dispositivos ópticos permitem integrar, em um único substrato, vários componentes ópticos para a geração, combinação, acoplamento, modulação ou até mesmo a detecção de luz.

Nanocompósitos utilizando a sílica como matriz se destacam tanto na preparação dos guias de onda, quanto na obtenção de amplificadores ópticos. O confinamento da luz nos guias permite atingir elevadas intensidades luminosas e aumentar assim a eficiência de interação entre os íons ativos e os fótons de bombeio. Este trabalho busca contribuir neste sentido propondo a síntese de um novo sistema ternário à base de sílica $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$, dopado

com íons terra rara (Érbio ou Európio), visando obtenção de materiais (pós e filmes finos) para aplicações em “displays” ou como guias de ondas amplificadores para óptica integrada.

A escolha pelo sistema ternário se deu baseada nas propriedades individuais dos óxidos (apresentadas no item 2.1), sendo que a maior motivação está voltada à possibilidade do aumento da solubilidade dos íons terra-rara, com utilização dos óxidos (ZnO e TiO₂) que auxiliam na quebra da rede de sílica, simultaneamente à elevação do índice de refração da sílica, proporcionada pelos mesmos óxidos. O aumento da solubilidade dos íons terra-rara é um avanço que possibilitaria a miniaturização dos dispositivos optoeletrônicos ou fotônicos, já a diferença entre os índice de refração dos constituintes dos guias de onda é que permite o confinamento da luz no sistema. O desenvolvimento nos estudos sobre a preparação e caracterização destes materiais visa não só satisfazer uma demanda de mercado, como também compreender as propriedades do novo sistema.

3 Objetivos

Este trabalho propõe a síntese e o estudo do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$ com a incorporação de íons de Európio ou Érbio, utilizando metodologia mista sol-gel/Pechini. O objetivo é avaliar as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas dos materiais obtidos com diferentes composições nas formas de géis, pós e filmes finos a fim de identificar os mais promissores para aplicações tecnológicas em “displays” e/ou guias de onda amplificadores para óptica integrada.

O sistema será avaliado no que se refere à obtenção das fases cristalinas com relação à temperatura e composição, uma vez que para maior intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} ou Er^{3+} , é importante que o sistema permaneça amorfo até altas temperaturas, sem a formação de cristalitos com grandes diâmetros.

Assim, os objetivos específicos desta tese são:

- Desenvolver uma rota sintética mista, que possibilite a dopagem com diferentes íons terra-rara (Eu^{3+} ou Er^{3+}) para obtenção de uma solução límpida, transparente e sem precipitados do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$;
- Obter géis, pós e filmes finos a partir da solução inicial, variando tanto a composição do sistema, quanto a concentração dos íons, para otimização das condições reacionais que possibilitem a maximização das propriedades estruturais e ópticas do sistema;
- Acompanhar a evolução estrutural e óptica dos pós nanométricos em função das temperaturas de tratamento térmico, no que se referem à formação das fases cristalinas, grupos hidroxila e densificação;
- Avaliar as características e propriedades luminescentes dos pós, como referência para síntese de filmes finos e para aplicação em “displays”, no caso dos pós dopados com Eu^{3+} ;
- Preparar filmes finos homogêneos, multicamadas, densos e amorfos para posterior estudo de suas propriedades, visando aplicação como guias de onda em óptica integrada, no caso dos filmes dopados com íons Er^{3+} .

4 Bases Teóricas

4.1 Terras – Raras

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as terras - raras, compõem-se de um conjunto de 17 elementos químicos, no qual se incluem os lantanídeos - elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) - o escândio (Sc) e o ítrio (Y). O termo terras-raras (TR) se refere às dificuldades iniciais de separação dos componentes e também de sua ocorrência na forma de óxidos ou “terras” de um minério preto encontrado na região de Ytterby (Suécia) por Johan Gadolin em 1794. As terras-raras, ao contrário do que o nome sugere, na verdade não são raras, pois sua abundância na litosfera é relativamente alta, por exemplo, o cério, é o mais abundante dos TR, apresentando uma concentração na crosta terrestre superior à do cobre.

Os lantanídeos, elementos do bloco f, para os quais se utiliza o símbolo Ln, possuem propriedades físicas e químicas semelhantes às do lantânio, daí a justificativa do nome lantanídeo (ABRÃO, 1994). A semelhança em suas propriedades se explica, devido à configuração eletrônica, baseada na configuração do Xenônio (Xe) seguida do preenchimento sequencial da camada 4f – $[Xe]4f^N$ (exceto Sc e Y).

Todos os átomos de Ln neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s e mesmo os orbitais 5s e 5p são mais externos que a 4f (Figura 5) por terem uma extensão radial maior (ATKINS, 1999). Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas e protegida do ambiente químico. Assim, fatores eletrostáticos e o arranjo espacial desses íons são mais importantes na determinação da estabilidade e da estrutura de compostos de terras raras, que as interações entre os orbitais do metal e do ligante (WYBOUNE, 1965).

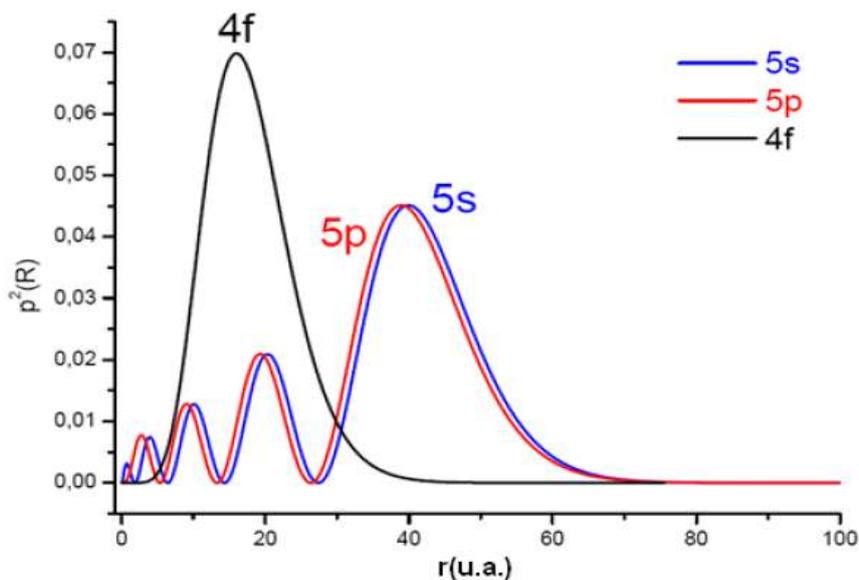


Figura 5. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.

Dos estados de oxidação +2, +3, +4, o trivalente é o mais comum (Tabela 1) da grande maioria dos compostos de terra rara, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+3) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções (MARTINS E ISOLANI, 2005). A relação carga raio é baixa para os íons TR^{3+} , devido aos raios iônicos grandes e a polarizabilidade muito pequena. São considerados ácidos duros e a natureza das ligações entre os TR e os ligantes coordenados possuem caráter iônico e uma preferência por se ligarem a bases doadoras como oxigênio, nitrogênio ou enxofre (PEARSON, 1968).

Comparando com os metais de transição do bloco d, no caso dos TR^{3+} os números de coordenação podem variar de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo 8 e 9 os mais comuns. Os espectros dos compostos contendo íons de TR no estado sólido, ou em solução, retêm o seu caráter atômico podendo agir como sonda espectroscópica por apresentarem bandas de emissão e absorção extremamente finas e, portanto, diferem dos metais de transição (TEOTONIO et al., 2003).

A utilização das TR na indústria tem crescido rapidamente desde o início do século XX e abrange diversas áreas da tecnologia, tais como: componentes

eletrônicos, revestimentos eletroluminescentes, lentes oftálmicas, lasers, fibras ópticas, cerâmicas avançadas, catalisadores no craqueamento de petróleo, química, médica, supercondutores, iluminação, materiais luminescentes (fósforos) e guias de onda (CHEGWIDDEN, 1993), sendo as duas últimas o foco deste trabalho. As inúmeras aplicações de TR são, principalmente, devidas às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. De maneira geral, compostos contendo íons lantanídeos trivalentes quando excitados por radiação ultravioleta, exibem luminescência, por isso o interesse em sistemas inorgânicos, que contenham em especial os íons, Európio (Eu^{3+}) e Érbio (Er^{3+}).

Tabela 1. Configuração eletrônica da série do lantânio (La) e seus respectivos níveis espectroscópicos.

Ln	Ln ⁰	Ln ³⁺	*
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	⁰ S ₁
Ce	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ¹	² S _{5/2}
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	³ H ₄
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀

*níveis espectroscópicos referentes ao íon trivalente.

4.2 Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR³⁺

A blindagem permite que os íons TR praticamente não sejam influenciados pelo campo cristalino das matrizes ou ligantes nos quais estão

inseridos. Esta característica faz com que os TR^{3+} tenham comportamento quase atômico em diferentes vizinhanças, possibilitando seu estudo em diversos ambientes químicos. Na ausência de interações entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1} . Os íons TR^{3+} possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, incluindo a região do visível (BUENO-CORE et al., 1990).

As transições dos íons TR^{3+} atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico são oriundas de transições eletrônicas entre estados 4f e, suas propriedades espectroscópicas podem ser avaliadas pelos fenômenos de absorção e emissão ópticas. A absorção de radiação pelos íons lantanídeos ocorre em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com a regra de seleção de Laporte, as transições f-f seriam proibidas, por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos (MARTINS e ISOLANI, 2005).

A regra de Laporte diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, a única transição eletrônica permitida é aquela acompanhada por mudança de paridade, como por exemplo, a transição f-d. Somente quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas. Assim, essa regra pode ser relaxada por vibrações assimétricas, que removem momentaneamente o centro de inversão. A transição eletrônica ocorre numa escala de tempo muito inferior à vibração, desta forma as transições ocorrem durante a vibração, que mudam ligeiramente o deslocamento do campo, por isso os espectros apresentam emissão na forma de bandas, e não linhas estreitas definidas como em gases, por exemplo (ATKINS, 1999).

As emissões ópticas estão diretamente relacionadas com a luminescência, que é o fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética (fótons), com um excesso de radiação térmica. De modo geral, a luminescência se baseia em fenômenos que envolvem a absorção de energia e sua posterior re-emissão, sendo que os tipos de

luminescência diferem entre si, pelo processo de excitação eletrônica. Na eletroluminescência a excitação se dá pela aplicação de uma diferença de potencial. Na catodoluminescência por um feixe de elétron de alta energia. Na quimioluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência se refere à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio (fonte ionizante). A fotoluminescência pela absorção de fóton, utilizando-se uma radiação eletromagnética (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

A luminescência em materiais inorgânicos é de considerável interesse tecnológico, pela possibilidade de aplicações destes sólidos luminescentes, que podem ser desde a base para construção de lasers de estado sólido, até utilizados em “displays”. Nos materiais inorgânicos luminescentes podemos distinguir:

- A matriz ou hóspedeiro (“host”): que define a rede cristalina.
- O ativador: íons incorporados à rede que atuam como centros luminescentes (íons TR ou metal de transição).
- O sensibilizador: íons que quando incorporados na rede são capazes de transferir sua energia de excitação aos ativadores vizinhos, induzindo a luminescência (DE LUCA, 1980).

A Figura 6 ilustra o mecanismo de luminescência, que pode ser aplicada aos íons TR³⁺ (ativador) quando este absorve radiação, e um elétron passa do estado fundamental (A) para o estado excitado (B). Parte dessa energia pode ser perdida para matriz na forma de calor e ao retornar para o estado fundamental (A), o íon emite sua energia (C) na forma de luz. A energia que pode ser perdida para a matriz neste processo, ocasiona um aumento do comprimento de onda emitido, esse efeito é conhecido como deslocamento Stokes (ISSLER e TORARDI, 1995). Pela regra de KASHA (1950), a emissão deve ocorrer a partir do nível eletrônico excitado de mais baixa energia, de mesma multiplicidade, podendo decair à vários níveis do estado fundamental. Os íons Eu³⁺ e Er³⁺ possuem várias transições que cobrem um vasto intervalo do espectro eletromagnético, desde o visível até o infravermelho.

A intensidade da interação do íon com a rede tem um papel fundamental nos espectros de emissão e excitação. Em geral, quando a interação do íon

com a rede é fraca o espectro de emissão apresenta linhas estreitas e intensas e, se a interação íon-rede é forte, as linhas se alargam formando bandas com intensidades mais fracas.

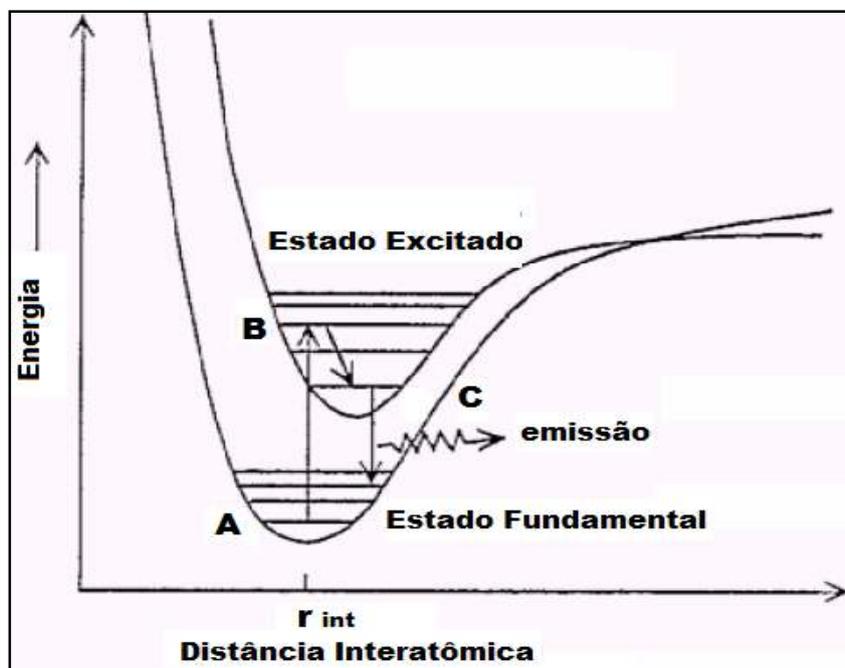


Figura 6. Diagrama da representação do mecanismo de luminescência (ISSLER e TORARDI, 1995).

A blindagem nos terras-raras é responsável pela característica fina e definida dos espectros de absorção e luminescência, porém, são os quatro primeiros números quânticos dos átomos os que denotam energia e localização. O número quântico principal (n) determina a energia, o número quântico secundário ou azimutal (l) determina o momento angular, com valores que variam entre 0 e $n - 1$. A orientação do momento angular é descrita pelo número quântico magnético (m_l), que tem $2l + 1$ valores possíveis entre $-l$ e $+l$. E o número quântico do spin (m_s) assume valores de $+1/2$ ou $-1/2$, está associado ao movimento de rotação do elétron em torno de seu próprio eixo. Quando um nível ou subnível energético de um átomo possui apenas um elétron, a energia desses dependerá apenas de l (que determina o momento angular individual) (LEE, 1996). Porém, quando existem mais de um elétron, a energia depende de interações como:

- 1) a dos momentos angulares individuais (m_l), que geram o número quântico para representar o momento angular total (L);
- 2) a dos momentos magnéticos de spin individuais (m_s), conferindo o número quântico de spin total (S);
- 3) a interação entre L e S, gerando o número quântico J ($J = L + S$ ou $L - S$), referente ao momento angular total, que também é conhecido como acoplamento spin-órbita (LS) ou acoplamento de Russell-Saunders.

Quando as TR se encontram em um ambiente de simetria esférica, como um íon livre, os seus níveis $4f^n$ serão compostos por outros níveis mais discretos de energia, degenerados em $(2S+1)$, que são representados por $^{2S+1}L_J$ e seu hamiltoniano (H_{IL}) é representado como a soma de três parcelas: do campo central ($H_O - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), da repulsão intereletrônica dos elétrons $4f$ ($H_R - 10^4 \text{ cm}^{-1}$), e da interação spin-órbita responsável pelo surgimento dos níveis J ($H_{SO} - 10^3 \text{ cm}^{-1}$), conforme equação (5) (JUDD, 1962; OFELT, 1962). Ao adicionarmos as interações de repulsão coulombiana (H_R) e a interação spin-órbita (H_{SO}) esta degenerescência é parcialmente removida.

$$H_{IL} = H_O + H_R + H_{SO} \quad (5)$$

Quando o íon lantanídeo está sob a ação do ambiente químico (campo ligante), este perde sua simetria esférica e o acoplamento devido ao campo ligante ($H_{CL} - 10^2 \text{ cm}^{-1}$) promove a quebra da degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon livre, em um conjunto de multipletos $^{2S+1}L_J$. Este desdobramento é conhecido como efeito Stark, ou efeito do campo ligante e a extensão destes desdobramentos irão depender da força e da simetria do campo ligante, sendo fundamental para as propriedades ópticas do íon. Considerando agora a contribuição pela interação devido ao campo ligante (H_{CL}), o íon livre (H_{IL}) pode ser descrito com um novo Hamiltoniano (H), descrito pela equação (6).

$$H = H_{IL} + H_{CL} \quad (6)$$

A Figura 7 ilustra o esquema das interações intra-atômicas e do campo ligante dos lantanídeos. O número de componentes Stark e as intensidades relativas das transições variam e os processos de decaimento (radiativos e não-radiativos) estão relacionados com os vizinhos. Assim, as propriedades luminescentes como emissão, tempo de vida de estado excitado, eficiência e

rendimento quântico dependem da simetria, índice de refração e energia fonônica (LEE, 1996).

Quando o íon ocupa um sítio com alta simetria, a degenerescência não é completamente removida. Já em cristais com baixa simetria, ou em compostos amorfos, a degenerescência é completamente removida.

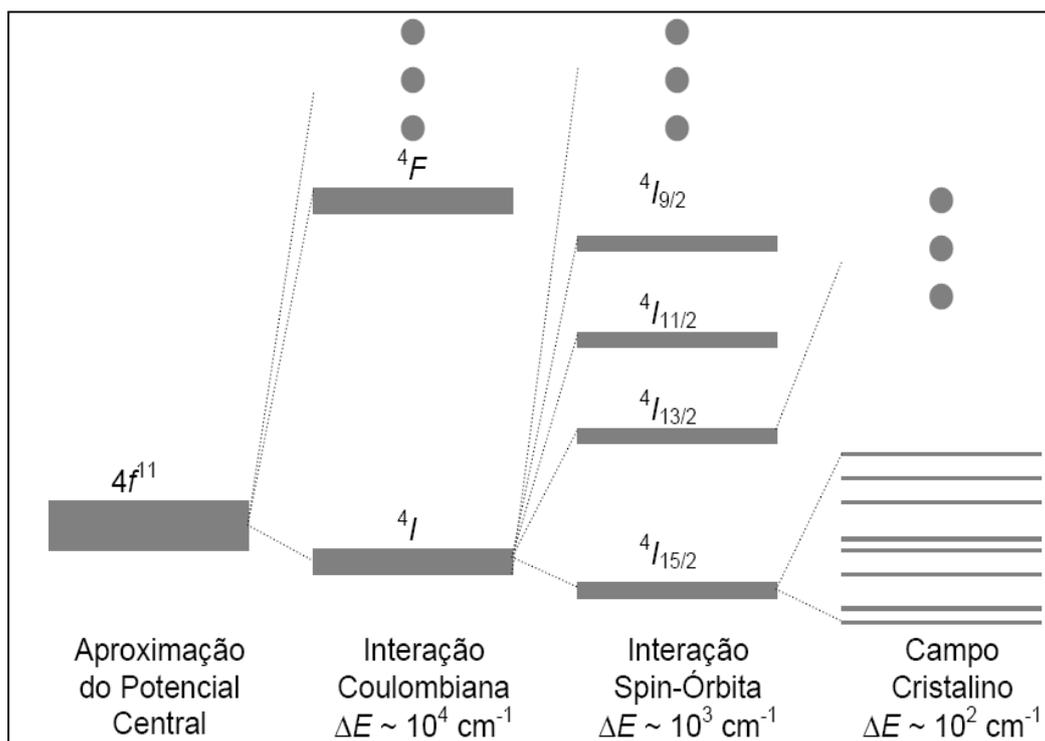


Figura 7. Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante dos lantanídeos. A ΔE corresponde à ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis (MAIA, 2006).

Pela regra de Hund, no preenchimento da camada 4f, o estado com os valores máximos de número quântico de spin (S) e orbital (L), possui a menor energia. Os termos são subdivididos em níveis $J = L + S, L + S - 1, \dots (L - S)$, devido ao acoplamento spin-órbita. Se a subcamada está preenchida em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo será dado por $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$. Caso contrário, $J = J_{\min} = |L_{\max} - S_{\max}|$. Esta é uma maneira para se calcular o número possível de configurações (ou microestados) $^{2S+1}L_J$ dos íons. A Tabela 2 traz o preenchimento da camada 4f dos íons Eu^{3+} e o Er^{3+} de acordo com a regra de Hund (KENYON, 2002).

As transições $4f^N \rightarrow 4f^N$ podem ocorrer via dois tipos de mecanismo, transição dipolo-elétrico ou dipolo-magnético. As transições por dipolo magnético (efeito Zeeman), permitidas pela teoria de grupos devem satisfazer as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$, sendo geralmente perturbadas pelo campo cristalino. O campo cristalino influencia na ocorrência de transições entre níveis de energia diferente, desde que o sítio ocupado pelo íon lantanídeo não apresente centro de inversão (teoria Judd-Ofelt).

As transições de dipolo-elétrico (efeito Stark) entre orbitais 4f são proibidas por mecanismo de dipolo elétrico, conforme a Regra de Laporte, por terem a mesma paridade (REISFELD, 1975). Porém, a presença de acoplamentos spin-órbita e a ação do campo cristalino fazem com que estas transições sejam permitidas, via mecanismo dipolo-elétrico forçado e acoplamento dinâmico, por uma relaxação da Regra de Laporte. Os termos com paridade ímpar no hamiltoniano de campo cristalino misturam estados de configurações opostas, permitindo a relaxação (MALTA e CARLOS, 2003).

As transições por mecanismo de dipolo-elétrico devem satisfazer as regras $\Delta J \leq 2$; $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$ e apresentam-se geralmente como as mais intensas nos espectros de emissão dos complexos de TR no estado sólido. Os íons de TR em rede amorfa têm largura de linha maior do que em redes regulares, isto porque cada íon é perturbado pelo campo da vizinhança de maneira distinta, que quando somadas expandem a largura de linha.

Tabela 2. Preenchimento da camada 4f de acordo com a regra de Hund (adaptado de MORAIS, 2008).

RE ³⁺	conf eletr	m_l							S^a	L^b	J^c	$^{2S+1}L_J^d$
		-3	-2	-1	0	1	2	3				
Eu ³⁺	4f ⁶	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	⁷ F ₀
Er ³⁺	4f ¹¹	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}

^a $S = |\sum m_s|$ com $m_s = +1/2$ (↑) ou $m_s = -1/2$ (↓).

^b $L = |\sum m_l|$

^c $J = |L - S|$ (até a metade da camada preenchida), $J = L + S$ (outro caso)

^d Estado fundamental de acordo com a regra de Hund

4.3 Íon Eu^{3+}

O Európio foi descoberto por E. A. Demarcay em 1901 na França e pode ser encontrado com estados de oxidação +II e +III, sendo que este último de configuração eletrônica $[\text{Xe}]-4f^6$, apresenta a maior estabilidade. O íon európio $3+$ (Eu^{3+}) é o mais investigado dos TR, primeiro, por ser juntamente com o térbio $3+$ (Tb^{3+}) os que apresentam maiores eficiência quântica de fluorescência (SIGOLI et al., 2001), e pela facilidade de interpretação de seus espectros, pois o estado emissor $^5\text{D}_0$, é não degenerado. Além disso, a utilização do íon Eu^{3+} como centro emissor possibilita a exploração da estrutura onde se encontra o íon lantanídeo, pois este pode se comportar como sonda estrutural.

A aplicação do Eu^{3+} como uma sonda ocorre por fatores particulares dos níveis de energia como: a grande energia de “*gap*” entre o estado fundamental ^7F e o estado excitado, a não degenerescência de seu estado fundamental $^7\text{F}_0$, bem como a separação entre os estados do multiplete $^7\text{F}_J$ (BINNEMANS e GÖRLLER- WALRAND, 1996).

Os espectros de európio consistem em cinco grupos de linhas finas, hipersensíveis, de transições f-f proibidas, com emissão monocromática na faixa do visível – vermelho (Figura 8). Estas linhas correspondem às transições bem conhecidas e atribuídas do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis de menor energia $^7\text{F}_J$ ($J= 0$ a 6), onde o termo de menor energia é um septeto ($2S+1 = 7$) e o momento orbital total de menor energia será $L = 3$ representado pela letra F. Assim, J assume valores no intervalo de $|L + S|$ e $|L - S|$, ou seja, $0 < J < 6$, da configuração $4f^6$ (Figura 8). Com $J=0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J= 0, 2, 4, 6$. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são as mais intensas. Estas linhas têm importantes aplicações na indústria de dispositivos geradores de imagem de interface visual, em iluminação, telas de televisão em cores, telas de dispositivos móveis e para confecção de diodos (BIZETO et al., 2000).

Uma informação relevante contida na Tabela 3, consiste na avaliação das intensidades relativas entre as transições do dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e do dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (MORAES, 2013). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (595 nm) é

pouco afetada pelo ambiente do campo cristalino, assim pode ser considerada como um padrão para a medida das intensidades de outras bandas do espectro. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm) por sua vez é geralmente a mais intensa em sólidos, sendo hipersensível ao ambiente, sua intensidade varia quando se altera a simetria ao redor do íon, assim pode ser alterada em até 100 vezes devido a interações químicas ao redor do centro metálico.

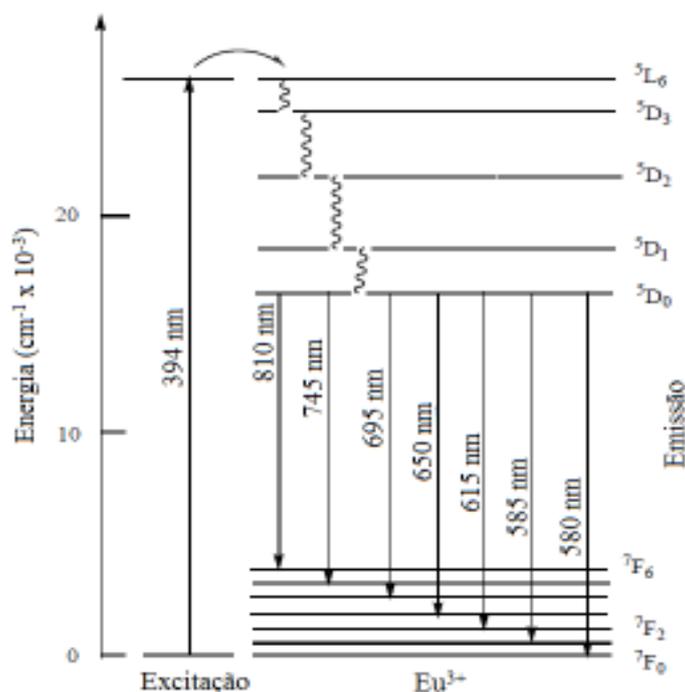


Figura 8. Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} (adaptado de OLIVEIRA, 2008).

Tabela 3. Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ luminescentes do íon Eu^{3+} (adaptado de MORAES, 2013).

J	Caráter do dipolo	Intervalo (nm)	Intensidade	Comentários
0	elétrico	577-581	Muito baixa	Ausente em alta simetria-proibida
1	magnético	585-600	Alta	Independente do ambiente químico
2	elétrico	610-625	Muito baixa para muito alta	Fortemente dependente do ambiente; hipersensitivo
3	elétrico	640-655	Muito baixa	Proibida
4	elétrico	680-710	Média para alta	Sensível ao ambiente

É possível estabelecer uma relação entre a intensidade das duas bandas na emissão do sistema e predizer o ambiente químico em que o íon Eu^{3+} está associado, bem como a simetria existente (REISFELD, 1975). A razão de intensidade destas duas transições pode ser usada como indicativo do sítio de simetria do Eu^{3+} . Geralmente, pode se expressar a razão como R/O ou R_{21} , devido às cores que representam, sendo, portanto a área da banda de emissão referente à transição vermelha (*Red* – 615 nm) dividida pela área da banda de emissão referente à transição laranja (*Orange* – 595 nm) (NASSAR et al, 2003).

Através do espectro de emissão do íon Eu^{3+} , pode-se inferir o tipo de simetria do sítio ocupado pelo íon, através do número de componentes de uma transição, conforme ilustrado pela Tabela 4. Algumas inferências sobre a cristalinidade da amostra também são possíveis, uma vez que bandas largas no espectro de emissão sugerem sítios não homogêneos, ocorrendo normalmente em sistemas amorfos (KAI, 2009).

Tabela 4. Desdobramento dos níveis de energia do Eu^{3+} em função da simetria (adaptado de KAI, 2009).

J	Cúbica (O_h, O, T_d, T_h, T)	Hexagonal ($D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$)	Tetragonal ($D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$)	Baixa Simetria ($2J+1$) ($D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$)
0	1	1	1	1
1	1	2	2	3
2	2	3	4	5
3	3	5	5	7
4	4	6	7	9
5	4	7	8	11
6	6	9	10	13

4.4 Íon Er^{3+}

O Érbio foi descoberto em 1842 por C. G. Mosander na Suécia. Quando o íon assume o estado trivalente Er^{3+} , apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Xe}]-4f^{11}$. O íon érbio vem despertando um grande interesse devido às transições 4f, com duas transições características: uma na região do verde, em torno de 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e outra em 1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), que corresponde à transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental. A transição ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) é a mais importante, ocorrendo em um dos comprimentos de onda padrão na área de telecomunicação, permitindo aplicações comerciais na dopagem de fibras ópticas (por estas possuírem as menores perdas em torno de 1530 nm), e em amplificadores de luz. O Er^{3+} é um fraco emissor na região do infravermelho próximo, sua fraca luminescência é atribuída ao fato de que ele apresenta níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas (WHAN e CROSBY, 1962).

A Figura 9 ilustra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , em que é utilizada a notação de Russel-Saunders $^{2S+1}\text{L}_J$ para os níveis de energia, a qual exprime o momento angular total (J) de spin (S) e orbital (L), já discutidos anteriormente.

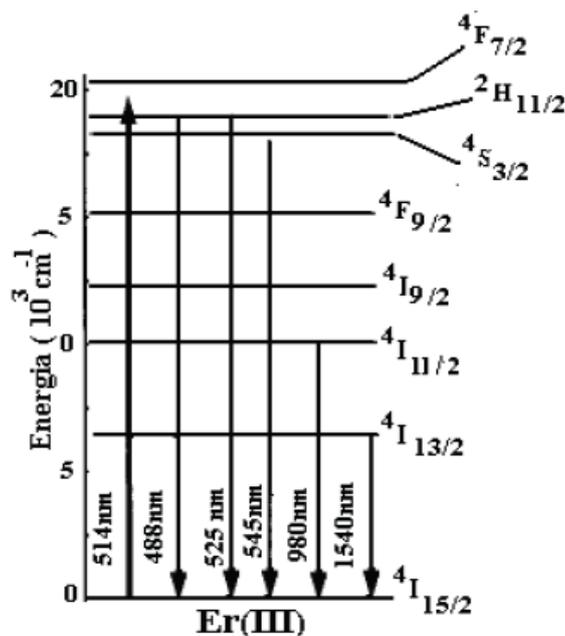


Figura 9. Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er (III).

Como ocorre com o európio, no íon livre de Er^{3+} , as transições 4f são proibidas por paridade, porém, no sólido a presença de átomos vizinhos perturbam os estados 4f. Assim, as transições do tipo dipolo-elétrico passam a serem permitidas, em virtude da mistura de estados e devido ao efeito Stark, a degenerescência dos níveis é então quebrada. À contribuição de dipolo-elétrico adiciona-se a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, que tem considerável força de dipolo-magnético, e esta praticamente não varia com a matriz. O tempo de vida de emissão espontânea da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, do íon Er^{3+} em um sólido pode ser de até 12 ms, dependendo da matriz em que o íon está localizado.

Dependendo da região do espectro a ser explorada pela telecomunicação pode-se optar pelo íon lantanídeo adequado. O Er^{3+} permite amplificação em 1530 nm, o Pr^{3+} é aplicado em 1300 nm ou ainda o Tm^{3+} para a região de 800 nm. Em 1995 o primeiro cabo totalmente óptico entrou em operação entre Europa e os Estados Unidos utilizando amplificadores à base de Er^{3+} . Lembrando que para aplicações em guias de onda ou fotônica o material deve ser completamente denso, sem formação de grandes cristais (diâmetro de no máximo 10 nm), homogêneo e transparente (GONÇALVES, 2001).

4.5 Tempo de Vida

Quando um íon se encontra no estado excitado, este pode relaxar para o estado fundamental via dois tipos de mecanismos: por decaimento radiativo e/ou decaimento não radiativo. O tempo de vida de um estado emissor é o tempo necessário para que a população do estado excitado diminua a $1/e$ (constante de decaimento exponencial - 36,79%) da população inicial quando esta retorna ao seu estado de origem. Este pode ser obtido por medidas experimentais, pela curva de decaimento da intensidade da emissão em função do tempo, depois de cessada a excitação. O tempo de vida médio (τ) pode ser calculado pela equação 7 (LAKOWICZ, 2006).

$$\tau = \int_{t_0}^{t_f} \frac{I(t)}{I_0} dt \quad (7)$$

Onde: τ é o tempo de vida médio, $I(t)$ é a intensidade PL no tempo t , I_0 é a intensidade inicial da emissão PL, t_f é o tempo em que a emissão PL demora a atingir zero.

Elétrons de íons de terras-raras em níveis de menor energia podem ser promovidos a níveis metaestáveis, com aplicação de luz laser nas regiões do ultravioleta, visível ou mesmo infravermelho (Figura 10). Em seguida, estes elétrons são estabilizados retornando a seu estado fundamental, com emissão de onda eletromagnética (fótons). O decaimento não radiativo ocorre através de transições vibracionais (fônons). Neste caso, a energia da transição é perdida na forma de quanta de energia vibracional, para a matriz do cristal ou outro tipo de ambiente. Antes do processo de desexcitação radiativa (ou não radiativa), pode ainda ocorrer a transferência de energia entre íons (BLASSE e GRABMAIER, 1994).

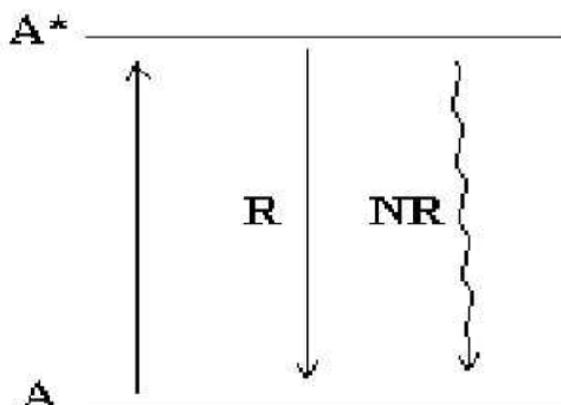


Figura 10. Esquema de decaimento radiativo (R) e não-radiativo (NR) do estado excitado (A^*) para o estado fundamental (A) (adaptado de MARTINS e ISOLANI, 2005).

O tempo de vida é dependente da quantidade de íons terra-rara ativo, do grau de agitação das moléculas e consequentemente da organização estrutural da rede. Um maior grau de agitação das moléculas, provocado por elevação da temperatura, tende a diminuir o tempo de vida, pois aumenta a frequência de colisões entre os sítios luminescentes e as moléculas supressoras. Assim, o tempo de vida pode relacionar-se com algumas propriedades dos materiais, como a densidade, o “band gap”, o índice de refração e até mesmo com o diâmetro médio das partículas formadas. À medida que se aumenta os valores de tais propriedades a tendência é que aconteça uma redução do tempo de

vida, isso provocado pela diminuição do caminho livre médio das partículas, acarretando em uma maior probabilidade de colisões, reduzindo a luminescência do material (NOVO e DIAS Jr., 2014).

O processo de transferência de energia pode ocorrer a partir da interação entre duas espécies iguais ou diferentes numa matriz e está vinculado às diferenças de energia, entre o nível fundamental e excitado. O decaimento envolve transições radiativas ou não radiativas em seu processo, e pode ser exemplificada de maneira geral a partir da interação entre os íons doadores (D) e aceptores (A), conforme Figura 11.

As transferências diretas de energia podem ser resumidas em quatro mecanismos de transferências: radiativa ressonante (ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador); não radiativa ressonante (ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador, sem emissão de fótons); não radiativa assistida por fônons (quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância, fônons locais podem fornecer ou absorver energia) e relaxação cruzada (quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, onde os dois íons assumem estado excitado intermediário) (AUZEL, 2004).

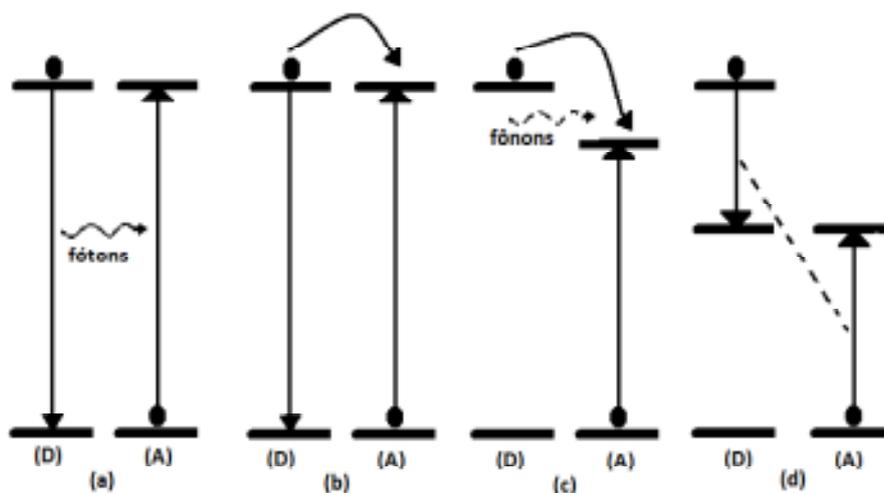


Figura 11. Diagrama de transferência de energia entre os íons do doador (D) e aceitador (A) para: a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada.

4.6 Espectroscopia de Transmissão nas Regiões do UV-Vis-NIR

A Figura 12 mostra uma representação de um filme depositado sobre um substrato. Onde, n_f é o índice de refração do filme, n_s o índice de refração do substrato, n_o o índice de refração do ar e d a espessura do filme.

Quando uma quantidade de energia incide (I_o) sobre o filme parte dessa energia é refletida (I_r), transmitida (I_t), enquanto outra é absorvida (I_a) pelo material, de acordo com a equação (8) (PADILHA, 2000).

$$I_o = I_t + I_a + I_r \quad \text{ou seja,} \quad T + A + R = 1 \quad (8)$$

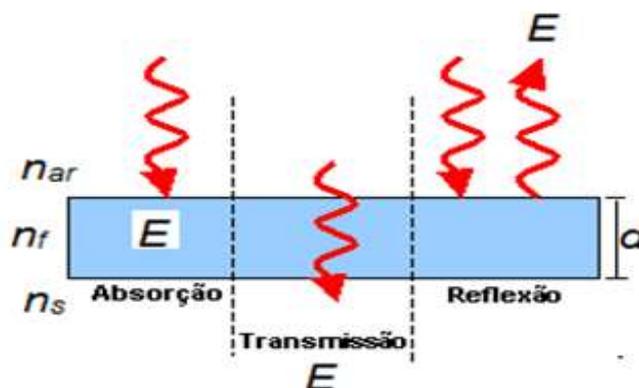


Figura 12. Esquema da incidência de energia num filme depositado sobre um substrato.

Efeitos de interferência da luz entre estas interfaces (ar-filme e filme-substrato) originam franjas no espectro de transmissão. As franjas são geradas quando um filme fino é atravessado por luz na faixa de energia entre o infravermelho próximo e ultravioleta. A intensidade de luz transmitida é dependente das múltiplas reflexões internas no filme. Estas reflexões podem estar em fase ou fora de fase, contribuindo para aumentar ou diminuir, a intensidade da transmissão, respectivamente.

Aplicando o método da envoltória nos espectros coletados, através do envelope entre os comprimentos de onda máximos e mínimos adjacentes, conforme ilustrado na Figura 13, pode-se estimar o índice de refração (n_f) e espessura (d) dos filmes. O espectro de transmissão utilizado para exemplificar o método da envoltória foi obtido a partir do filme com 60SZT-1%Eu³⁺ tratado termicamente a 700°C.

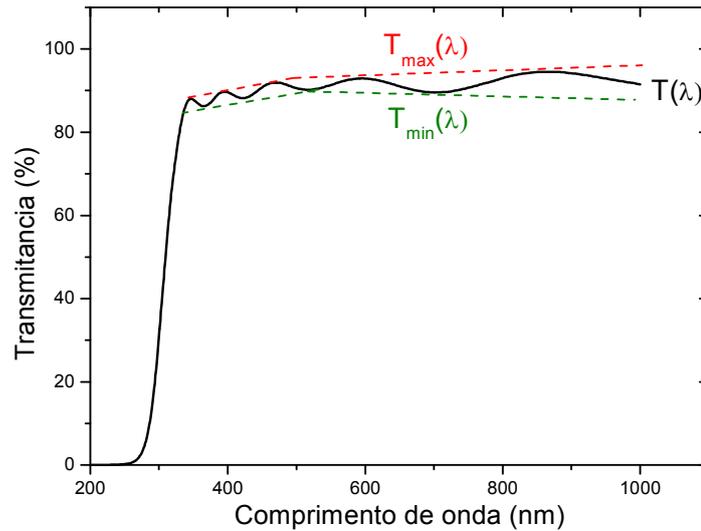


Figura 13. Esquema de espectro de transmissão com envoltórias delimitando as transmitâncias máximas e mínimas.

O índice de refração pode ser obtido de maneira indireta. A expressão deduzida por MANIFACIER e colaboradores (1976) e modificada por PENG e colaboradores (1994) utiliza os comprimentos de onda no método da envoltória e permite a obtenção do índice de refração para cada um dos máximos e mínimos do espectro, ou seja, o valor do índice de refração depende do comprimento de onda analisado. Para se obter o índice de refração (n_f) do filme tem-se a equação (9):

$$n_f = [N + (N^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}}]^{\frac{1}{2}} \quad \text{onde, } N = 0,5(1 + n_s^2) + 2n_s \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} \cdot T_{\min}} \quad (9)$$

A espessura (d) dos filmes finos pode ser calculada pela equação (10), pelo índice de refração do filme (n_f) e comprimentos de onda (λ) dos máximos e mínimos adjacentes.

$$d = \frac{(\lambda_1, \lambda_2)}{2[n_f(\lambda_1) \cdot \lambda_2 - n_f(\lambda_2) \cdot \lambda_1]} \quad (10)$$

O valor do “band gap” óptico também pode ser obtido indiretamente correlacionado à transmitância (T) com o coeficiente de absorção (α), onde A é aproximadamente a unidade na borda de absorção e d é a espessura dos filmes finos, conforme equação (11). A relação entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente ($h\nu$) para transições permitidas diretas e indiretas, respectivamente, pode ser escritas como equações (12) e (13), onde

A_1 e A_2 são duas constantes onde E_g^1 e E_g^2 as direções do “gap” óptico direto e indireto. Um “band gap” direto apresenta apenas emissão de luz (fóton), como forma de liberar energia, ao ter um elétron transferido de sua camada de condução para a banda de valência e um “band gap” indireto libera a energia absorvida na forma de luz e calor, emitindo também fônons.

O valor do expoente determina o tipo de transição eletrônica fazendo com que a absorção possa assumir valores de $\frac{1}{2}$ ou 2 para transições diretas ou indiretas, respectivamente (BEGUM e AHMED, 2008).

$$T = A \exp(-\alpha d) \quad (11)$$

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g^1)^{1/2} \quad (12)$$

$$\alpha h\nu = A_2 (h\nu - E_g^2)^2 \quad (13)$$

A partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, o valor de E_g é obtido por extrapolação das regiões onde um comportamento linear pode ser observado, onde se faz para $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (MAIA et al., 2004).

4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa

No caso dos pós o mais apropriado é coletar os espectros por refletância difusa, uma vez que as partículas podem apresentar tamanhos comparáveis ao comprimento de onda da radiação usada na sua análise (UV, Vis, NIR). Tal fato gera grande dificuldade para distinguir os diferentes fenômenos ligados ao espalhamento de luz: reflexão, refração e difração.

Quando se incide luz sobre uma amostra sólida utilizando um espectrofotômetro de refletância, pode ocorrer reflexão especular, ou seja, a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções (NOWAK et al., 2009), o acessório praying mantis é usado para análise desse tipo de radiação. A intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência não absorvedora branca, como o sulfato de bário, que é uma referência de reflexão total. A amostra na forma de pó, foi compactada no porta-amostra com pressão manual e em

seguida os espectros foram coletados, sendo a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência registrada em função do comprimento de onda.

Se a amostra é infinitamente fina, a reflexão difusa da amostra (R_∞) está relacionada a um processo de absorção (k) e a um processo de dispersão pelo coeficiente de espalhamento (s) através da equação (14) conhecida como equação de Schuster-Kubelka-Munk (S-K-M) ou Kubelka-Munk (K-M) (MORALES, 2007):

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (14)$$

Na prática, em vez de se usar a refletância absoluta se usa a refletância relativa, que é a razão entre a intensidade de luz refletida a partir da amostra e a intensidade da radiação refletida de um padrão ($R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$) obtida diretamente do espectrofotômetro (MIKHAILOV e VEREVKIN, 2004).

Assim pode-se determinar o “band gap”, conforme já descrito pela equação 12, na determinação do coeficiente de absorção α do “band gap” direto.

$$\alpha h\nu = A_1 (h\nu - E_g^1)^{1/2} \quad (15)$$

Quando o material se dispersa de maneira difusa, o coeficiente de extinção k se torna igual a 2α ($k = 2\alpha$). Neste caso considera-se o coeficiente de espalhamento (s) como uma constante em relação ao comprimento de onda, substituindo a função da equação (14) na equação (12) tem-se ($[F(R_\infty)h\nu]^2 = A_1 (h\nu - E_g^1)^{1/2}$), onde plotando $[F(R_\infty)h\nu]^2$ em função de $h\nu$, obtém-se por extrapolação no eixo x para $[F(R_\infty)h\nu]^2 = 0$, o “band gap” E_g da amostra na forma de pó (MORALES, 2007).

4.8 Guias de Onda

Os guias de onda, de maneira geral são estruturas físicas capazes de guiar ondas eletromagnéticas, que podem ser construídos a partir de materiais condutores ou dielétricos. Estes consistem num método de transportar luz (feixes luminosos) com menos perdas e maior potência do que as linhas convencionais de transmissão. Uma onda pode ser guiada pela diferença de

índices de refração (n) dos materiais. Quando uma onda se propaga em um meio com certo índice de refração (n_{filme}), cercado por outros meios de menor índice ($n_{\text{substrato}}$ e n_{ar}), a onda pode sofrer reflexões internas sucessivas e se confinar à região do primeiro meio, conforme Figura 14 (REZENDE, 2004).

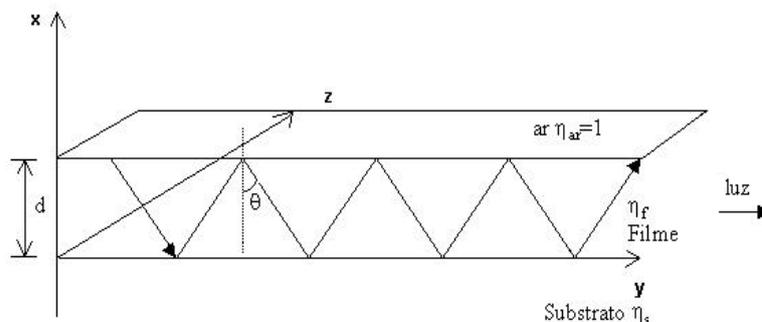


Figura 14. Representação esquemática de guia de onda planar.

Guias de onda podem ser utilizados como componentes de circuitos ópticos integrados, como meio de transmissão local e de longa distância em sistemas de comunicações ópticas. O desenvolvimento das telecomunicações causou a substituição gradual dos cabos metálicos de transmissão por cabos de fibra óptica a base de sílica, tornando-se assim, os mais conhecidos guias de onda desde então.

Existem muitos tipos de guias de onda, como ilustrado na Figura 15. Estes podem ser classificados segundo a forma de sua seção como retangulares, elípticos, fitas, cilíndricos, dielétricos (fibras ópticas), porém, podem-se destacar os guias de ondas planares, por suas potenciais aplicações em sensores ópticos, células fotovoltaicas, concentradores solares, filmes finos e amplificadores, com a gravação de canais (VALE, 2010). Os guias de onda planares também são conhecidos como guias de onda 2D, pois o guia planar estende-se infinitamente nas direções y e z (Figura 14), assume-se que a luz é confinada em x e guiada na direção y . A radiação eletromagnética é guiada se $n_f \geq n_s \geq n_{ar}$, onde a espessura d da zona de confinamento tem que ser superior a um valor mínimo.

O modo de variação do índice de refração geram dois tipos importantes de guias de onda 2-D: *guias com variação de índice em degrau*, o índice de refração varia abruptamente ao longo de x , e *guias com variação de índice gradual*, o índice varia continuamente ao longo de x (pelo menos no interior do

substrato em que é fabricado). Porém, é essencial confinar a luz propagada em y , lateralmente no eixo z (FIGUEIREDO, 1995).

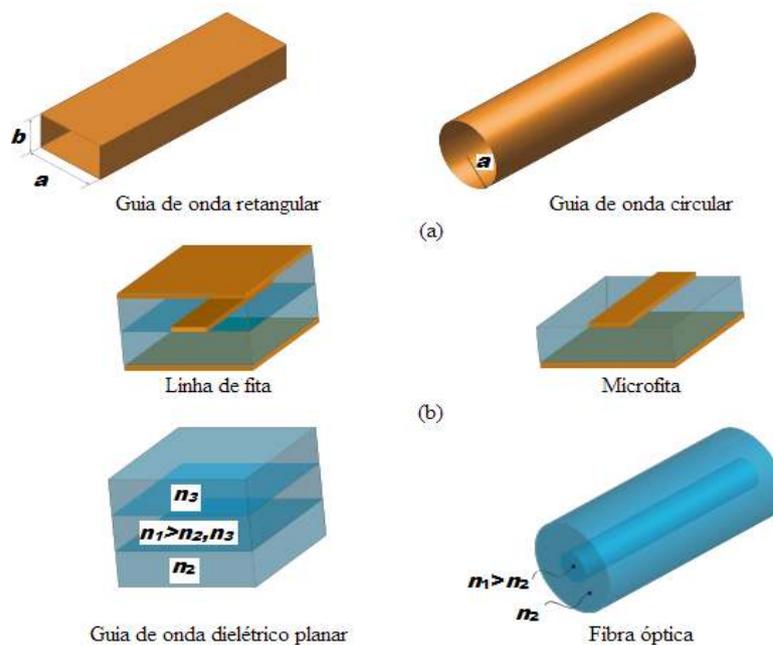


Figura 15. Representação esquemática de guias de onda (adaptado de FONTANA, 2014).

Na Figura 16a tem-se um exemplo de como seria um guia de onda em um filme fino, neste caso a luz pode ser propagada no próprio filme ou pode-se ter guias em canal (ou guias 3-D), que são guias de onda que confinam a radiação em ambas as direções x e y . O perfil transversal de índice de refração pode, igualmente, ser do tipo gradual, ou em degrau. Na Figura 16b, tem-se dois métodos utilizados para acoplar luz externa ao guia, no primeiro a luz proveniente de um laser incide sobre um prisma, após a luz ser guiada pelo filme, esta é conduzida ao segundo método, uma fibra óptica, a qual é acoplada.

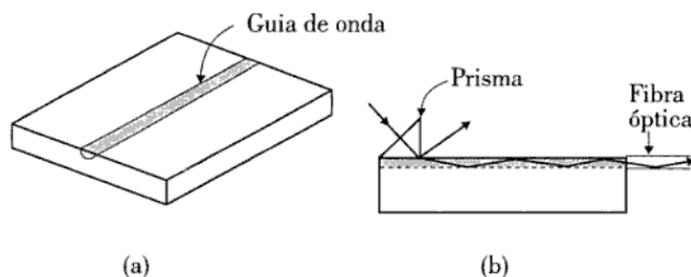


Figura 16. Modelo de um guia de onda em um filme fino (a) e ilustração de dois métodos para acoplar luz externa ao guia de onda (b) (REZENDE, 2004).

Os guias de onda de qualquer natureza, sejam ativos (geram ganhos ópticos) ou passivos (acoplam, dividem ou ramificam a onda, como a fibra óptica) podem sofrer perdas durante a propagação por espalhamento, absorção, radiação ou por acoplamento. Perdas por *espalhamento* são geradas por defeitos internos ou superficiais, ou por diferença de composição no guia; perdas por *absorção* ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação (dielétricos, sem contaminantes, deixam esta perda insignificante); perdas por *radiação* se dão por propagação na interface, originados ondas evanescentes e perdas por *acoplamento* de luz em um guia, onde o acoplamento depende do ângulo de incidência apropriado, e também da espessura e do índice de refração (IZUMI, 2012).

4.8.1 Modos de propagação no guia de onda dielétrico

A análise dos guias de onda é feita de acordo com a forma geométrica transversal do guia, conforme o sistema, pois as paredes do guia podem impor condições de contorno, sendo que cada configuração espacial de campo que satisfaz a condição chega a um número finito de soluções discretas, que permitem afirmar que a luz, ao percorrer um guia de onda em configurações de campo bem definida, tem modos guiados de propagação (PISSOLATO FILHO, 2014).

Devido à geometria retangular do guia de onda dielétrico, onde a largura do guia é muito maior que a altura, pode-se desprezar os efeitos de borda e a variação do campo no eixo do x , considera-se nestes guias a propagação de modos eletromagnéticos do tipo TE (transverso elétrico) e TM (transverso magnético) em relação a x (Figura 17), e uma parte da energia propagando como ondas evanescentes, fora do guia (MAIA, 2006).

- *Modo TE* (tipo H): ocorrem quando a única componente longitudinal é a do campo magnético, estando todo campo elétrico no plano transversal à propagação. Supondo propagação na direção “ z ”, teremos neste caso, $H_z \neq 0$ e $E_z = 0$.
- *Modos TM* (tipo E): neste caso tem-se $H_z = 0$ e $E_z \neq 0$.

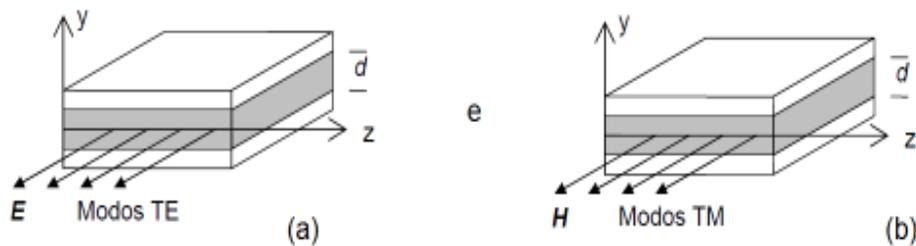


Figura 17. Direções dos campos E e H para os modos TE e TM de um guia planar (MAIA, 2006).

Considere-se uma onda monocromática, incidente num guia de onda planar, onde θ é o ângulo formado pelo vetor de onda e a normal às interfaces do guia planar. Os ângulos críticos (ângulos a partir dos quais só há reflexão das ondas, obtidos a partir da lei de Snell), nas duas interfaces (superior e inferior) são descritos pelas equações (15) e (16):

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_c/n_f) \quad (15) \quad \text{e} \quad \theta_s = \sin^{-1}(n_s/n_f) \quad (16)$$

Como $n_s \geq n_c$, tem-se $\theta_s \geq \theta_c$. Os valores destes dois ângulos críticos permitem definir três intervalos do ângulo de incidência nos quais a radiação no guia apresenta comportamentos distintos: $\theta_s \leq \theta \leq \pi/2$; $\theta_c \leq \theta \leq \theta_s$ e $\theta \leq \theta_c$. Na primeira condição angular, tem-se o modo guiado (Figura 18a), e nas demais condições (Figura 18b e c), o feixe incidente pode sofrer reflexão ou refração, perdendo potência óptica para o exterior, ao longo da propagação. Na situação em que $\theta_c \leq \theta \leq \theta_s$, o raio sofre refração apenas na interface núcleo-substrato e, por isso, tem a designação de modos de radiação do substrato (Figura 18b). Na situação em que $\theta \leq \theta_c$, o feixe óptico sofre refração em ambas as interfaces (núcleo-substrato e núcleo-superestrato) dando origem a um modo dos substratos superestrato (Figura 18c) (FIGUEIREDO, 1995).

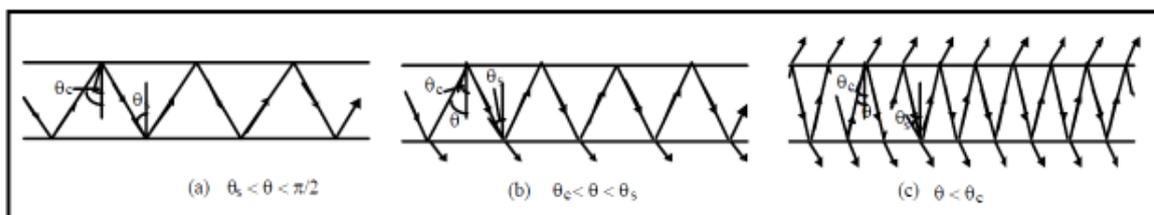


Figura 18. Condições para (a) Modos guiados. (b) Modos de radiação do substrato. (c) Modos de radiação do substrato e superestrato.

4.9 Preparação de Filmes Finos

Filmes finos têm sido utilizados há milênios, os egípcios foram os primeiros a obter folhas de ouro de espessuras muito finas ($> 0,3 \mu\text{m}$) em ornamentação e proteção contra corrosão. A partir da década de 80 esta tecnologia começou a ter maior importância científica, buscando a miniaturização de dispositivos de alta tecnologia como microeletrônica, telecomunicações, nos revestimentos ópticos, dentre outros.

Filmes finos são um meio (sólido ou um líquido), onde uma de suas dimensões é muito menor do que as outras duas. Geralmente os filmes são classificados em filmes espessos (espessura maior que $1,0 \mu\text{m}$) e finos (espessura igual ou menor que $1,0 \mu\text{m}$) (WAGENDRISTEL E WANG, 1994).

Através do conhecimento prático, FANDERLIK (1983) definiu que uma camada fina ou filme fino, como uma camada em que a diferença dos caminhos de raios de radiação visível não pode ultrapassar 5λ (sendo, λ =comprimento de onda da radiação), conforme equação (17). Onde, n_1 o índice de refração do filme e h a espessura do filme.

$$2 \cdot n_1 \cdot h = 5 \cdot \lambda \quad (17)$$

O que não discorda da primeira e mais geral definição se considerarmos um filme de sílica, onde $n_1 \sim 1,5$ e um comprimento de onda de $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$, assim conforme equação (18) tem-se a espessura crítica para uma camada de sílica:

$$h = \frac{5 \cdot \lambda}{2 \cdot n_1} = \frac{5 \cdot 0,6}{2 \cdot 1,5} = 1 \mu\text{m} \quad (18)$$

As vantagens na utilização de filmes finos são a possibilidade de tamanho reduzido, menor peso, fácil integração à tecnologia de circuitos eletrônicos, baixo custo, alta velocidade, possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico e principalmente capacidade de recobrir superfícies distintas de tamanhos variados.

Especificamente na aplicação em dispositivos ópticos e circuitos integrados, os filmes finos podem ser utilizados na comunicação entre dispositivos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos

dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante ou como barreira para a dopagem (TATSCH, 2000).

As propriedades de materiais na forma de filme tendem a diferir das propriedades do material na forma maciça (*bulk*), devido à relação superfície/volume, que no caso de filmes é consideravelmente maior. Isso aumenta o número de átomos com ligações incompletas, que se encontram na superfície, deixando-os mais reativos quimicamente ao meio externo. Além disso, as propriedades dos filmes dependem diretamente do processo de deposição, pois quando não estão com boa aderência ao substrato, devido a falhas estruturais, como contorno de grãos (problemas na nucleação e crescimento), agentes mecânicos como atrito, impactos, cisalhamento podem gerar falhas como trincas (TATSCH, 2000; OHRING, 2001).

Os processos de crescimento dos filmes por deposição, mais utilizados são:

- a) deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), os filmes são formados através de sucessivas reações químicas, das espécies escolhidas, que se depositam na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos tem-se epitaxia.
- b) deposição física a partir da fase vapor: neste processo, denominado PVD (Physical Vapor Deposition), as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (“Sputtering”), e na forma de vapor se deslocam até o substrato onde se condensam formando os filme finos. O ambiente do processo é mantido em baixa pressão. Esta técnica permite a obtenção de vários filmes simultaneamente sob as mesmas condições.
- c) deposição a partir de líquidos: neste processo a solução pode ser gotejada (“ink-jet”), centrifugada sobre o substrato (“spin coating”), o substrato pode ser imerso e retirado da solução com velocidade controlada (“dip coating”) ou ainda, pode ocorrer a nebulização da solução através da passagem forçada por um bico dispersor, empregando-se um gás de arraste ao aerosol, na direção do substrato (“spray coating”), conforme ilustrado pela Figura 19 (NEVES, 2001).

Os métodos de “spray coating” e “dip coating” permitem obter depósitos sobre substratos de grandes dimensões e geometrias variadas, com bom controle de espessura. Os métodos por “ink-jet” e “spin coating”, são mais adequados a substratos planares, de pequenas dimensões. A deposição em fase líquida é a técnica que tem sido mais utilizada pela rapidez e seu baixo custo, para recobrimento de grandes áreas, fácil controle estequiométrico, além de empregar equipamentos de simples manuseio e permitir a deposição à temperatura ambiente (LIU e WANG, 1995).

Em qualquer técnica utilizada o objetivo é sempre obter filmes homogêneos e livres de trincas com características uniformes. Para mencionar algumas dificuldades no processo, podem ocorrer desde limpeza inadequada dos substratos até contaminação do material, problemas de adesão, tensões por compressão ou expansão, formação de fissuras, estequiometria e espessura não uniformes, variação no tamanho de grãos e isso podem interferir nas propriedades dos filmes finos (TATSCK, 2000).

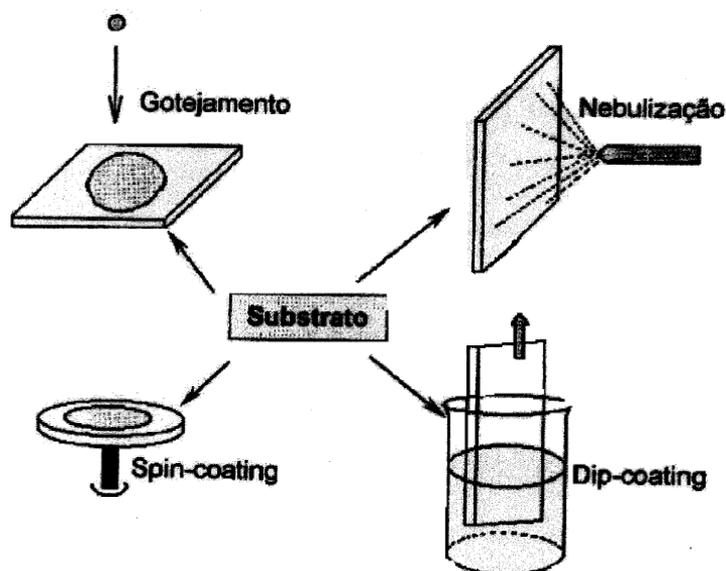


Figura 19. Esquema dos métodos de deposição de filmes finos por deposição a partir de líquidos.

No primeiro momento o crescimento depende da taxa de nucleação, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato, a primeira camada é extremamente importante por causa da adesão, do tamanho de grão e dos defeitos que são gerados

nesta. Nas demais camadas depositadas podem ocorrer nucleação secundária, com o aparecimento de novos grãos e de estruturas com defeitos.

A Figura 20 mostra três esquemas de como pode ocorrer a deposição dos filmes. No crescimento por ilhas do tipo 3-D (Volmer-Weber), ocorre a nucleação de pequenos aglomerados (“clusters”) diretamente na superfície do substrato e começa a crescer nas três dimensões. O crescimento e coalescência dos núcleos geram um filme contínuo, pois, os átomos que constituem o filme interagem mais fortemente entre si do que com o substrato (TAVARES, 2000).

O crescimento em camadas 2-D (Frank van der Merwe) ocorre quando o aumento de dimensão do menor núcleo acontece em duas dimensões, resultando na formação de camadas planares, tendo uma interação mais forte com o substrato e conseqüentemente mais fraca entre os átomos do filme. A união destes dois mecanismos dá origem a um terceiro tipo (Stranski-Krastanov), sendo que após a formação de uma ou duas monocamadas do tipo 2-D, o crescimento das camadas subsequentes começa a ser desfavorecido e a formação de ilhas torna-se preferencial, passando a ser do tipo 3-D. Ocorre frequentemente com filmes metálicos depositados sobre metais (VENABLES et al., 1984).

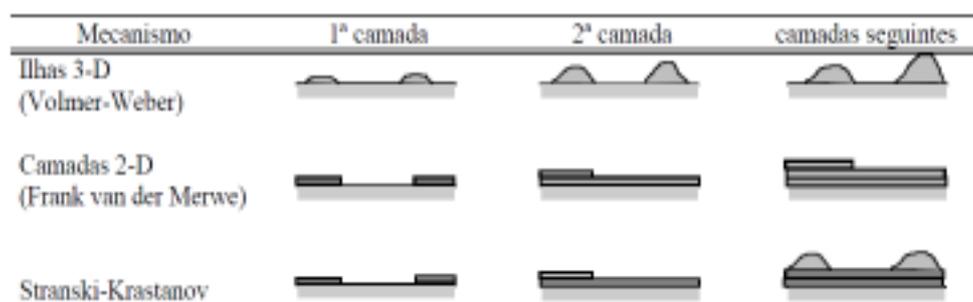


Figura 20. Mecanismos de nucleação e crescimento de um filme sobre um substrato (TAVARES, 2000).

O processo de crescimento continua e não deixa de ser menos importante que a nucleação, pois muitos processos de pós-nucleação podem influenciar a estrutura final do filme (Figura 21). Geralmente o crescimento sob um substrato monocristalino conduz, em certas condições, a um filme monocristalino, e o crescimento sobre um substrato amorfo, sem orientação

preferencial, levará geralmente a um filme policristalino ou amorfo (OHRING, 2001).

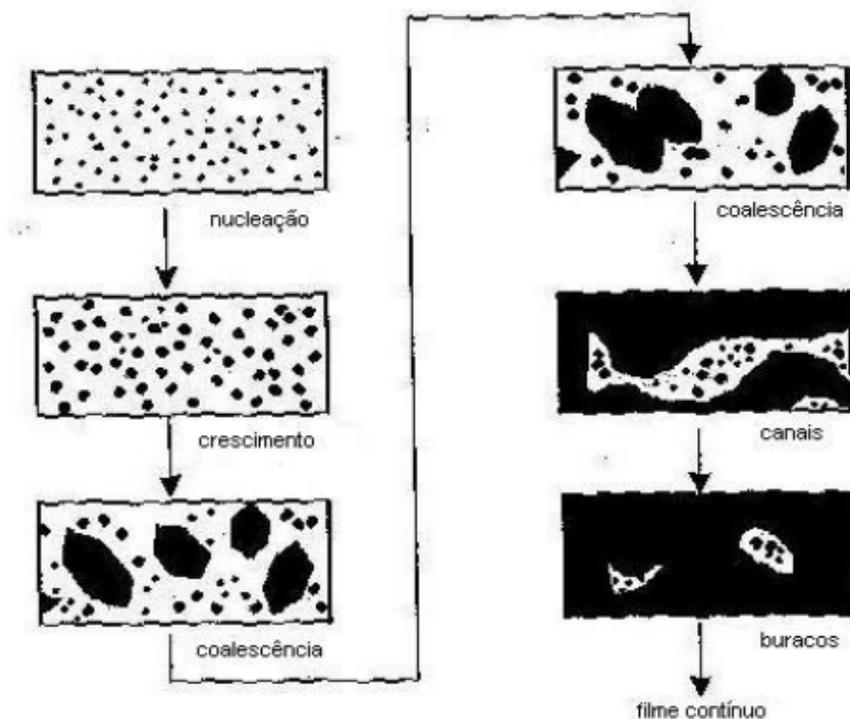


Figura 21. Esquema das várias fases do crescimento de um filme fino (adaptado de SIGAUD, 2005).

Os filmes finos amorfos diferem dos cristalinos pela estrutura, onde não ocorre um padrão para o ordenamento dos átomos. Quando apresentam transparência, alguns destes possuem índice de refração considerável, tornando-os indicados para transmissores e propagadores de ondas eletromagnéticas (luz visível, raios infravermelhos e ultravioletas).

4.10 Deposição por “spin coating”

As soluções preparadas pelo processo sol-gel e o método Pechini são usualmente depositadas por “spin coating”, “dip coating” ou “spray coating” (SUCIU, 2009), neste trabalho a primeira foi a técnica escolhida. Como comentado anteriormente a deposição em fase líquida é muito utilizada pela rapidez, baixo custo, recobrimento de grandes áreas e controle estequiométrico, além disso, a técnica de “spin coating” permite a obtenção de várias espessuras pelo controle da rotação. Entre as desvantagens da técnica

estão a dificuldade em recobrimento de superfícies complexas e a obtenção de camadas espessas.

A técnica de “spin coating” pode ser resumida em quatro etapas, a primeira consiste em depositar (Figura 22-1) gotas de uma solução no centro de um substrato. Este será submetido a um movimento de rotação com velocidade elevada, para espalhar o líquido radialmente por ação de força centrífuga e lançar o excesso de fluido para fora do substrato (Figura 22- 2). Em seguida a solução flui para as laterais e gotas escoam deixando o filme mais fino (Figura 22- 3), eliminando o excesso de solução por rotação. Quanto menor a quantidade de solução sobre o substrato, maior a resistência ao escoamento, porque a evaporação dos componentes voláteis aumenta a viscosidade do filme. Nesta etapa a espessura tende a se tornar uniforme e a tendência é que esta permaneça uniforme do decorrer das deposições, desde que a viscosidade varie ao longo do substrato (BRINKER e SCHERER, 1990).

A espessura final e outras propriedades dependem tanto da natureza da solução, viscosidade, percentual sólido, taxa de secagem, tensão superficial, quanto dos parâmetros de deposição. No processo de deposição parâmetros como velocidade, aceleração e tempo de rotação podem ser controlados de tal forma a se obter um filme fino homogêneo. A evaporação do solvente (Figura 22- 4) permite acelerar processos de hidrólise e condensação iniciados no contato da solução com a umidade do ar ambiente, isso promove a deposição de uma fina camada do material desejado sobre um substrato, formando assim o filme fino, conforme ilustra Figura 22 (NASSAR et al., 2003).

Para se depositar a solução no substrato podem-se utilizar dois métodos: estático ou dinâmico. O método estático consiste em depositar uma pequena quantidade (de uma a dez gotas) de fluido no centro do substrato. Dependendo da viscosidade do fluido e do tamanho do substrato varia-se a quantidade de solução, para assegurar a cobertura completa do substrato. No método dinâmico a solução é adicionada enquanto o substrato gira a baixa rotação (em média 500 rpm), e se espalha sobre o substrato de maneira a ocorrer menor perda do material do filme, pois não é necessário depositar grande quantidade de solução para cobrir todo substrato. Este método é vantajoso quando o fluido pode facilmente recobrir o substrato molhando toda

superfície, e eliminar vazios que poderiam se formar, uma vez que a velocidade é aumentada após a deposição (ASKELAND, 1994; HUANG e MacDIARNID, 1993).

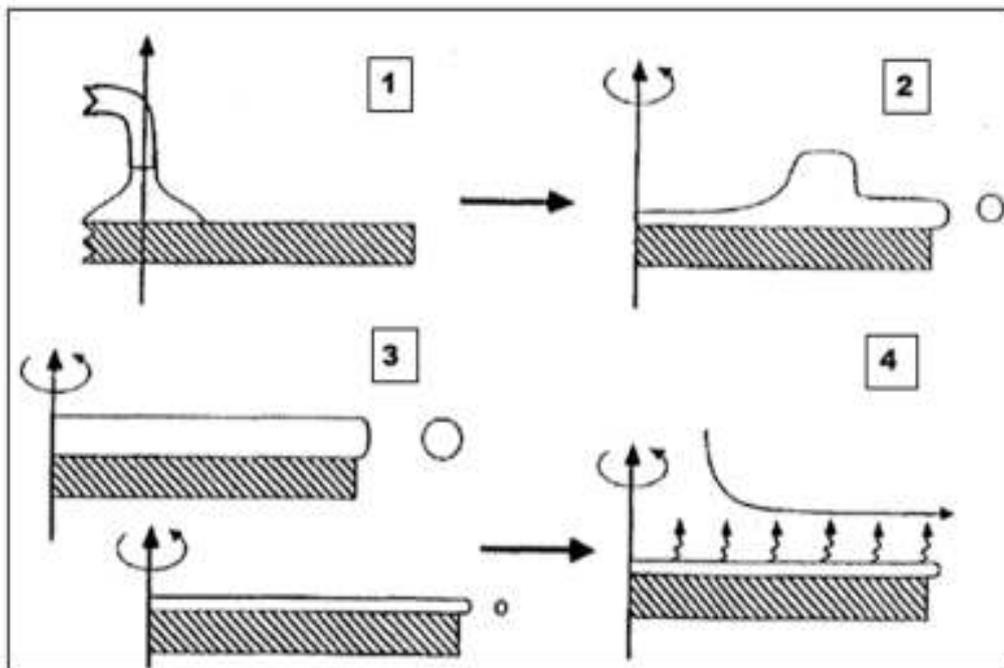


Figura 22. Etapas de deposição de filmes finos por “spin coating” 1) deposição; 2) remoção do excesso; 3) controle da espessura e 4) evaporação (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).

A combinação entre velocidade e o tempo de permanência da rotação é que definem a espessura de cada camada do filme. Um filme para ser aplicado como guia de onda deve ter espessura adequada, como a técnica de “spin-coating” normalmente possibilita camadas de até 200 nm, devem-se depositar várias camadas. Neste trabalho depositou-se 9 camadas, visando obtenção de espessura entre 800 nm a 1000 nm, após o tratamento térmico. Estes valores foram previamente estimados para obtenção de guias monomodos.

Velocidades maiores com tempos mais longos tendem a gerar filmes mais finos, e o contrário destas condições, geram filmes mais espessos. Para preparação dos filmes apresentados neste trabalho houve ainda o passo de secagem rápida, adicionado após a rotação em alta velocidade, entre cada uma das 9 camadas. A secagem acelera a evaporação do solvente da solução, sendo mais vantajoso para filmes espessos, por permitir aumentar a

estabilidade física do filme, uma vez que sem este passo, as trincas na superfície dos filmes eram frequentes.

4.11 Processo Sol-Gel

Dentre as metodologias mais conhecidas e utilizadas na preparação de filmes finos por solução, se destacam o processo sol-gel, com utilização de alcóxidos, que foi difundido pelo método de STÖBER (1968) e o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método PECHINI (1967), que utiliza agentes quelantes (como ácido cítrico). Destes, o processo sol-gel, com inúmeras variações, tem sido o mais utilizado na obtenção de filmes finos, pela facilidade e simplicidade na deposição de filmes e controle na composição. A Figura 23 ilustra como variações destes métodos permitem a preparação de sílica com tamanhos e morfologias controladas dependendo das condições reacionais empregadas (BOGUSH et al., 1988).

O processo sol-gel possibilita a obtenção direta de materiais nanoestruturados, de origem inorgânica ou híbrida e permite inclusive a formação de multicomponentes em diferentes configurações como, por exemplo, monolitos, camadas, fibras, nanopartículas e filmes, conforme Figura 24. Além disso, os materiais sintetizados podem apresentar elevada pureza e homogeneidade, grande área superficial e até mesmo porosidade controlada, dependendo da finalidade desse material.

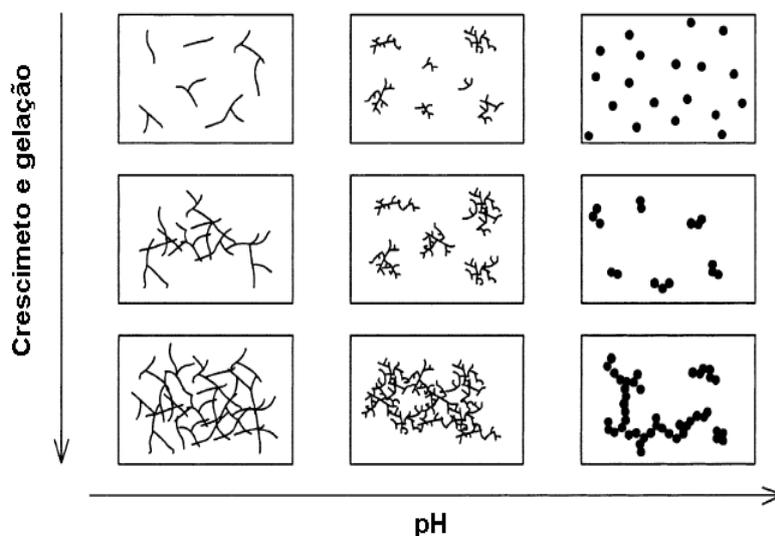


Figura 23. Efeito do pH sobre o crescimento e morfologia da sílica (adaptado de CUSHING et al., 2004).

O princípio do processo “sol-gel” consiste numa sucessão de reações de hidrólise e condensação, onde o sol, constituído de partículas de tamanho coloidal (1 a 1000 nm), que sofre uma transição de fase a um gel, com rede tridimensional, sendo o termo uma abreviação da expressão “solution-gelling”.

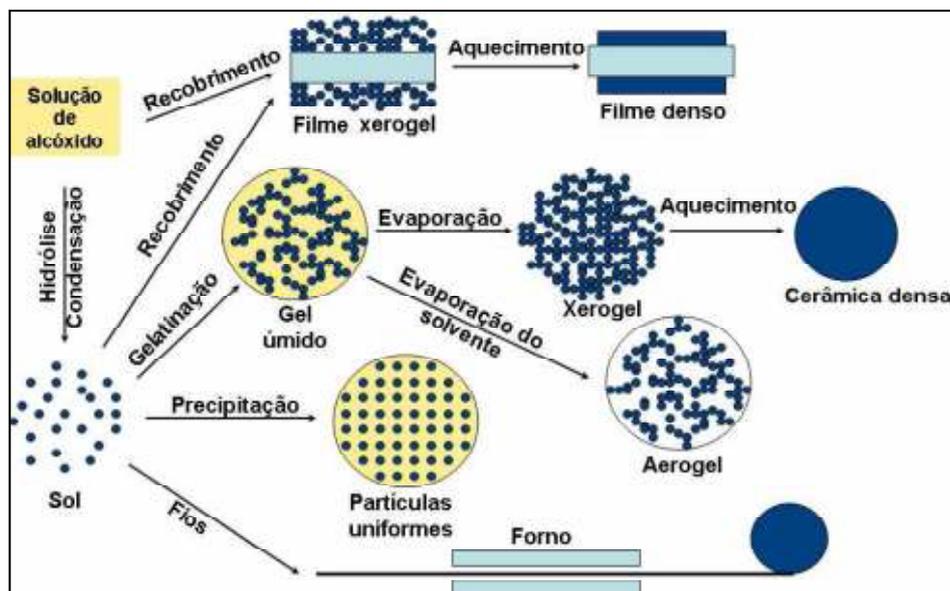


Figura 24. Esquema representativo de diferentes tratamentos pós-síntese e a obtenção de diferentes materiais (adaptado de BRINKER e SCHERER, 1990).

As reações de polimerização ocorrem (preferencialmente) à temperatura ambiente, por isso é conhecido como “soft chemistry” ou “química branda”, e como resultado dessas interações tem-se o aumento da viscosidade do produto reacional. As maiores vantagens da utilização desse método são: a possibilidade de síntese de materiais de alta pureza e composição homogênea a baixas temperaturas e pressões, o que leva a uma maior estabilidade da reação; e um controle maior não apenas da reação (as reações de hidrólise e condensação), mas também um controle da microestrutura e da morfologia do material final a ser obtido e suas propriedades (ATTIA, 2002; BRINKER e SCHERER, 1990; FERRARA, 2010).

O preparo de silicatos via método sol-gel pode ser realizada utilizando sais de metais alcalinos ou organoalcóxissilanos como precursores inorgânicos. As sínteses com sais metálicos se baseiam na hidrólise de silicatos de metais alcalinos solúveis e são controladas pelo pH do meio e pela

concentração de silício. Os precursores organoalcóxissilanos possuem fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde R é um radical orgânico. Os alcóxidos mais usados são o tetrametoxissilano (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS), o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS) e o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTS).

As sínteses com organoalcóxissilano usam álcool como agente dispersante para água e o organoalcóxissilano e um catalisador ácido ou básico, pois a hidrólise é mais rápida e completa na presença de catalisadores. Porém, em ambos os casos a reação acontece com ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício (Figura 25). A condensação (Si-O-Si) neste processo pode ocorrer por reação entre o organoalcóxissilano (-SiOR) e um silanol (-SiOH), com eliminação do álcool correspondente, ou ainda, por reação entre dois grupos silanóis, com eliminação de água.

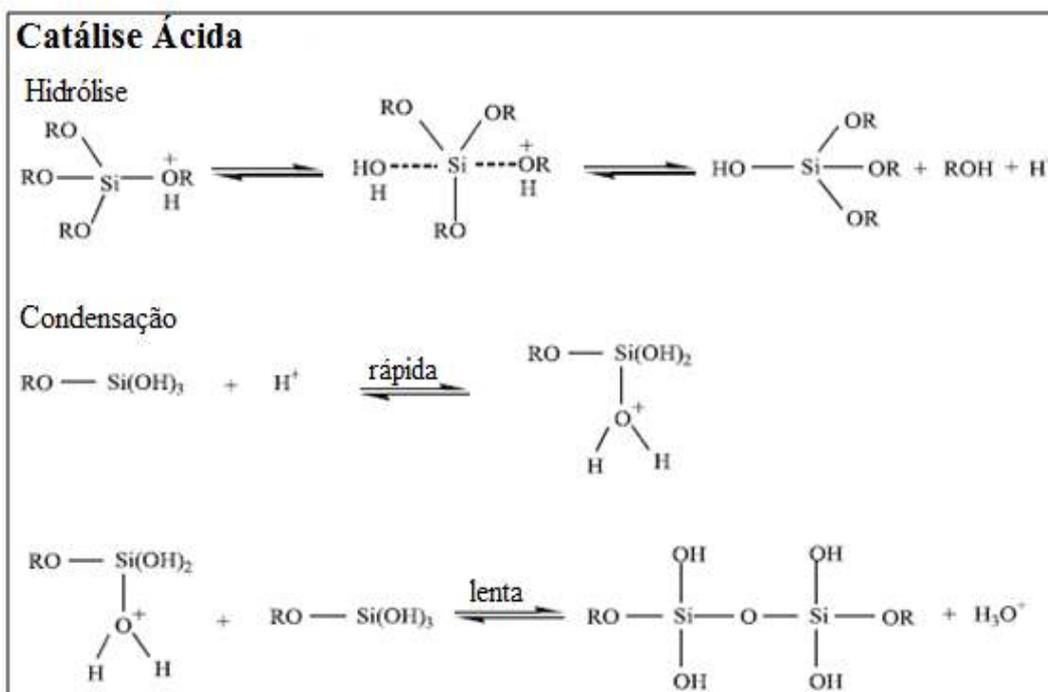


Figura 25. Esquema de catálises ácida, do processo sol-gel (adaptado de NASSAR, 2002).

Em condições ácidas, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de H_3O^+ . Inicialmente, um grupo alcóxido é protonado em uma etapa rápida de primeira ordem, diminuindo então a densidade eletrônica do silício e deixando-o mais eletrofílico e susceptível a um ataque nucleofílico (Figura 25). Este ataque é realizado pela água via mecanismo de substituição

nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$) (JOSÉ e PRADO, 2005), tornando o álcool um bom grupo abandonador (HENCH e WEST, 1990b). O estado de transição termina pela substituição da hidroxila acompanhada pela inversão do silício tetraédrico. As soluções catalisadas por ácidos fracos demoram mais tempo para atingirem a gelificação.

Em condições ácidas a velocidade de condensação é favorecida em relação à velocidade de hidrólise, pois aumentam a cinética das reações diretas, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo. O efeito dos catalisadores é melhor observado na faixa de pH de 2 a 10, fora deste intervalo os catalisadores tem menos influência sobre as reações de condensação (BRINKER e SCHERER, 1990).

Em condições básicas, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de OH^- (HENCH e WEST, 1990b). O mecanismo aceito também é de uma $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$, onde o OH^- substitui o RO^- com inversão do silício tetraédrico (Figura 26). O aumento da capacidade de retirar elétrons de substituintes como OH^- ou SiO^- ajudam a estabilizar a carga negativa no silício, causando um aumento na taxa de hidrólise. Nestas condições, a velocidade de hidrólise é favorecida em relação à condensação, levando à formação de cadeias ramificadas no início do processo (JOSÉ e PRADO, 2005).

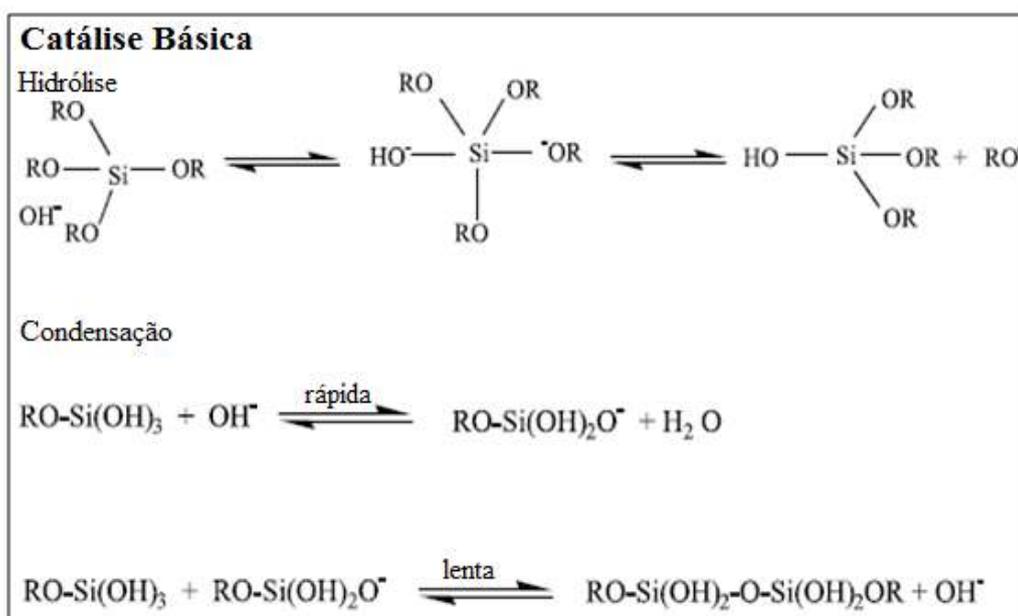


Figura 26. Esquema de catálises básica, do processo sol-gel (adaptado de NASSAR, 2002).

4.12 Método Pechini

O método dos precursores poliméricos baseia-se na redução da mobilidade de cátions dispersando-os homoganeamente numa matriz polimérica. Essa dispersão é promovida com auxílio de complexos de quelatos metálicos pela rede polimérica, onde a quantidade de agente quelante deve ser a mínima suficiente para promover a complexação dos cátions, levando a uma resina mais homogênea e uniforme em relação à distribuição dos íons metálicos. Esse fator ainda diminui as segregações de certos materiais durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas (KAKIHANA, 1996).

O método dos precursores poliméricos, mais conhecido pelo Método PECHINI (1967) apresenta uma série de vantagens na preparação da matriz de óxidos, a síntese pode ser realizada a baixas temperaturas, quando comparada com os métodos convencionais; o material orgânico que dá origem a matriz polimérica pode ser facilmente removido do sistema por meio de aquecimento; a composição dos materiais pode ser precisamente controlada; os materiais obtidos são altamente puros, uniformes, quimicamente ativos e em escala nanométrica; permite a síntese de materiais dielétricos puros que podem inclusive ser obtidos na forma de filmes finos (NEVES et al., 2004). Vale ressaltar também a vantagem econômica, o método é considerado de baixo custo, viável e reproduzível, o que torna a técnica atraente, além de poder ser modificada para adaptação das propriedades do material que se deseja obter e às condições reacionais (como por exemplo, a temperatura de calcinação da matriz).

O método dos precursores poliméricos baseia-se em reações de esterificação (Figura 27) de um ácido carboxílico (como o ácido cítrico - AC) na presença de um poliálcool (como o etilenoglicol - EG), possibilitando a formação de quelatos com cátions metálicos (em geral sais dissolvidos em solução).

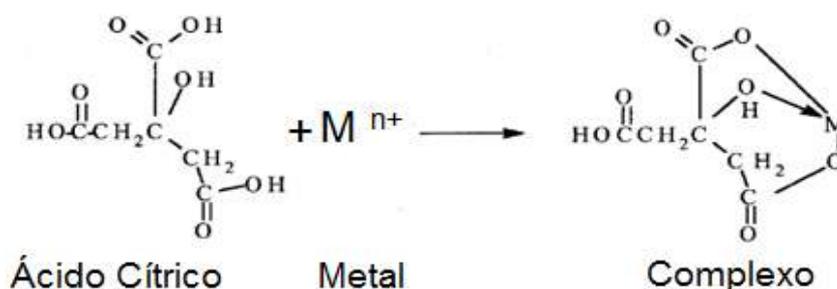


Figura 27. Reação de complexação do metal com ácido cítrico.

Estes quelatos reagem com o álcool formando éster orgânico e água como produtos. Um exemplo da reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diol é dada pela Figura 28:

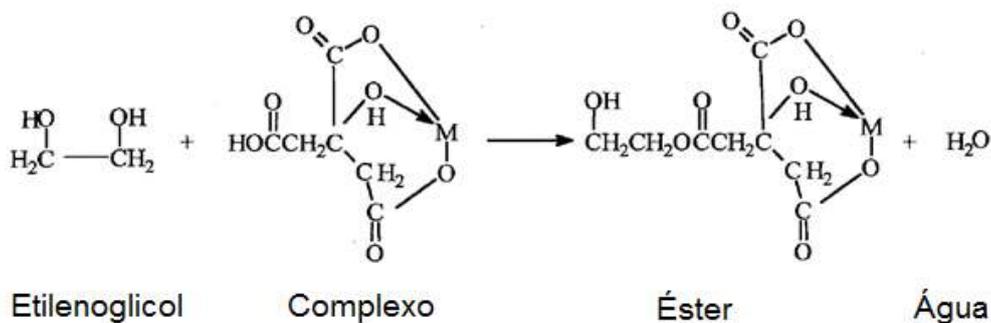


Figura 28. Reação de esterificação entre citrato e etilenoglicol.

Como pode ser observado o oligômero obtido contém dois grupos reativos em suas extremidades, uma hidroxila do álcool e uma carbonila do ácido carboxílico. Assim, este produto dimérico pode reagir com outras moléculas de álcool e ácido carboxílico, propagando a polimerização, formando uma estrutura polimérica tridimensional homogênea, no qual os íons metálicos são uniformemente dispersos na matriz orgânica.

A resina, produto dessa polimerização pode posteriormente ser depositada como um filme sobre um substrato, se aquecida a temperaturas acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina forma o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida constitui-se de um material semi-carbonizado, portanto preto/marrom, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. Após a completa remoção do material orgânico (~ 660°C), obtém-se a fase cerâmica desejada formando-se

assim uma mistura seletiva de óxidos, homogênea ao nível molecular e com controle estequiométrico (BARBOSA et al., 2005).

Neste trabalho utilizou-se uma metodologia mista sol-gel/Pechini, visando aproveitar características das duas metodologias para obtenção de materiais homogêneos, com propriedades uniformes. O ácido cítrico auxilia na dispersão dos íons metálicos (Zn^{2+} e Ti^{4+}) na cadeia polimérica e o pH reacional, controlando a hidrólise do tetraetilortossilicato e do isopropóxido de titânio (IV), dando origem a uma solução homogênea e límpida. O álcool atua como agente dispersante principalmente para o tetraetilortossilicato, precursor de sílica, já o etilenoglicol atua como agente polimerizador, finalizando as reações em cadeia.

5 Procedimento Experimental

5.1 Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (p.a.) e não foram submetidos a tratamento de purificação prévio. Na Tabela 5, estão listados os reagentes utilizados, bem como sua procedência e pureza.

Tabela 5. Listas dos reagentes utilizados, com procedência e pureza.

<i>Reagentes</i>	<i>Procedência</i>	<i>Pureza/ Concentração</i>
Ácido Cítrico	Sigma-Aldrich	99,5%
Álcool Etilico	Chemycalis	95,0%
Etilenoglicol	Merck	≥ 99,5%
Isopropóxido de Titânio (IV)	Fluka	≥ 97,0%
Tetraetilortossilicato	Merck	> 98,0%
Nitrato de Európio(III) pentahidratado	Aldrich	99,9%
Nitrato de Érbio (III) pentahidratado	Aldrich	99,9%
Nitrato de Zinco (II) hexahidratado	Vetec	98,0%

5.2 Etapas da Síntese

5.2.1 Definição das Proporções

Para preparação dos filmes foram necessárias algumas etapas muito importantes: síntese das soluções poliméricas, deposição destas nos substratos e posterior tratamento térmico. Porém, antes da síntese da solução foi necessário estabelecer e calcular a proporção de cada reagente nesta mistura de precursores.

As soluções poliméricas foram sintetizadas utilizando uma metodologia mista sol-gel/Pechini. Como na literatura não foi encontrada descrição de síntese sol-gel ou Pechini, envolvendo simultaneamente os precursores para a formação dos óxidos ternários ($\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2$) dopados, as proporções dos reagentes foram baseadas nos artigos encontrados com metodologia envolvendo apenas óxidos binários ($\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$).

Alguns trabalhos na literatura relataram a avaliação dos óxidos binários $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para aplicação em fotônica ou óptica integrada. ZAHARESCU e colaboradores (2004) sintetizaram filmes finos com a proporção molar de $70\%\text{SiO}_2\text{-}30\%\text{TiO}_2$, utilizando diferentes precursores de sílica, afim de avaliar a influência dos precursores nas propriedades ópticas e estruturais dos filmes, visando aplicação em circuitos fotônicos. Em outro trabalho, LIS e colaboradores (2006) avaliaram diferentes proporções entre estes óxidos binários para aplicação em óptica integrada e a melhor dispersão foi para a razão molar $67\%\text{SiO}_2\text{-}33\%\text{TiO}_2$.

Recentemente, BHAKTHA e colaboradores (2013) obtiveram filmes finos do sistema binário $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$, pelo processo sol-gel, utilizando três diferentes composições $(100-x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{ZnO}$, onde $x= 25, 30$ ou 35% . Para aplicação como guias de onda, a composição com $x=35\%$ ($65\%\text{SiO}_2\text{-}35\%\text{ZnO}$) apresentou potenciais propriedades ópticas.

Com base nas proporções dos óxidos binários utilizadas pelos autores citados acima, a primeira síntese contendo os três precursores foi estimada com a proporção molar de $50\%\text{SiO}_2\text{-}30\%\text{ZnO}\text{-}20\%\text{TiO}_2$. A partir desta, algumas

alterações foram realizadas e as demais proporções (40%SiO₂ até 80%SiO₂) foram escolhidas.

A proporção molar utilizada entre o ácido cítrico (AC) que atua como o agente quelante e o etilenoglicol (EG) agente polimerizante foi de 3:2, esta relação molar foi proposta pelo próprio PECHINI (1967) para as reações de poliesterificação entre os citratos metálicos e o etilenoglicol.

A proporção molar entre o ácido cítrico (AC) e os cátions metálicos (ME) foi de 3:1, pois, segundo alguns autores esta razão molar permite a formação e a estabilidade do citrato metálico (NEVES et al., 2004 e CARREÑO et al., 2002).

Assim, a razão molar inicial da solução foi respectivamente, AC:EG:TEOS:ME, 3:2:1:1. O esquema da rota sintética utilizada, bem como as amostras originadas a partir da solução preparada, está disposto na Figura 29. Vale ressaltar que todo procedimento reacional foi realizado com agitação magnética, sob refluxo.

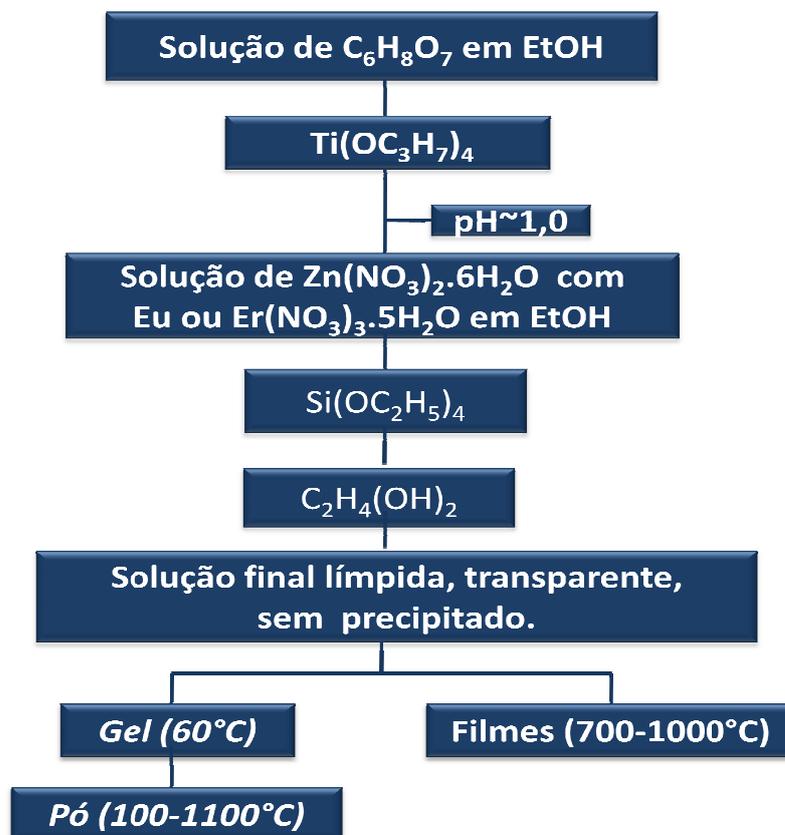


Figura 29. Esquema da rota sintética utilizada e amostras originadas a partir da solução preparada.

5.2.2 Preparação das Soluções Dopadas com Európio (Eu^{3+})

Foram preparadas soluções com diferentes proporções dos óxidos, conforme apresentado na Tabela 6, sendo que todas as soluções foram dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} . Estas soluções deram origem respectivamente aos géis, pós e algumas a filmes de mesmas proporções.

Tabela 6. Proporções das soluções preparadas dopadas com 1% em mol de Eu^{3+} .

SiO_2 (%)	ZnO (%)	TiO_2 (%)
40	30	30
50	25	25
60	20	20
70	15	15
80	10	10

5.2.3 Preparação das Soluções Dopadas com Érbio (Er^{3+})

A partir de resultados preliminares obtidos das soluções dopadas com 1% em mol de íons Eu^{3+} , foi escolhida a proporção contendo 60% SiO_2 -20% ZnO -20% TiO_2 para se realizar a variação na dopagem com Érbio (Er^{3+}). Foram preparadas 6 soluções com a mesma rota de síntese das soluções dopadas com európio, variando apenas a taxa de dopagem com respectivamente, 0,2%; 0,4%; 0,7%; 1,0%; 1,5% e 2,0% em mol de íons Er^{3+} . A solução contendo 60% SiO_2 -20% ZnO -20% TiO_2 dopada com 0,2% em mol de íons Er^{3+} foi escolhida para preparação dos filmes finos em decorrência da melhor resposta fotoluminescente.

5.2.4 Obtenção dos Géis

Os géis foram obtidos das soluções após estas serem submetidas a aquecimento de 60°C em estufa durante 5 dias, o que corresponde a

aproximadamente 120 horas de aquecimento, com diminuição do volume final da solução pela eliminação do solvente (etanol).

5.2.5 Obtenção dos Pós

A obtenção dos pós ocorreu a partir do tratamento térmico dos géis, utilizando rampa de aquecimento para cada temperatura, partindo de 100°C até 1100°C, conforme apresentado na Figura 30, para todas as proporções de sílica.

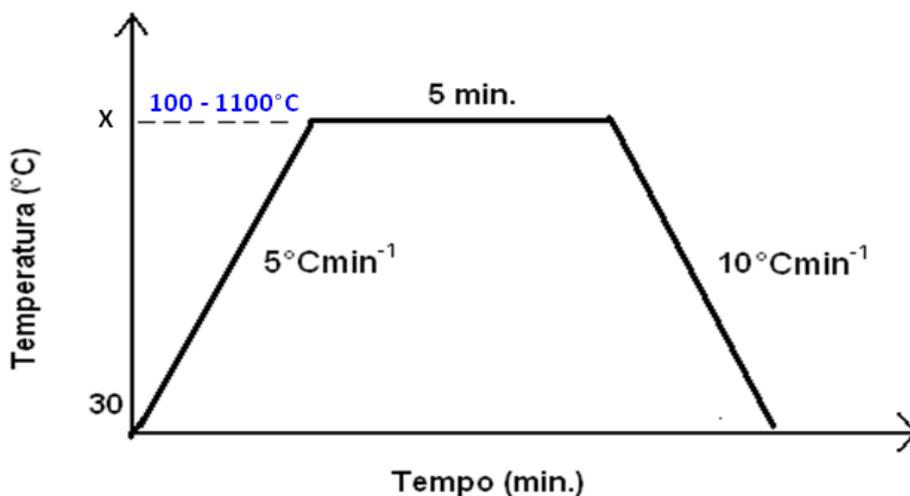


Figura 30. Esquema da rampa de aquecimento de todos os pós.

5.2.6 Preparação dos Substratos

As lâminas de sílica pura foram cortadas com serra circular, com tamanho médio de 1,5cm de largura x 3,0cm de comprimento, estes pedaços depois de rigoroso processo de limpeza foram utilizados como substratos, na deposição das soluções previamente preparadas.

A limpeza foi realizada com a lavagem individual dos substratos, utilizando detergente e água, sendo enxaguados em água deionizada, e em seguida transferidos para um béquer contendo uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico concentrado, na proporção de 1: 3, respectivamente. Os substratos permaneceram nesta solução por 10 minutos, e novamente foram enxaguados em água deionizada, e em seguida guardados em acetona ou álcool até o momento da deposição.

5.2.7 Obtenção dos Filmes

Os filmes finos foram preparados em equipamento SCS - Specialty Coating Systems, Spincoat G3P-8. Após a definição da solução, partiu-se para a definição dos parâmetros de deposição do filme tais como: tipo substrato, velocidade de rotação, tempo de rotação, quantidade de deposições, temperatura de secagem utilizada após a deposição de cada camada e tratamento térmico. Foram realizados testes preliminares, com rotação variando de 1000 a 5000 rpm e tempo rotacional de 5 a 60 segundos, até chegar a uma otimização destas condições, os filmes apresentados foram preparados com rotação de 2500 rpm a 20 segundos.

Uma vez consolidado esses parâmetros os filmes foram depositados com diferentes camadas (1 a 9 recobrimentos), sendo necessário 9 recobrimentos para cada filme, afim de se atingir a espessura estimada entre 800 a 1000 nm; temperaturas de secagem variando da temperatura ambiente, sendo necessário chapa (100°C) e mufla (500°C), para secagem entre a deposição de cada camada; finalizando com tratamento térmico entre 700°C a 1000°C. Os filmes foram caracterizados quanto à sua espessura, morfologia, rugosidade e transmitância.

Assim, partindo de um sol contendo 60%SiO₂-20%ZnO-20%TiO₂, com rotação de 2500 rpm por 20s, foram depositadas 9 camadas, utilizando substrato de sílica, por "spin coating". A técnica empregada consiste na aplicação de uma camada de sol por vez, sendo o substrato com filme levado a forno previamente aquecido a 500°C/15min no intervalo de cada camada. A cada deposição de 3 camadas os filmes eram aquecidos da temperatura ambiente até 500°C, com taxa de aquecimento de 1°Cmin⁻¹ até 500°C, visando densificação das mesmas. O procedimento foi repetido por 3 vezes em cada filme, totalizando as 9 camadas, conforme esquema apresentado na Figura 31.

Após a deposição das camadas, os filmes foram submetidos a tratamento térmico, sendo aquecidos inicialmente até 500°C com taxa de 5°Cmin⁻¹. Na sequência a temperatura foi elevada entre 700°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 2°Cmin⁻¹ com permanência de 1h, para densificação e

eliminação de matéria orgânica, assim foram obtidos filmes transparentes e sem trincas.

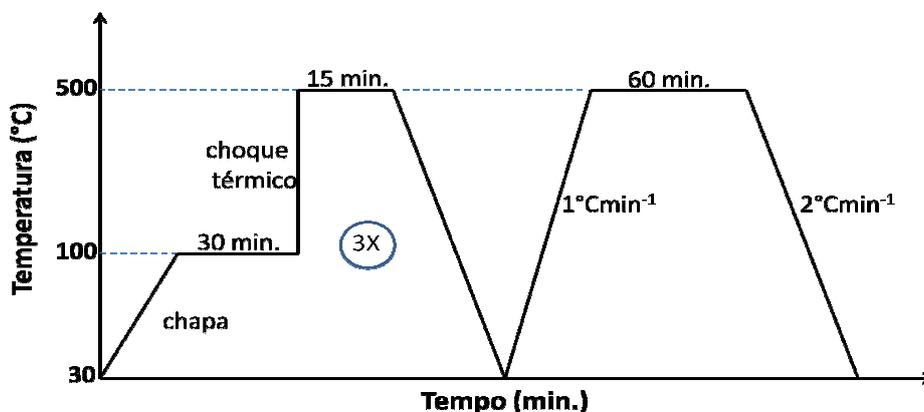


Figura 31. Esquema de recozimento dos filmes finos, o procedimento foi repetido por três vezes para obtenção dos filmes, antes da densificação por 1 hora.

5.2.8 Nomenclatura das Amostras

As amostras receberam um código de identificação para evitar sucessivas repetições de indicação da composição, conforme indicado na Tabela 7. Por exemplo, para a amostra nomeada por 60SZT-F, indica que a seguinte amostra contém 60%SiO₂-20%ZnO-20%TiO₂, e se encontra na forma de filme. A abreviação indica o valor da proporção de sílica (pois as proporções de zinco e titânio que são equivalentes, completando 100%), seguida das iniciais referentes aos óxidos e da forma da amostra.

Tabela 7. Composição e código da nomenclatura das amostras.

Composição	Código	Dopagem	Amostras/Estado
40%SiO ₂ -30%ZnO-30%TiO ₂	40SZT	1% Eu ³⁺	gel (G), pó (P)
50%SiO ₂ -25%ZnO-25%TiO ₂	50SZT	1% Eu ³⁺	gel (G), pó (P)
60%SiO ₂ -20%ZnO-20%TiO ₂	60SZT	1% Eu ³⁺	solução (S), gel (G), pó (P) e filme (F)
70%SiO ₂ -15%ZnO-15%TiO ₂	70SZT	1% Eu ³⁺	gel (G), pó (P)
80%SiO ₂ -10%ZnO-10%TiO ₂	80SZT	1% Eu ³⁺	gel (G), pó (P)
60%SiO ₂ -20%ZnO-20%TiO ₂	60SZT	0,2 a 2,0% Er ³⁺	gel (G), pó (P) e filme (F)

5.3 Técnicas de Caracterização

5.3.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de DRX fornece informações sobre a cristalinidade dos sólidos obtidos, possibilitando a caracterização das fases cristalinas presentes no sistema, tanto nos pós, quanto nos filmes, permitindo inclusive estimar o tamanho médio das nanopartículas na matriz de sílica. Os difratogramas foram coletados em equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), varredura de 10 a 80 graus (2θ), utilizando uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e um incremento de $0,02^\circ$, com 40 kV e 30 mA.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando o pico mais intenso e a equação de Scherrer (19), que relaciona a largura à meia altura do pico de maior intensidade ($35,2^\circ$) referente ao plano (311) da fase cristalina de ZnTiO₃ e a largura do feixe difratado com as dimensões dos nanocristais (CULLITY, 1978).

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad \text{onde,} \quad B = (B_{amostra}^2 - B_{padr\tilde{a}o}^2)^{1/2} \quad (19)$$

t= diâmetro médio dos domínios cristalinos;

0,9= fator de correção que leva em conta a forma esférica das partículas;

$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$;

θ_B = ângulo de Bragg (2θ);

B= valor da largura à meia altura do pico da amostra;

$B_{padr\tilde{a}o}$ = valor da largura à meia altura do pico do padrão de silício ($2\theta = 28,4327^\circ$).

5.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho FT-IR ("Fourier Transform - Infra-Red") fornece informações relevantes acerca da estrutura química dos materiais, com as posições e intensidades relativas das bandas associadas aos modos vibracionais dos materiais obtidos, em função das diferentes condições sintéticas empregadas, desde os sóis/resinas até o

produto final. O equipamento utilizado foi fabricado pela PerkinElmer modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR Spectrometer. Os espectros foram coletados na faixa entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram dispersas em KBr e depois prensadas para obter pastilhas transparentes.

5.3.3 Análise Térmica

As propriedades térmicas foram analisadas por Termogravimetria (TG), e por Análise Térmica Diferencial (DTA). A análise termogravimétrica é uma técnica que permite avaliar a mudança da massa de uma substância em função da temperatura. As curvas de análises foram medidas em equipamento Shimadzu modelo DTG-60H, utilizando cadinho de alumina com atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , sob fluxo contínuo de ar sintético de $50 \text{ mL}/\text{min}$, sendo a referência um cadinho de alumina vazio, idêntico ao da amostra.

5.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação fotoluminescentes dos materiais obtidos (géis, pós e filmes) foram realizados em um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon modelo Fluorolog-3 (FL3-221), com excitação de 800 e 980 nm de lasers de diodo e lâmpada de Xe com 450 W de 250 a 600 nm. A detecção foi realizada de 250 a 850 nm com fotomultiplicadora e de 800 a 1700 nm com fotodetector InGaAs. O sistema possui monocromadores duplos que aumentam a resolução dos espectros.

A aquisição dos espectros das amostras (pós e filmes) contendo íons európio ocorreu sob excitação em 394 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), fendas de emissão e excitação com 1 nm, incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,5 s. A aquisição dos espectros dos pós contendo íons érbio se deu com excitação em 980 nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), fendas de emissão e excitação com 5 nm, incremento de 1 nm e tempo de integração de 0,1 s, com ângulo de saída de 60° . Esta condição também foi aplicada nos filmes contendo íons de érbio, porém, não foi possível a aquisição dos espectros. Assim, os filmes dopados com érbio, foram

obtidos com excitação em 378 nm, usando fendas de emissão e excitação com 5 nm, incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,5 s.

A técnica permite avaliar as variações de energia, bem como determinar mecanismos envolvidos nas transições eletrônicas e as mudanças estruturais induzidas nestes materiais pelas diferentes estequiometrias e temperaturas de tratamentos térmicos. Foram registrados espectros de emissão. Nos espectros de emissão, o comprimento de onda da excitação é fixado em um determinado valor e tem-se a detecção da intensidade de luz emitida em diferentes comprimentos de onda. Informações adicionais sobre a técnica estão descritas nos apêndices.

5.3.5 Tempo de Vida

Os tempos de vida do estado excitado 5D_0 do Eu^{3+} foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro HORIBA JOBIN YVON modelo SPEX-Fluorolog2 450W com uma lâmpada pulsada de Xenônio. Foi usado para excitação comprimento de onda de 394 nm e a emissão foi observada em 612 nm com fendas de 5 nm (emissão e excitação). Equipamento instalado no IQ/UNESP de Araraquara.

5.3.6 Espectroscopia de Transmissão nas Regiões do UV-Vis-NIR

Espectros de transmissão e absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho (UV-Vis-NIR) foram medidos a fim de se determinar as diferentes propriedades ópticas dos filmes como porcentagem de transmissão, comprimento de onda de corte e energia de “band gap” óptico. O espectrofotômetro utilizado foi da marca PerkinElmer modelo Lambda 45 – UV/VIS Spectrometer, com fenda fixa para resolução de 2,0 nm.

5.3.7 Espectroscopia de Refletância Difusa

Os espectros de refletância difusa foram coletados na faixa espectral de 250 nm a 1800 nm empregando um espectrômetro da marca PerkinElmer modelo Spectrometer Lambda 1050 UV/Vis/NIR usando o acessório Praying

Mantis. As fontes são lâmpada halógena (175-320 nm) e filamento de tungstênio (320-3300nm) e os detectores podem ser a fotomultiplicadora (175-860 nm), InGaAs (860-1800 nm) e PbS (1800-3300 nm) de acordo com a região espectral.

5.3.8 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas a fim de se estudar a estrutura a curta distância, para ajudar na identificação de materiais amorfos ou cristalinos. Os espectros foram coletados de 200 a 2000 cm^{-1} , utilizando excitação com laser de He-Ne em 632,8 nm, equipamento modelo Horiba Jobyn modelo HR800, instalado no IQ/UNESP de Araraquara em colaboração com Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro. Informações adicionais sobre a técnica são descritas nos apêndices.

5.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliação de espessura e superfície dos filmes obtidos sob diferentes condições. Avaliou-se também a microestrutura final dos filmes finos, utilizando microscópio JEOL modelo JSM-6610 e feixe acelerado com 10 kV.

5.3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão permitem o conhecimento detalhado da morfologia dos materiais, permitindo inclusive uma estimativa do seu tamanho médio. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foram obtidas utilizando um microscópio JEOL, modelo JEM-2100, operando a 200 keV. O programa utilizado para a aquisição de distâncias planares foi o Gatan Digital Micrografia. Os pós foram dispersos em água por sonicação. A suspensão formada foi gotejada sobre telas de cobre com 200 mesh cobertas com filme de formvar e deixado secar a temperatura ambiente. Os histogramas de polidispersão para o

cálculo do diâmetro modal foram construídos através da medida dos diâmetros das nanopartículas a partir das fotografias, utilizando o programa Image Tool.

5.3.11 Determinação de Área Superficial Específica e Volume de Poros

As medidas de área superficial específica e volume de poros dos pós foram obtidos em um equipamento da Micromeritics Instrument Corporation, modelo ASAP 2010, através da adsorção-dessorção de nitrogênio como adsorvato. Utilizou-se entre 0,2 e 0,3 g das amostras pré-tratadas a 150°C sob vácuo, em um período de 10 h. O cálculo de área superficial foi determinado através do modelo de BET, assim como o volume de poros.

5.3.12 Espectroscopia m-Line

A técnica de espectroscopia m-Line ou técnica de acoplamento de prisma (*prism coupling*) possibilita a determinação de parâmetros ópticos do filme como índice de refração, a espessura e o número de modos de propagação em um filme fino, desde que um sinal óptico seja nele guiado. Estes parâmetros são obtidos através da medição dos ângulos de acoplamento por um prisma óptico, de um sinal óptico com o filme. Utilizou-se equipamento Metricon modelo 2010, instalado no IQ/UNESP de Araraquara em colaboração com Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, com dois comprimentos de onda 632,8 nm (He-Ne) e 1550 nm (laser de diodo <10mW). Informações adicionais sobre a técnica são descritas nos apêndices.

6 Resultados e Discussão

6.1 Materiais Dopados com Európio (Eu³⁺)

6.1.1 Soluções e Géis

Inicialmente foram coletados espectros de excitação e emissão fotoluminescente da solução contendo 60SZT-S dopada com 1% em mol de Eu³⁺, visando determinar o comprimento de onda de excitação adequado para as demais amostras (géis, pós e filmes). A Figura 32 ilustra os espectros de

excitação para radiação com comprimentos de onda em 440 nm (excitação da matriz), 592 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e 616 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), onde o pico de maior intensidade ocorreu em 394 nm. A banda larga compreendida entre 350 nm e 420 nm é referente à matriz rica em sílica.

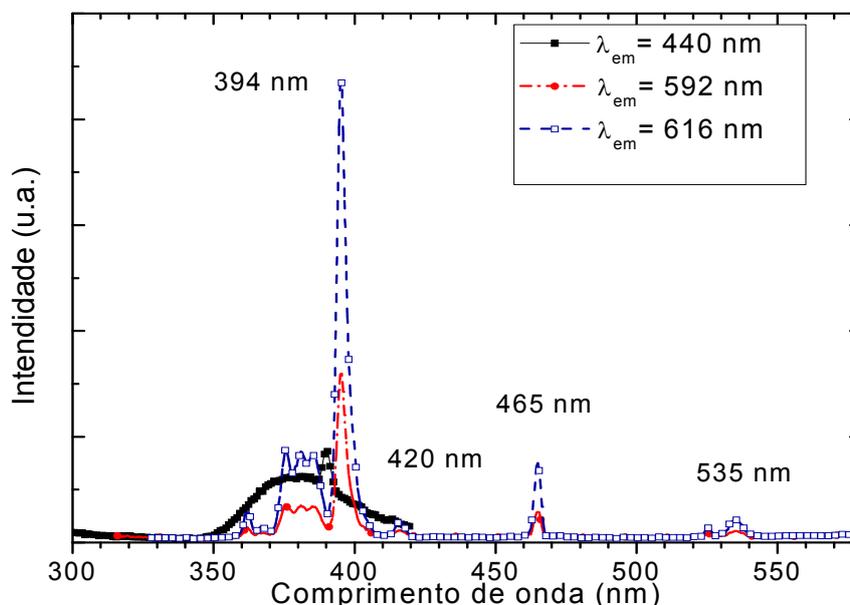


Figura 32. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 440, 592$ e 616 nm) da solução com 60SZT-S dopada com 1% em mol de íons Eu^{3+} .

Os espectros de emissão do gel contendo 60SZT-G dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} , obtidos por excitação entre 350-405 nm estão apresentados na Figura 33. Observam-se nos mesmos, bandas relativamente finas hipersensíveis características de transições f-f proibidas do Eu^{3+} , com emissão mais intensa no vermelho (610 nm). O comprimento de onda de maior intensidade para excitação do Eu^{3+} também ocorreu em 394 nm, justificando a escolha deste comprimento de onda para excitação das demais amostras a serem analisadas.

O espectro de emissão mais intenso ($\lambda_{exc} = 394$ nm), apresentou um conjunto de cinco linhas espectrais, correspondendo às transições do estado excitado 5D_0 para os sub-estados 7F_J (com $J = 0$ a 4), sendo de razoável facilidade de interpretação, pois o estado emissor 5D_0 não é degenerado (BIZETO et al., 2000). Os números de 0 a 4 indicados acima de cada pico no espectro indicam a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ correspondente, conforme legenda.

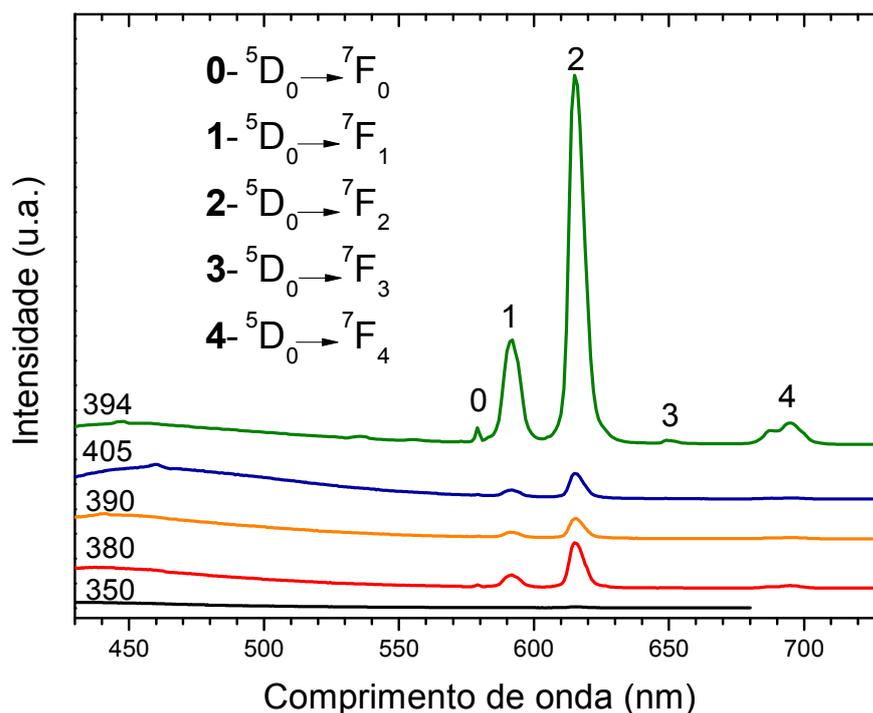


Figura 33. Espectros de emissão (λ_{exc} = 350, 380, 390, 394 e 405 nm) do gel com 60SZT-S dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos géis com diferentes composições (40SZT-G a 80SZT-G) dopados com 1% em mol de íons Eu^{3+} , excitados com comprimento de onda de 394 nm, são apresentados na Figura 34. O pico de emissão mais intenso (610 nm) foi obtido para o gel com 60SZT-G, as demais proporções apresentaram picos de transições com intensidades relativamente similares.

A emissão na região compreendida entre 400 e 550 nm é referente à emissão da matriz rica em sílica, no azul (430 a 490 nm) e no verde (490 a 560 nm). Em géis de sílica preparados pelo processo sol-gel, a fotoluminescência nesta região é descrita como defeitos de oxigênio ($\equiv\text{Si}^\cdot$, $\equiv\text{Si-Si}^\cdot$) ou a introdução de impurezas de carbono na rede de sílica ($-\text{O-C-O}-$, $-\text{Si-C}-$), resultando em emissão azul (GARCIA et al., 2001). Além disso, a adição de titânio também pode favorecer a banda de emissão entre 360-550 nm, devido aos defeitos gerados (LEI et al., 2001 e JIAN-GUO et al., 2011). Alguns autores relatam que pode haver transferência de energia intramolecular entre o estado excitado da matriz para o estado excitado de Eu^{3+} (MARTINS e ISOLANI, 2005).

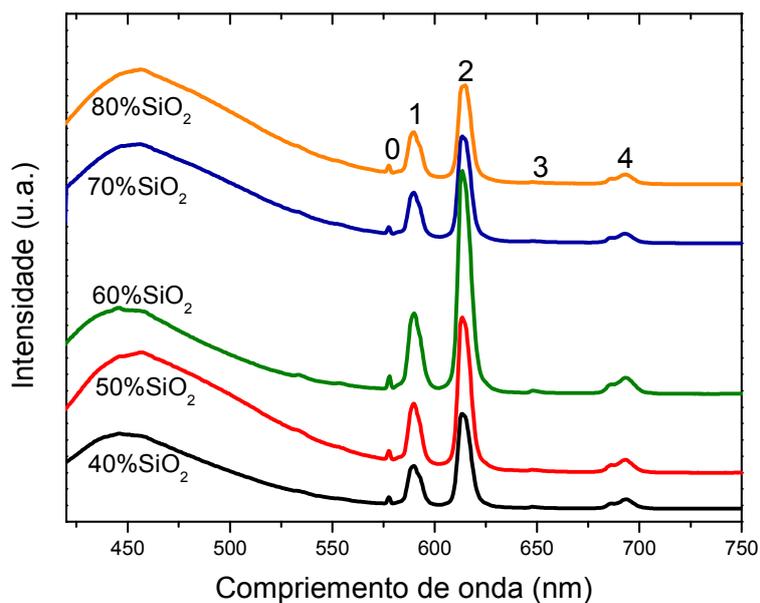


Figura 34. Espectros de emissão de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$) nos géis de 40SZT à 80SZT, dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} .

Os espectros nas Figuras 33 e 34 mostram que a emissão em ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em 579 nm ocorre sem desdobramentos, sugerindo a existência de um único centro de simetria em torno do íon Eu^{3+} . Conferindo ao íon Eu^{3+} um caráter de sonda local, proporcionando informações a respeito da coordenação do íon Eu^{3+} com sua vizinhança (FORSTER et al., 2009).

Outra informação importante consiste na avaliação das intensidades relativas entre as transições de dipolo-magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590 nm) e do dipolo-elétrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (610 nm). Esta razão pode ser expressa como razão R/O ou R_{21} , devido às cores que representam, sendo, portanto a área do pico da intensidade referente à transição vermelha (“Red” - 610 nm) dividida pela área do pico da intensidade da transição laranja (“Orange” - 590 nm) (NASSAR et al, 2003). Quanto maior esta razão, menor será a simetria do campo em torno do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão mostram que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é sempre mais intensa que a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, esse comportamento indica que o íon európio está ocupando sítios de baixa simetria (RICHARDSON, 1982).

Observando os valores das razões R/O contidos na Tabela 8 em função das proporções de sílica presentes nos géis, podemos notar que os valores não são muito distantes entre si. Porém, pode-se observar uma tendência, à medida que a quantidade de sílica aumenta no composto, a razão R/O diminui.

Logo, um aumento na quantidade de sílica, gera certa organização da rede polimérica, aumentando a simetria dos sítios na vizinhança do íon Eu^{3+} . A baixa simetria possibilita uma maior sobreposição (“overlap”) dos orbitais, por causa da mistura das funções de onda, proporcionando uma maior probabilidade de ocorrência de transições radiativas (CAMARGO et al., 2000 e TURRO et al., 2009).

Tabela 8. Razão R/O em função das proporções de sílica dos géis obtidos.

40%SiO ₂	50%SiO ₂	60%SiO ₂	70%SiO ₂	80%SiO ₂
2,0	2,0	2,2	1,8	1,6

As análises de espectroscopia no infravermelho com diferentes proporções de sílica (Figura 35) mostraram que a diminuição da quantidade de sílica provoca: um aumento na intensidade dos picos em 640 e 1025 cm^{-1} referentes à ligação Ti-O-Ti e ao estiramento simétrico NO_3^- ; o aparecimento de ombros na região de citratos coordenados a metais COO-Zn (1450 cm^{-1}) e COO-Ti (1470 cm^{-1}); a diminuição na intensidade dos picos em 1736 e 796 cm^{-1} dos estiramentos do ácido cítrico livre e da ligação Si-O-Si, respectivamente. As atribuições dos espectros estão apresentadas na Tabela 9.

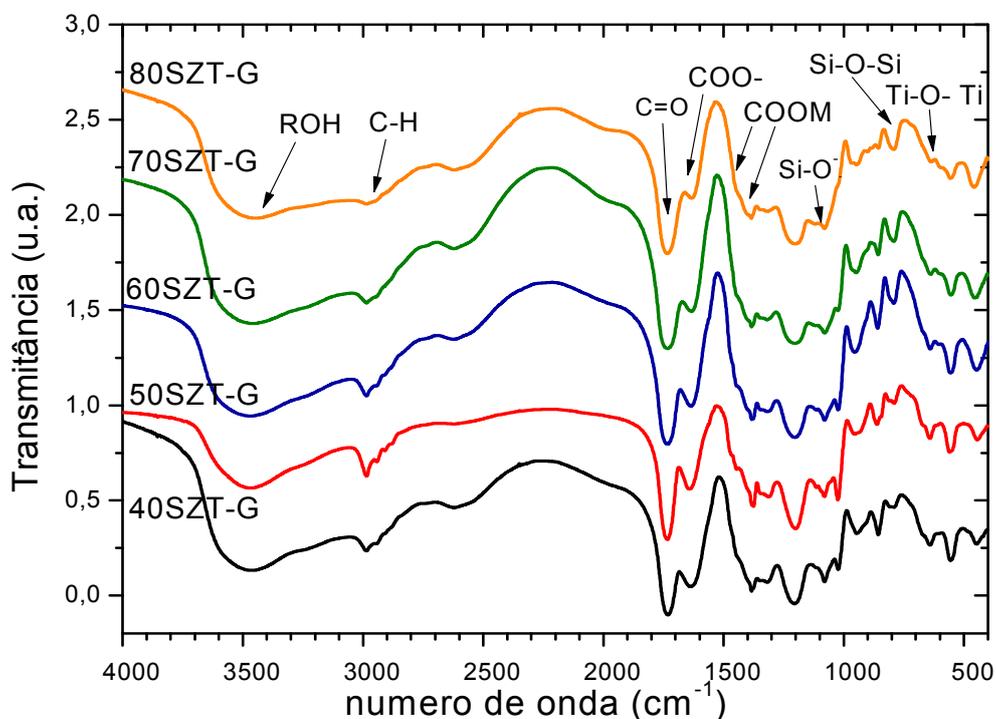


Figura 35. Espectro de transmissão no infravermelho dos géis com diferentes proporções de sílica, secos a 60°C.

Tabela 9. Bandas de absorção dos géis no infravermelho médio e atribuições (YANG et al., 2005; INNOCENZI, 2003; NOLAN et al., 2011 e MRÁZEK et al., 2011).

ν (cm ⁻¹)	Atribuições	ν (cm ⁻¹)	Atribuições
450	ν M-O (M=Zn e Ti) Si-O-Si _r	1300	- CH ₂ (twist)
560	Ti-O; Si-O-Si ou O-Si-O	1341	δ_s -CH ₃ ; ν_s COO ⁻
640	Ti-O-Ti	1375	δ COH; δ CH ₂ CH ₃ ; N-O e C-O-Ti
796	ν_s Si-O-Si	1450	ν_{as} COO ⁻ Zn
910	ν C-C (C-COOH ou C-COO ⁻)	1470	ν_{as} COO ⁻ Ti
960	ν_{as} Si-O(H); Si-O ⁻ e Ti-O-Si	1634	δ (HO)-H; δ Si-(OH) e ν COO ⁻
1025	ν_s NO ₃ ⁻	1736	ν C=O (RCOOR)
1080	ν_{as} Si-O ⁻ ; CO ⁻	2600	ν OH (COOH)
1100- 1200	ν_{as} Si-O-Si	2900-3200	ν C-H (alifático) Si-CH ₃
1230	ν CO e δ OH (COOH)	3300-3700	ν OH (SiOH; HOH; Ti-OH e COOH)

6.1.2 Pós

6.1.2.1 Avaliação das Propriedades Estruturais – Análise Térmica e Espectroscopias FTIR e Raman

Na tentativa de compreender melhor o efeito da temperatura nos pós, buscamos correlacionar os dados das análises térmicas (TG e DTA) com as espectroscopias no infravermelho e Raman.

As curvas termogravimétricas dos compostos obtidos com diferentes quantidades de sílica apresentam perfis semelhantes com relação às etapas de perda de massa, com exceção das amostras com 40SZT e 50SZT que apresentam apenas duas etapas. Este comportamento pode ser atribuído a menor quantidade de grupos silanóis presente nas amostras, consequentemente, tem-se menor eliminação de água por condensação de grupos hidroxilas.

A Figura 36 apresenta as curvas de TG/DTG nas quais é possível observar as etapas de decomposição. Na faixa de temperatura abaixo de 160°C é observada uma perda de massa de 13%, atribuída à eliminação de água de hidratação, de solvente e de ácido cítrico livre, adsorvidos na superfície. A avaliação dos espectros de transmissão no infravermelho das amostras tratadas entre 100 e 200°C (Figura 37) mostra uma diminuição na intensidade da banda em 1736 cm^{-1} relacionada ao modo de estiramento C=O para o ácido cítrico livre, sugerindo que parte deste ácido é eliminado nessa faixa de temperatura (ROCHA e MUCCILLO, 2001).

A segunda etapa de decomposição ocorre na faixa de temperatura entre 150-500°C, sendo atribuída a eliminação da matéria orgânica e grupos carboxílicos ligados ao metal, correspondendo a 67% de perda de massa. No espectro de infravermelho, para os pós tratados termicamente entre 200-500°C, observamos o desaparecimento das bandas: em 1736 cm^{-1} associada ao estiramento C=O para ácido cítrico livre; em 1088 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H; 2980 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} correspondentes aos modos de estiramento e deformação C-H, respectivamente (ROCHA e MUCCILLO, 2001; EL-RASSY e AL-OWEINI, 2009; CHAVES et al., 2006).

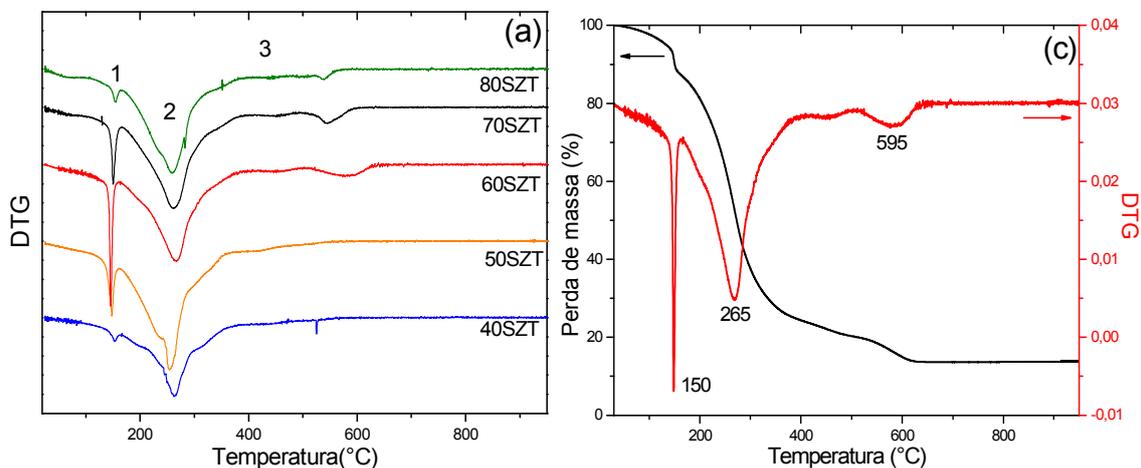


Figura 36. Derivadas das curvas da TG (DTG) para (a) todos os géis e (b) curvas de TG e DTG para a amostra com 60SZT-G, tratados a 100°C.

Uma observação relevante diz respeito à banda em 1634 cm^{-1} e sua alteração ao longo do aumento de temperatura. A respectiva banda é atribuída tanto ao estiramento assimétrico C=O do grupo carboxilato para um complexo monodentado, quanto à deformação angular de grupamentos OH. Associado a

isto, observamos uma pequena inflexão na curva da derivada da TG entre 400-500°C, coincidente com o completo desaparecimento das bandas na região de 2900-3200 cm^{-1} referente ao estiramento C-H. Portanto, a permanência da banda em 1634 cm^{-1} acima da temperatura de 500°C deve-se aos grupamentos OH (EL-RASSY e AL-OWEINI, 2009; DEACON e PHILLIPS, 1980).

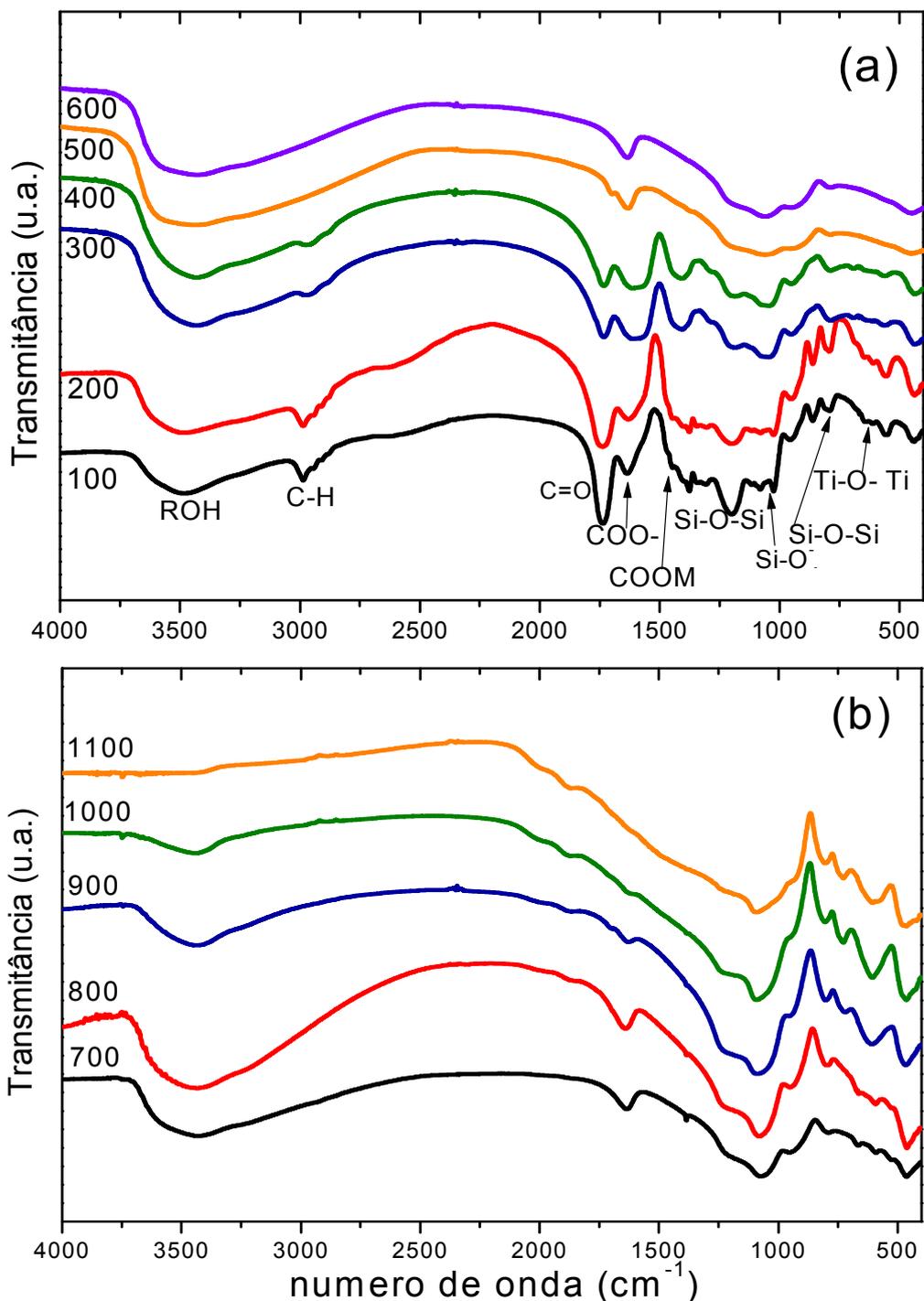


Figura 37. Espectros de transmissão no infravermelho das amostras contendo 60SZT tratadas termicamente (a) de 100°C a 600°C e (b) de 700°C a 1100°C.

Por último, observamos que a diminuição na intensidade das bandas associadas aos grupos SiO^- (950 cm^{-1}) e Ti-O de TiO_2 (557 cm^{-1} e 610 cm^{-1}), está relacionado a formação de novas ligações como: Si-O-Ti (940 cm^{-1}), Si-O-Si (800 cm^{-1} e $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), $\text{COO}^- \text{Zn}$ (1530 cm^{-1}) e $\text{COO}^- \text{Ti}$ (1560 cm^{-1}). A última etapa de perda de massa (6%) ocorre entre $500\text{-}650^\circ\text{C}$ sendo atribuída à eliminação de água devido à condensação dos grupos hidroxila ligados aos metais. Entretanto, as bandas associadas ao estiramento e deformação dos grupos OH em $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ e 1634 cm^{-1} , respectivamente, permanecem nos espectros até a temperatura de aproximadamente 1000°C . Tal comportamento pode ser atribuído à condensação dos grupos OH mais distantes.

Analisando os espectros na região do infravermelho dos pós tratados a 600°C e 700°C (Figura 37b) nota-se uma alteração no padrão de vibrações na região compreendida entre 450 e 1000 cm^{-1} , devido ao aparecimento dos modos vibracionais das interações dos metais com oxigênio (M-O , onde $\text{M} = \text{Zn}$ e Ti). Além de uma contínua definição das bandas na região da sílica (Si-O-Si), em 800 cm^{-1} e $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Em decorrência das alterações nos espectros em temperaturas superiores a 700°C , foi realizada a análise simultânea de DTA/TG da amostra 60SZT-P tratada a 600°C .

A curva de DTA ilustrada na Figura 38 apresenta um pico endotérmico na faixa de temperatura entre $30\text{-}280^\circ\text{C}$ com o máximo em 85°C , associado à decomposição de água adsorvida na superfície e resíduo de carbono. O segundo pico endotérmico com o máximo em 550°C apresenta um comportamento bastante complexo em relação ao número de eventos, uma vez que a linha base não é restabelecida até a temperatura de 900°C . Neste caso, provavelmente refere-se à desidroxilação dos metais, formação de fase e cristalização, como será discutida adiante juntamente com os espectros do deslocamento Raman e difratogramas de raios X. Acima de 1000°C são observados dois picos exotérmicos em 1056°C e 1160°C . O pico com máximo em 1056°C provavelmente se deve à transição de ZnTiO_3 para Zn_2TiO_4 e o pico em 1160°C deve estar relacionado à nucleação de Zn_2SiO_4 .

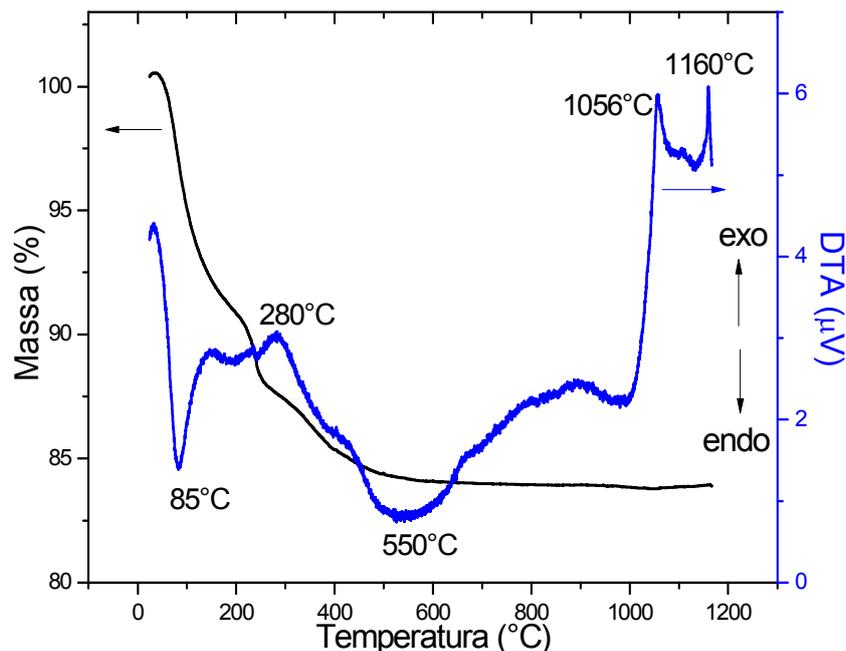


Figura 38. Curva de DTA da amostra 60SZT-P tratada a 600°C.

Para as amostras tratadas termicamente entre 700-800°C não foram observadas diferenças significativas no padrão dos espectros de infravermelho, na região de 450-700 cm^{-1} , referente à ligação M-O (CHAVES et al., 2006). Nesta mesma faixa de temperatura os espectros Raman (Figura 39) apresentam perfis semelhantes mostrando picos com máximos em 410, 740 e 950 cm^{-1} que sugerem a formação da estrutura ZnTiO_3 (HOU et al., 2005; BEIGI et al., 2011).

As amostras tratadas acima da temperatura de 900°C apresentam espectros de infravermelho semelhantes na região de 450-1000 cm^{-1} . A partir de 900°C são observadas bandas em 460 cm^{-1} , 610-650 cm^{-1} e 740 cm^{-1} , referentes às interações M-O, característicos de estrutura do tipo espinélio. Sendo a região entre 550-650 cm^{-1} dos grupos TiO_6 e a região entre 400-500 cm^{-1} dos grupos de ZnO_4 (CHAVES et al., 2006). Além disso, nota-se uma diminuição na definição da banda de Si-O-Ti (900 - 1000 cm^{-1}) sugerindo a quebra dessa ligação, provocada pelo aumento de temperatura, e concomitante formação das ligações Si-O-Si (1100 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}) e Ti-O-Ti (500 cm^{-1} a 600 cm^{-1}).

A diminuição na intensidade da banda em 430 cm^{-1} para as temperaturas de 1000 e 1100°C, é um indício da formação do $\text{TiO}_{2(r)}$, uma vez

que é característico da ligação Ti-O em compostos cristalinos (GUNJI et al., 1998). Logo, se tem a cristalização juntamente com a segregação de fase do titânio na forma de rutilo. Avaliando os espectros Raman, há uma variação na estrutura de 800°C para 900°C, associado ao início da cristalização de Zn_2TiO_4 e a segregação de fase rutilo de TiO_2 , confirmando os comentários anteriores.

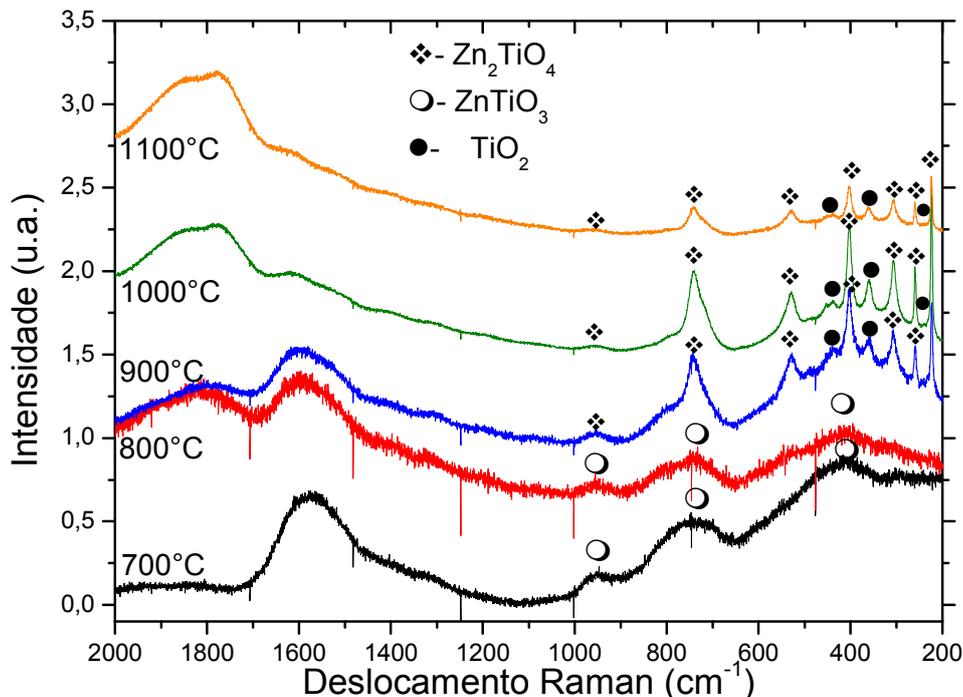


Figura 39. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 60SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C.

A fim de avaliar se o comportamento de cristalização e de formação de fases ocorre da mesma forma em outras composições de sílica-metais, foram obtidos os espectros dos deslocamentos Raman para as composições 40SZT-P (Figura 40) e 80SZT-P (Figura 41) tratadas termicamente de 700°C a 1100°C, comparado-as com a de proporção 60SZT-P (Figura 39).

Pode-se notar em todos os sistemas, uma banda larga na região entre 200-600 cm^{-1} com máximo em aproximadamente 440 cm^{-1} referente à sílica amorfa, atribuída às vibrações das ligações Si-O-Si e O-Si-O (JIAN-GUO et al., 2011). Além disso, quanto maior a proporção de sílica, maior a temperatura de cristalização, sendo mais evidente para a amostra com 80SZT-P (Figura 41), em que há indício de formação de titanato de zinco ($ZnTiO_3$) em 800°C. Acima desta temperatura tem-se a reorganização cristalina do tipo espinélio no

material, com segregação do titânio na forma rutilo, só ocorrendo uma definição dos picos para temperatura de 1100°C, com predomínio da fase Zn_2TiO_4 .

Na amostra de composição 40SZT-P a formação das fases de titanato de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4) ocorrem também com segregação de titânio, no entanto a fase Zn_2TiO_4 é formada a temperatura de 900°C semelhante a amostra de 60SZT-P. Por outro lado, acima de 900°C tem-se a formação da fase de silicato de zinco Zn_2SiO_4 (Willemita) que aparece na temperatura de 1000°C, permanecendo até 1100°C. É interessante ressaltar que para esta composição foi evidenciada a fase Zn_2SiO_4 , não ocorrendo para as com maiores composições de sílica (60SZT-P e 80SZT-P).

Geralmente a incorporação de íons terras-raras em vidros de sílica resulta numa eficiência de amplificação baixa, porque a alta energia de fônons da sílica (1100 cm^{-1}) promove a relaxação eletrônica na forma de vibração térmica da rede (relaxação não radiativa) e diminui a taxa de relaxação na forma de emissão de fótons (relaxação radiativa). Portanto, a busca por matrizes que possuam energias de fônons baixas é um requisito indispensável para a obtenção de dispositivos fotônicos eficientes (FERNANDES, 2010 e JAKUTIS et al., 2010).

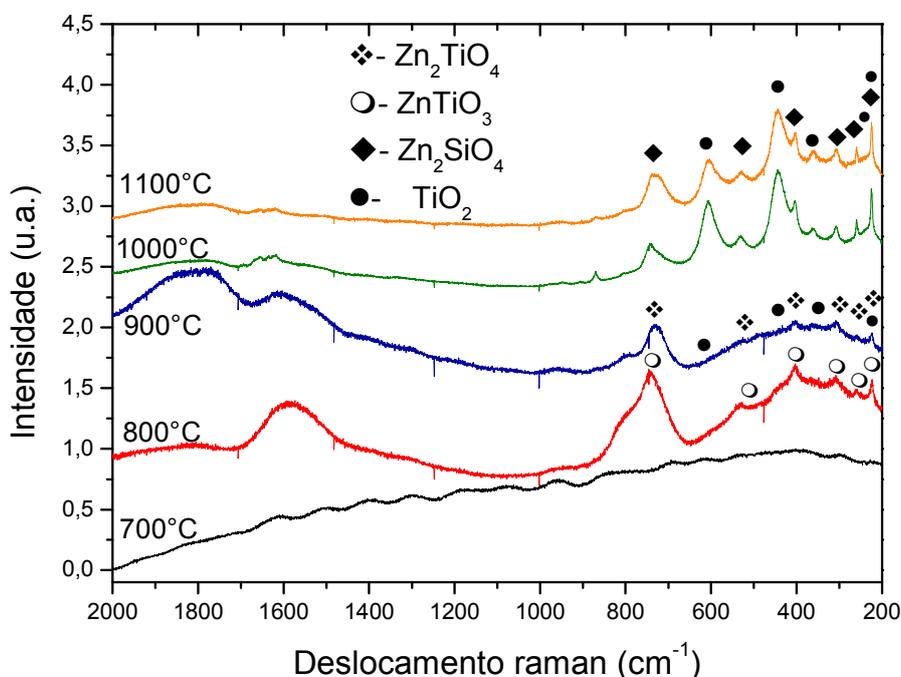


Figura 40. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 40SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C.

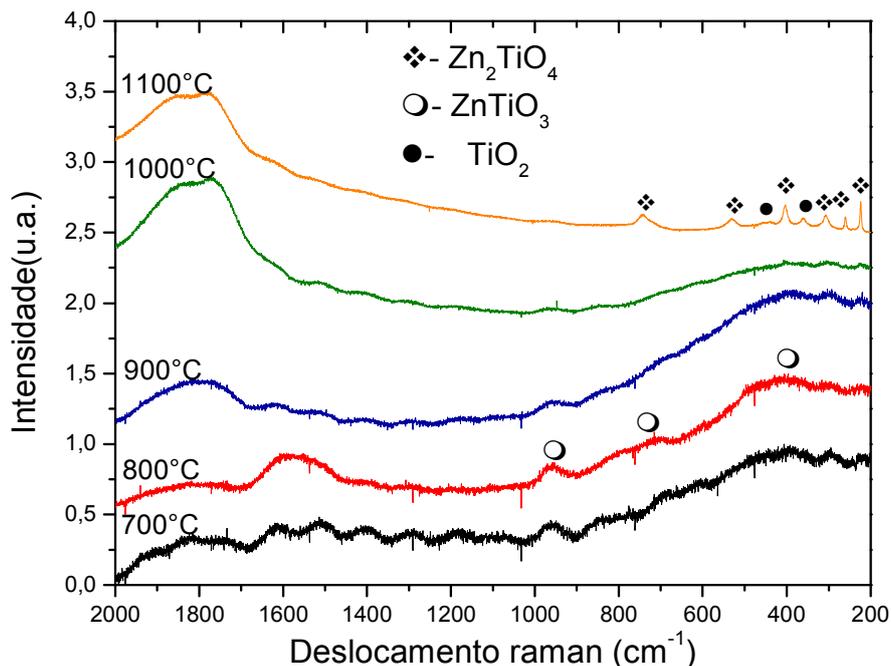


Figura 41. Espectros do deslocamento Raman dos pós contendo 80SZT-P tratados termicamente de 700°C a 1100°C.

Através dos espectros de deslocamento Raman apresentados para as amostras contendo 80SZT-P (Figura 41) e 60SZT-P (Figura 39), foi possível estimar a energia de fônon a partir da banda de absorção da matriz, rica em sílica, sendo esta centrada em 960 cm^{-1} . A banda nesta região é mais evidente para temperaturas de tratamento térmico inferiores. Em temperaturas mais baixas, as interações do tipo fônon-fônon são menores e os defeitos da rede são a maior fonte de espalhamento. A elevação da temperatura provoca uma contínua diminuição do livre caminho médio, pois o posicionamento ordenado dos átomos dificulta a propagação dos fônons e as interações fônon-fônon promovem o espalhamento. Materiais com estrutura cristalina complexa, como os espinélios, tem maior tendência ao espalhamento de fônons.

Os espectros de deslocamento Raman para as amostras do sistema 40SZT-P (Figura 40), contendo menor proporção de sílica, indicam um deslocamento da energia de fônon para aproximadamente 740 cm^{-1} . Materiais com baixa energia de fônon são mais adequados a aplicações em dispositivos fotônicos, pois podem produzir baixas taxas de decaimento não radiativo. Isso deixa mais eficiente os processos de conversão de energia e tende a favorecer as taxas de emissão luminescente das terras-raras.

Esse valor de energia de fônon é semelhante a dos germanatos que é da ordem de 800 cm^{-1} . Os germanatos possuem janela de transmissão entre 400-4500 nm, elevado índice de refração ($\sim 2,0$) e principalmente, baixa energia máxima de fônon, sendo muito visados para potencializar a conversão ascendente de energia do Er^{3+} (KASSAB et al., 2009).

Os espectros do deslocamento Raman para os pós tratados a temperatura de 1100°C , contendo as diferentes composições de sílica, apresentados na Figura 42, confirmam que quanto maior a proporção de sílica menor a quantidade de titânio segregado e uma maior quantidade de titanatos de zinco são formados. Assim, silicatos de zinco são preferencialmente formados com menores concentrações de sílica (40SZT-P e 50SZT-P).

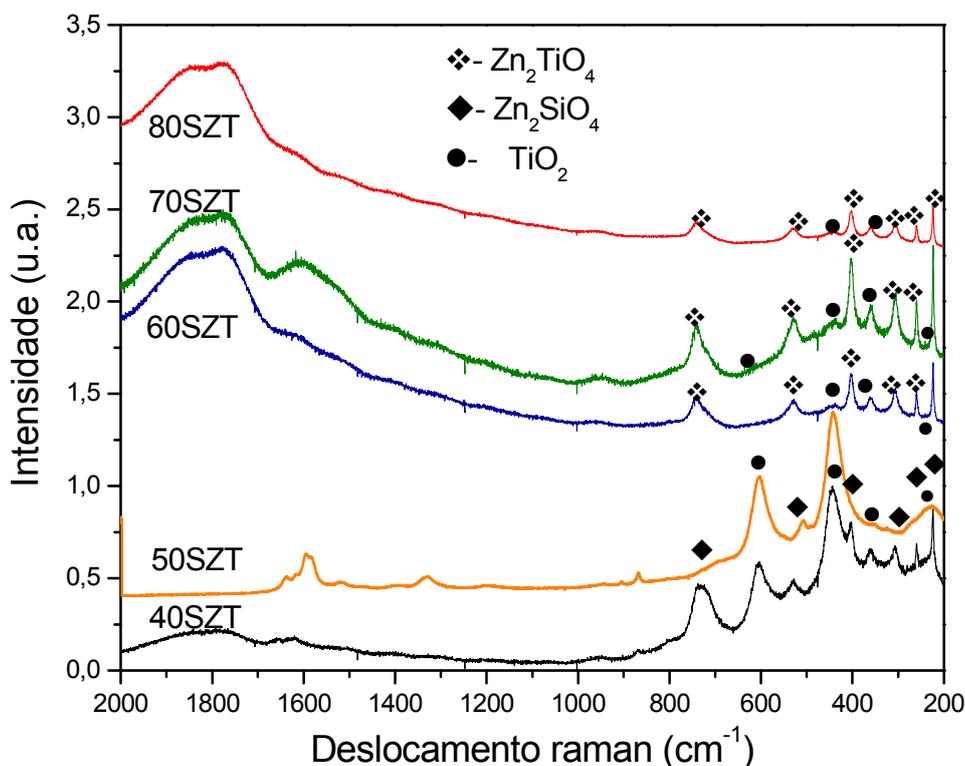


Figura 42. Espectros do deslocamento Raman dos pós de todas as proporções de sílica tratados a 1100°C .

6.1.2.2 Avaliação das Propriedades Estruturais – DRX e MET

Os difratogramas de raios X dos pós para todas as composições de sílica tratadas a 1100°C estão apresentados na Figura 43. Os difratogramas a essa temperatura foram os que apresentaram maior definição dos picos no

tratamento térmico aplicado, evidenciando que há alterações significativas nas estruturas formadas de acordo com a proporção de sílica no composto. As amostras com 60SZT-P, 70SZT-P e 80SZT-P apresentaram comportamento similar, com predomínio das fases de titanatos de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4) e titânio na fase rutilo (TiO_2).

As amostras com 40SZT-P e 50SZT-P apresentam fase adicional de silicato de zinco (Zn_2SiO_4), além das fases mencionadas anteriormente, corroborando com os espectros de FT-IR e Raman. Assim, devido às diferenças na formação das fases, as amostras contendo 40SZT-P e 60SZT-P foram escolhidas para maiores investigações.

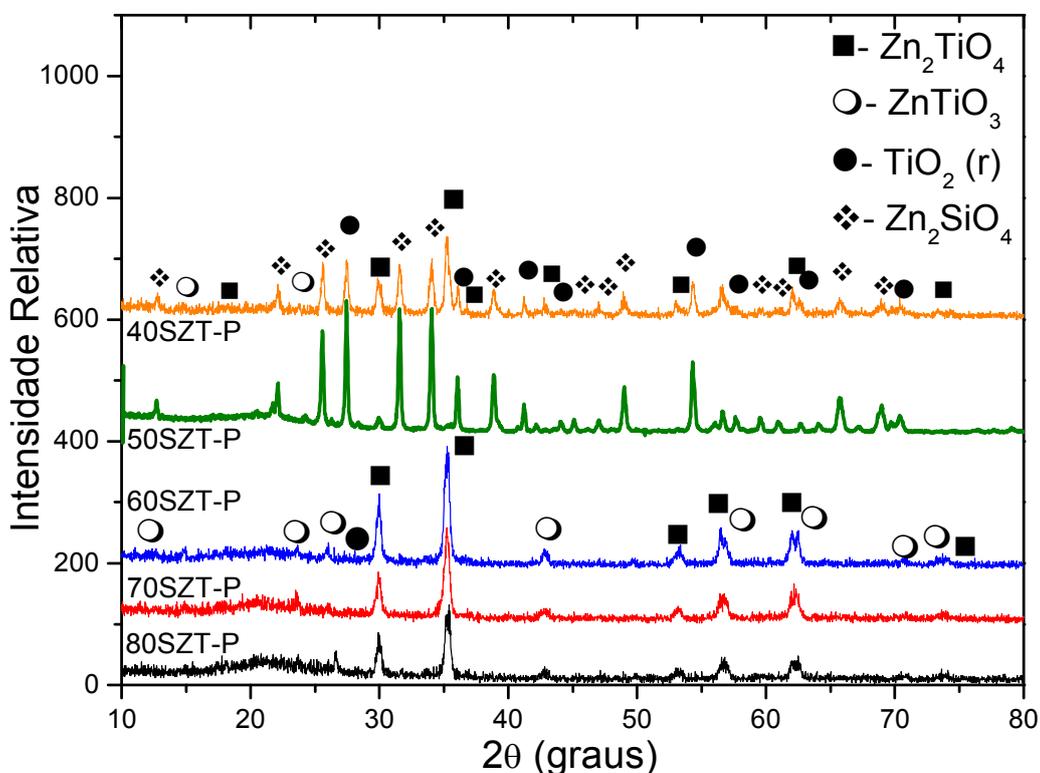


Figura 43. Difratomogramas de raios X dos pós tratados a 1100°C , com diferentes composições de sílica.

Para auxiliar na identificação das fases presentes na Figura 43 foram sintetizadas duas amostras com composições diferenciadas, uma sem o precursor de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e uma amostra sem o precursor de titânio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). As amostras obtidas foram tratadas a 1100°C e os difratogramas destas amostras estão apresentados na Figura 44. Para a amostra sintetizada sem titânio (Si/Zn) observou-se predomínio da formação do composto Zn_2SiO_4 .

Para a amostra sintetizada sem zinco (Si/Ti), ocorreu a formação das fases anatase e rutilo do TiO_2 .

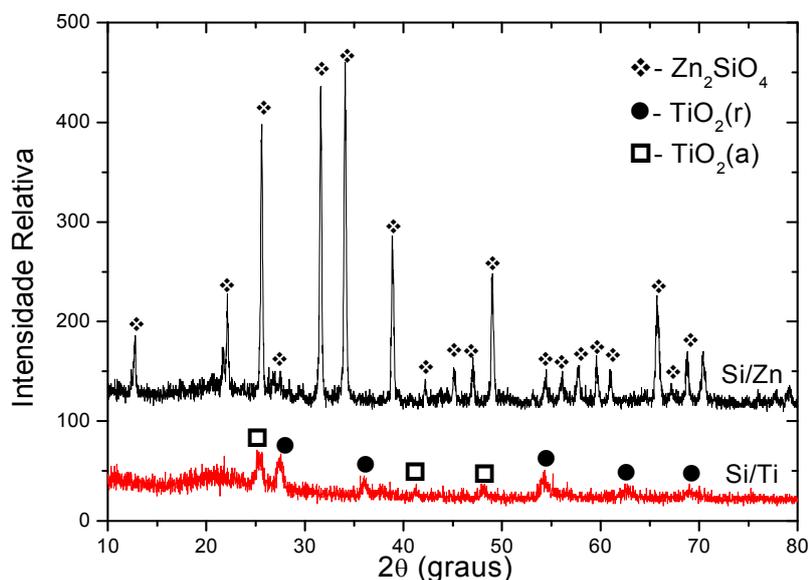


Figura 44. Difratogramas de raios X dos pós sem precursores de titânio (Si/Zn) e zinco (Si/Ti), tratados a 1100°C .

A Figura 45 ilustra os difratogramas das amostras contendo 40SZT-P tratados termicamente nas temperaturas de 700°C a 1100°C , mesmo tratamento aplicado às amostras com 60SZT-P, apresentados na Figura 46a. Analisando os difratogramas, observamos que independente da composição, os pós permaneceram amorfos até 700°C . Para a temperatura de 800°C , nota-se que os valores de 2θ e as intensidades relativas dos picos associados são semelhantes aos descritos na carta cristalográfica nº 39-0190 do JCPDS referente ao titanato de zinco, ZnTiO_3 . Independente da composição inicial, a essa temperatura inicia-se a formação desta fase, conforme sugerem os espectros Raman.

A partir da temperatura de 900°C a composição inicial é fator preponderante na formação das estruturas, pois, pode-se notar uma diferença significativa no padrão de difração entre as amostras. Acima da temperatura de 900°C para composição contendo 40SZT-P tem-se uma reorganização estrutural com formação da fase Zn_2SiO_4 , conhecida como Willemita, de estrutura romboédrica, indexada pela carta cristalográfica nº 85-0453 do JCPDS (XU et al., 2003). O aumento da temperatura gera uma mistura de fases em ambas as composições avaliadas.

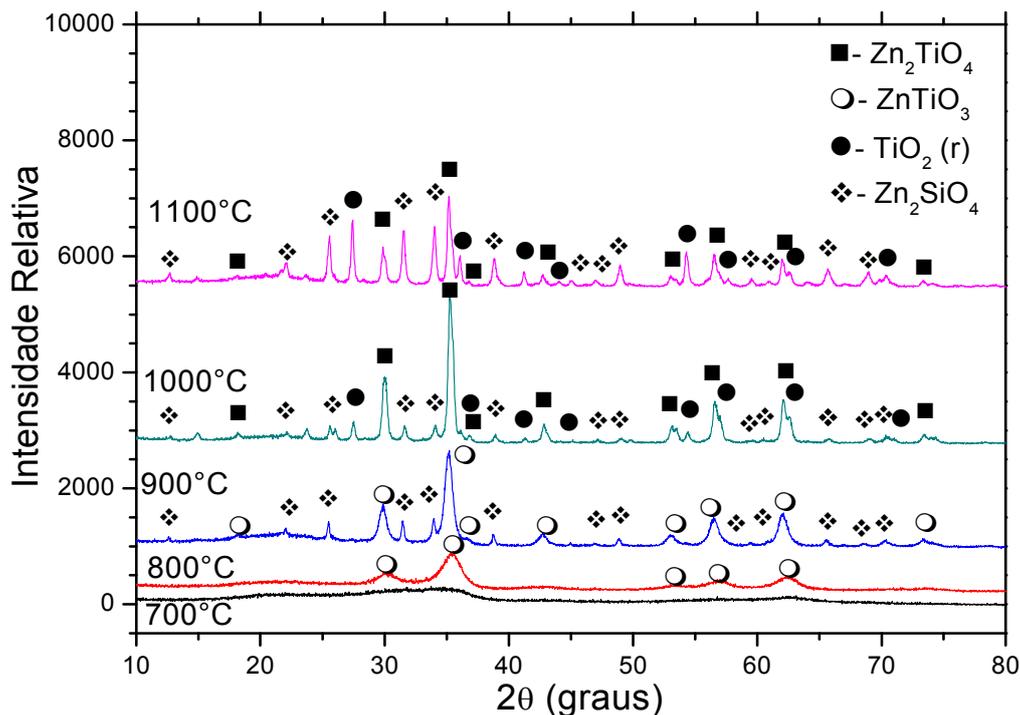


Figura 45. Difratoformas de raios X dos pós tratados termicamente com composição 40SZT-P.

Nas temperaturas de 1000°C e 1100°C para o sistema com 40SZT-P (Figura 45), observa-se a presença de picos intensos e bem definidos referentes à fase adicional de $\text{TiO}_{2(r)}$, conforme carta cristalográfica nº 88-1175 do JCPDS. A segregação desse óxido ocorre concomitantemente à formação do titanato de zinco (Zn_2TiO_4), segundo carta cristalográfica nº 25-1164 do JCPDS. Os espectros Raman também confirmaram a presença de $\text{TiO}_{2(r)}$ a partir de 900°C.

Na amostra contendo 60SZT-P (Figura 46a) tratada à temperatura de 1000°C tem-se um pequeno deslocamento dos principais picos (30,0° e 35,4°) da fase ZnTiO_3 para ângulos menores, sendo um indicativo da formação da fase Zn_2TiO_4 . Para as amostras desta composição não foi observada a formação da fase de Zn_2SiO_4 , somente a presença de titanatos de zinco (ZnTiO_3 e Zn_2TiO_4). Pela literatura, esperava-se a presença de $\text{TiO}_{2(r)}$ simultaneamente à fase Zn_2TiO_4 ($2\text{ZnTiO}_3 \rightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_{2(r)}$). Esta fase não ficou evidente nos difratogramas realizados sob varredura de $2,0^\circ\text{min}^{-1}$. Assim, uma análise mais lenta, utilizando varredura de $0,5^\circ/\text{min}$, foi realizada no mesmo pó (Figura 46b) constatando a segregação de $\text{TiO}_{2(r)}$ pela presença do pico em $27,6^\circ$, confirmando a informação obtida nos espectros Raman.

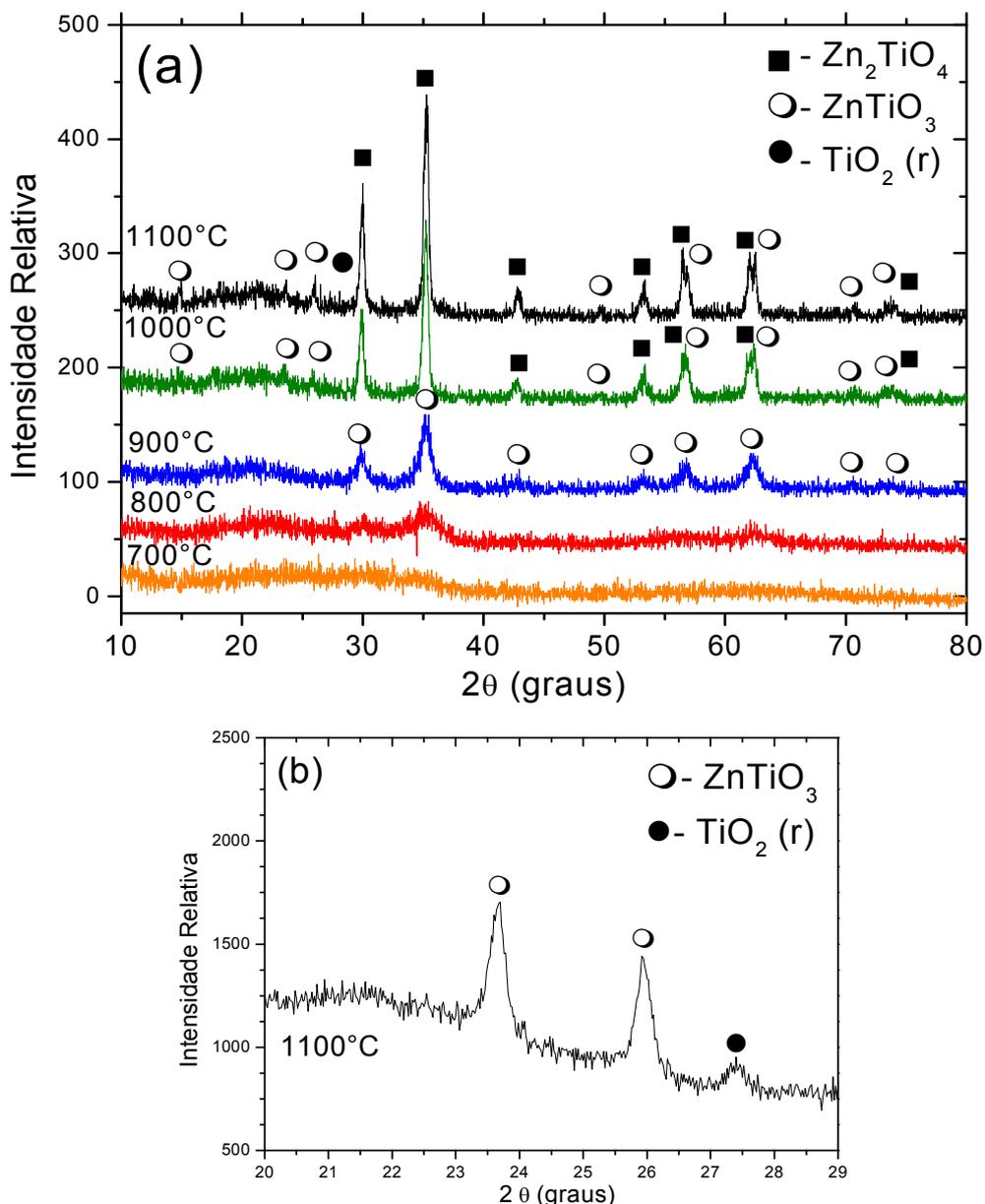


Figura 46. Difratomogramas de raios X (a) dos pós tratados de 60SZT-P termicamente com 60SZT-P com $2,0^\circ\text{min}^{-1}$ e (b) do pó tratado termicamente à 1100°C realizada com $0,5^\circ\text{min}^{-1}$.

Muitos artigos apontam que na síntese partindo dos óxidos binários ZnO - TiO_2 ocorra a formação de um ou mais compostos de titanatos de zinco (LI et al., 2000 e WANG et al., 2003). A obtenção de titanatos de zinco pode se dar por diferentes rotas sintéticas e reagentes (Tabela 10). HOU e colaboradores (2005), utilizando processo sol-gel com razão de $Zn:Ti$ de 1:1 obtiveram uma mistura titanatos de zinco com resposta muito similar a esse sistema, inclusive na elucidação dos DRX, para as temperaturas de 800°C a 1000°C . A cristalização neste sistema binário ocorreu a partir de 500°C , logo, a sílica

presente no sistema ternário pode ter retardado a cristalização do material, elevando a temperatura de cristalização para temperatura de 800°C.

Tabela 10. Tipos de estruturas formadas por diferentes rotas sintéticas misturando precursores de zinco e titânio.

REFERÊNCIA/ SÍNTESE	REAGENTES	ESTRUTURAS
HOU et al.,2005 <i>Sol-gel (pH=1-2)</i>	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O and Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (1:1)	500°C a 700°C: Zn ₂ Ti ₃ O ₈ ; 800°C e 900°C: ZnTiO ₃ + TiO _{2(r)} e 1000°C: Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)}
CHAOUCHI et al., 2012 <i>Sol-gel (pH=11)</i> e <i>Estado sólido</i>	<u>SG</u> - Zn(OOCCH ₃) ₂ eTi(OC ₄ H ₉) ₄ <u>ES</u> - ZnO e TiO ₂	<u>SG</u> - 600°C: ZnTiO _{3(c)} ; 700°C: ZnTiO _{3(c e h)} ; 800°C: ↑Zn ₂ TiO ₄ + ZnTiO _{3(h)} ; 900°C: Zn ₂ TiO ₄ + ↑ZnTiO _{3(h)} e 1000°C: ↑Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)} <u>ES</u> - 700°C: Zn + TiO _{2(a)} ; 800°C e 900°C: ↑ZnTiO _{3(c)} +ZnTiO _{3(h)} ; 1000°C: ↑ZnTiO _{3(c)} + TiO _{2(r)}
CHAI et al., 2008 <i>Pechini</i>	(CH ₃ COO) ₂ Zn + C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti + AC + EG+ EtOH + H ₂ O	600°C e 700°C: Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)} + ↑ZnTiO ₃ ; 800°C: ZnTiO ₃ ; 900°C: ↑ZnTiO _{3(h)} + Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)} e 1000°C: Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)} ;
SHIH et al., 2009 <i>Processo hidrotermal + Ball Milled (ZnO+TiO₂ → 1:1)</i>	- ZnO: EG; NH ₃ ; H ₂ O e Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O; - TiO ₂ : TiO ₂ (pó) +NaOH (pH =7)	800°C: Zn ₂ TiO ₄ + ZnTiO _{3(h)} ; 900°C e 1000°C: Zn ₂ TiO ₄ e 1100°C: Zn ₂ TiO ₄ + Zn ₂ Ti ₃ O ₈ + TiO _{2(r)}
MRÁZEK et al., 2011 <i>Sol-gel</i>	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O +Ti(OC ₄ H ₉) ₄ + Eu, Er ou Tm (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	600°C e 700°C: Zn ₂ TiO ₄ + ZnO ₂ 800°C a 1000°C: Zn ₂ TiO ₄ + ZnO ₂ + Eu ₂ TiO ₇
LABUS et al., 2005 <i>Estado sólido (1:1 - Ball Milled)</i>	ZnO e TiO ₂	ZnO e TiO ₂ → Zn ₂ TiO ₄ + TiO _{2(r)} → Zn ₂ TiO ₄ + ZnTiO ₃ + TiO _{2(r)} Zn ₂ Ti ₃ O ₈ - desconsiderou
<i>Neste trabalho</i>	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O, Ti(OC ₃ H ₇) ₄ , Si(OC ₂ H ₅) ₄ , e Eu(NO ₃) ₃ .5H ₂ O.	800°C: ZnTiO ₃ ; 900°C: ZnTiO ₃ + Zn ₂ TiO ₄ + Zn ₂ SiO ₄ ; 1000° : Zn ₂ TiO ₄ + Zn ₂ SiO ₄ +TiO _{2(r)} e 1100°C: Zn ₂ TiO ₄ + Zn ₂ SiO ₄ +TiO _{2(r)}

Relatos na literatura mostram que a sílica retarda a segregação de titânio, em compostos binários de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (GUNJI et al., 1998). MRÁZEK e colaboradores (2011) obtiveram a fase Zn_2TiO_4 a partir da temperatura de 600°C , utilizando método sol-gel, com dopagem de diferentes terras-raras. CHAOUCHI e colaboradores (2012) compararam o método sol-gel, com reações via estado sólido, e concluíram que os titanatos de zinco se formam em temperaturas inferiores com processo sol-gel. Para LABUS e colaboradores (2005) reações via estado sólido geram mistura de fases de titanatos de zinco independente da temperatura.

Utilizando o método Pechini, CHAI e colaboradores (2008) obtiveram formação de fases de titanatos de zinco a partir da temperatura de 600°C . Durante todo processo de tratamento térmico predominou uma mistura de metatitanato e ortotitanato de zinco, com presença de rutilo segregado, similar às estruturas encontradas neste trabalho. Porém, no nosso trabalho o sistema permaneceu amorfo até a temperatura de 800°C , o que mais uma vez sugere que a presença da sílica no sistema pode retardar a formação dos titanatos de zinco, por se tratar de uma metodologia mista sol-gel/Pechini.

AUBERT e colaboradores (2010) observaram a cristalização de uma mistura de fases ZnTiO a partir da temperatura de 600°C . Eles, inclusive, expressam como ZnTiO , não indicando as proporções na fórmula, para não especificar a estrutura formada. O estudo também visava à obtenção de filmes finos luminescentes dopados com Eu^{3+} e a melhor resposta luminescente do material foi a 800°C .

Essas estruturas de titanatos de zinco são estudadas desde a década de 60, quando DULIN e RASE propuseram o diagrama de fases do sistema. Algumas mudanças no diagrama de fases foram sugeridas por YANG e SWISHER (1996) e KIM e colaboradores (2001), que incluíram uma nova fase de $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$. Apesar da presença de SiO_2 no sistema ternário, os dados obtidos por DRX estão coerentes com as estruturas indicadas nos novos diagramas de fases propostos na literatura.

O tamanho médio dos cristalitos só pôde ser calculado para os pós tratados acima da temperatura de 900°C . O cálculo foi realizado utilizando o pico mais intenso ($35,2^\circ$), referente ao plano de difração (311) da fase ZnTiO_3 e

a equação de Scherrer. Para os pós contendo 40SZT-P e 60SZT-P observou-se um aumento do tamanho médio do cristalito com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Os cristalitos da amostra com 40SZT-P foram ligeiramente maiores que os da amostra com 60SZT-P, conforme Tabela 11.

Tabela 11. Tamanho médio do cristalito ($\pm 10\%$) com o aumento da temperatura, para as amostra contendo 40SZT-P e 60SZT-P.

Amostras	700°C (nm)	800°C (nm)	900°C (nm)	1000°C (nm)	1100°C (nm)
40SZT-P	amorfo	4,7	11,2	17,8	21,9
60SZT-P	amorfo	3,7	9,1	17,4	19,2

Imagens por MET evidenciam que não há estruturas cristalinas no material à temperatura de 700°C (imagem não apresentada), conforme apontado por DRX. Para a temperatura de 800°C (Figura 47a) embora predominantemente amorfo, pode-se observar que o material é constituído por nanopartículas esféricas cristalinas, com diâmetro médio de $5,4 \pm 0,1$ nm.

De maneira geral, para temperatura de 900°C (Figura 47b) a distância interplanar nas nanopartículas esféricas são da ordem de $2,54 \pm 0,05$ Å, que corresponde ao plano (311) da fase $ZnTiO_3$ (JCPDS n° 39 -0190), não evidenciando agregados.

Em temperaturas mais elevadas de 1000°C (Figura 47c) e 1100°C (Figura 47 d), a distância interplanar varia de $3,14 \pm 0,04$ Å a $3,39 \pm 0,05$ Å, respectivamente, o que se aproxima da distância planar (110) do $TiO_{2(r)}$ com distância de 3,19 Å, segundo a ficha n° 88-1175 do JCPDS. Estas imagens corroboram os dados obtidos por DRX. A Figura 47e ilustra o histograma estatístico da distribuição de tamanho das nanopartículas apresentadas na Figura 47a, mostrando uma faixa estreita de tamanho.

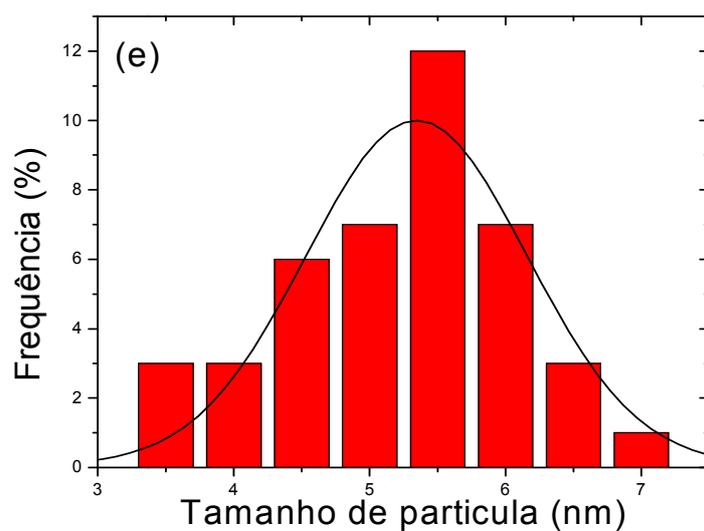
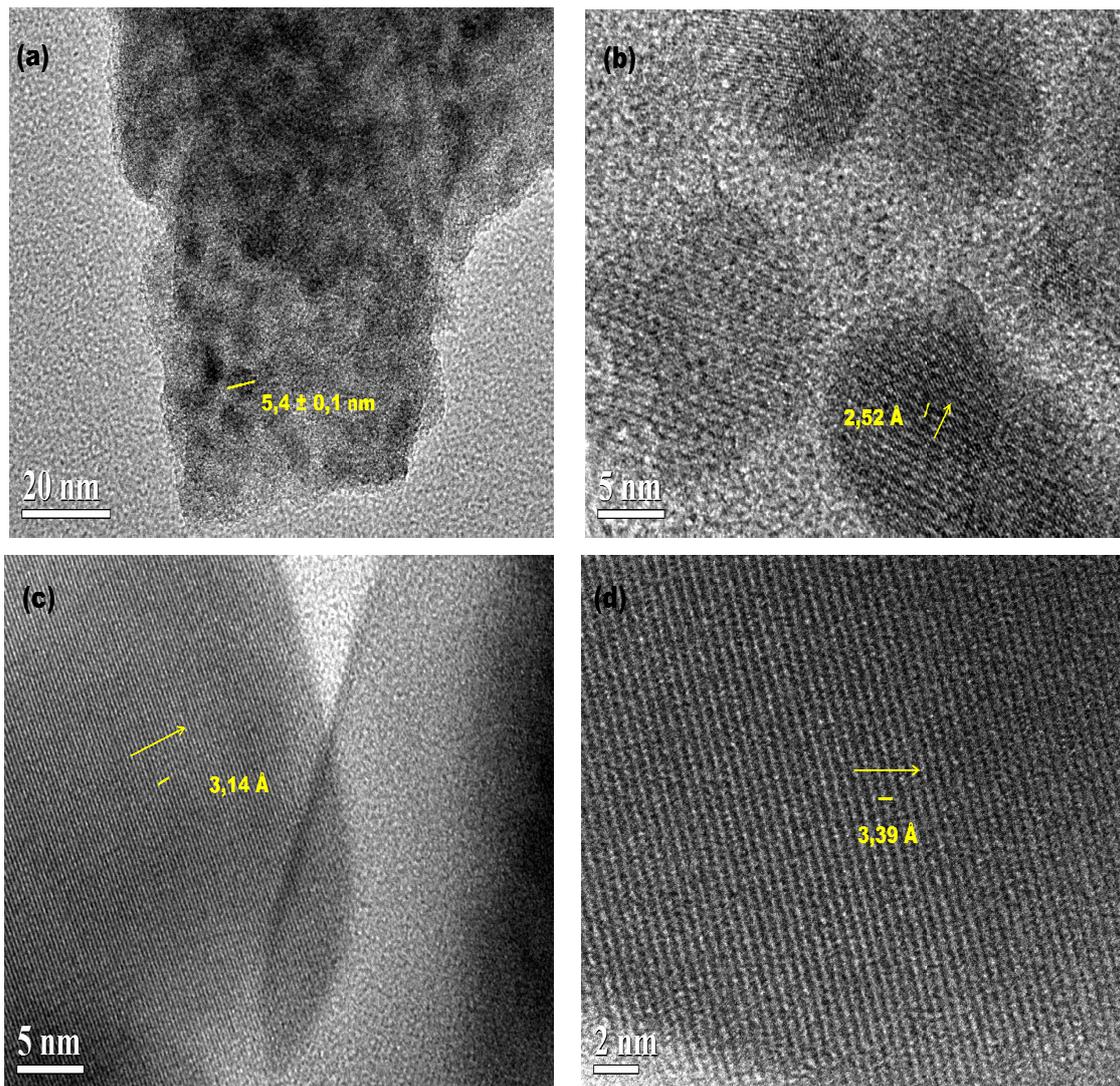


Figura 47. Imagens obtidas por MET dos pós com 60SZT-1%Eu³⁺ tratados as temperaturas de a) 800°C; b) 900°C; c) 1000°C e d) 1100°C e o e) histograma do tamanho das partículas apresentadas na imagem a).