

*Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo prata.*

**JEFFERSON LUIS FERRARI**

**Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo prata**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Mestre  
em Química.

Orientadora: Professora Marian Rosaly Davolos

**Araraquara  
2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## **DADOS CURRICULARES**

**JEFFERSON LUIS FERRARI**

### **1. DADOS PESSOAIS**

**1.1. Data de Nascimento: 09/04/1980**

**1.2. Nacionalidade: brasileira**

**1.3. Naturalidade: Jaú, São Paulo.**

**1.4. Estado Civil: Solteiro**

**1.5. Filiação:**

**1.5.1. Pai: Antonio Ferrari**

**1.5.2. Mãe: Inês Fonseca Ferrari**

**1.6. Profissão: Químico**

**1.7. Documento de Identidade: 32.387.751-5**

**1.8. Cadastro de Pessoa Física: 288.642.938-41**

**1.9. Endereço: Rua Voluntários da Pátria, 1390, Centro, Araraquara, São Paulo**

**1.10. Endereço Profissional: Rua Professor Francisco Degni s/n, Bairro Quitandinha, Araraquara, São Paulo.**

### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

**2.1. Graduação**

**Licenciatura em Química, concluído em Janeiro de 2004 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.**

**2.2. Pós-Graduação**

**Curso de pós-graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara – UNESP – nível: Mestrado concluído em Março de 2006.**

### **3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS**

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; RIBEIRO, C. A. ; DAVOLOS, M. R. . Estudo da reação de Decomposição Térmica de Oxalato de Estrôncio dopado com Ce<sup>3+</sup>. *Eclética Química*, São Paulo, v. 27, p. 315-328, 2002.

### **4. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NA FORMA DE PAINÉIS**

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; SANTOS, A. M. C.; DAVOLOS, M. R. Estudo espectroscópico da formação da fase cúbica de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5%at. a partir de precursor citrato. In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumo, 2005.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; SANTOS, A. M. C.; DAVOLOS, M. R. . Variações reticulares e espectroscópicas do luminóforo Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> em função da concentração de dopante. In: 28º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de resumos, 2005.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. . Estudo Espectroscópico do Material Luminescente Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub>. In: XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA. Livro de Resumos da XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; SANTOS, A. M. C.; DAVOLOS, M. R. . The effect of silver amount on the average size of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles. In: Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat, 2004, Fóz do Iguaçu. Livro de resumo sa SBPMat, 2004.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. . Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mean particle size decreasing by chemical treatment. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2004, São Carlos. Livro de Resumos.

PASQUALOTTO, S.; FERRARI, J. L.; DAVOLOS, M. R. . Preparação de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 3%at. a partir de hidróxicarbonatos para estudar o efeito do tratamentos com complexantes. In: XVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 2004, Ilha Solteira. CD-ROM, 2004.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. . Determinação de tamanho de microcristalito de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> a partir de precursor hidroxicarbonato com potencial aplicação laser. In: 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003.

FERRARI, J. L.; GOES, M. S.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. ; PAIVA-SANTOS, C. O. . Quantitative Analysis fo Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> using Rietveld Refinement. In: Sociedade Brasileira de Cristalografia, 2003, São Carlos. Sociedade Brasileira de Cristalografia, 2003.

FERRARI, J. L.; GOES, M. S. ; PIRES, A. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; DAVOLOS, M. R. Caracterização do Material Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> pelo método de Rietveld. In: 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003.

FERRARI, J. L.; Estágio Supervisionado presencial e atividades de formação de professores: do rascunho a arte final. In: VI Jornada de Educação, 2003, Assis, 2003.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. . Efeitos de impurezas na luminescência de Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> obtido por decomposição térmica de oxalato de estrôncio dopado com cério. . In: 25º Reunião Anual da SBQ, 2002, Poços de Caldas, 2002.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. . Caracterização do Luminóforo Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> Obtido a Partir de Oxalato de Estrôncio Dopado Com Ce<sup>3+</sup> Com Potencial Aplicação em FED. In: XIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp, 2002, Presidente Prudente. Livros de resumos, 2002.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M. ; DAVOLOS, M. R. . Espectros e decaimento da luminescência do de cerato de estrôncio. In: 10º Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2002, São Carlos. CD, 2002.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; RIBEIRO, C. A.; DAVOLOS, M. R. . Estudo da decomposição térmica de oxalato de estrôncio dopado com Ce<sup>3+</sup> como precursor de materiais luminescentes. In: XIII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 2001, BAURU. LIVRO DE RESUMOS, 2001. p. 118-118.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. . Obtenção e caracterização de oxalato de estrôncio dopado com Eu<sup>3+</sup> como precursor de compostos luminescentes. In: XII Congresso de Iniciação Científica - UNESP, 2000, São José do Rio Preto. XII Congresso de Iniciação Científica - UNESP - Ciências Exatas - Resumos, 2000. p. 102-102.

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R. Dependência do tempo de vida de emissão em relação à concentração do dopante no material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtido a partir de precursores citratos. In: 15º Encontro Regional de Química, 2005, Ribeirão Preto. Livro de resumos da 15º Encontro Regional de Química, 2005.

## **5. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NA FORMA ORAL**

FERRARI, J. L.; PIRES, A. M.; RIBEIRO, C. A.; DAVOLOS, M. R. Investigação da reação para a formação do cerato de estrôncio luminescente utilizando oxalato de estrôncio dopado com cério como precursor. In: XIII ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA E XXXI SEMANA DA QUÍMICA, 2001, ARARAQUARA. LIVRO DE RESUMOS, 2001. p. 173-173.

## **6. COLABORAÇÃO EM PROJETOS**

Título do Projeto: Preparação e propriedades de filmes de  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  a partir de hidroxicarbonatos dopados.

Aluno(a): Sheila Pasqualotto, Local / área: Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

## **7. PARTICIPAÇÃO EM ÓRGÃOS COLEGIADOS**

Coordenador do Departamento de Imprensa do Diretório Acadêmico Profº Drº Waldemar Saffiotti, Gestão: Ativa, 2002.

*Dedico aos meus pais Inês e Antonio,  
meus irmãos Carlos, Paulo (in memoriam) Esequiel e Edson,  
minhas cunhadas Marli, Ligia e Leda,  
meus sobrinhos Bruno, Beatriz, John, Letícia, Bianca e Camilli  
e à minha namorada Daniela*

## *Agradecimentos*

*Agradeço a Deus pelo dom da vida e pelo maravilhoso mundo da química que ele me deu a oportunidade de conhecer!*

*À minha orientadora Marian Rosaly Davolos, pela sua enorme paciência, atenção e sua dedicação como orientadora, que Deus a abençoe sempre, meu muito obrigado!*

*À minha amiga Ana Maria Pires, pois minha formação dependeu de você! Você foi demais para mim! Muito Obrigado e que Deus a abençoe.*

*Ao professor Marco Antonio Couto dos Santos pelo apoio e colaboração para a realização deste trabalho, sou muito grato por isso!*

*Ao padre Oswaldo Baldan pela ajuda e compreensão durante todos os anos vividos aqui em Araraquara, que Deus o abençoe!*

*Ao Grupo de Materiais Luminescentes (GML) pelo apoio e suporte para a realização deste trabalho.*

*Ao Laudemir Carlos Varanda, pelo apoio e sugestões durante a realização desse trabalho, meu muito obrigado.*

*À Patrícia Mattos, Vilma Pestana, Célia Coelho e Sandra Pavanelli pela atenção dispensada sempre que necessitei, da seção de pós-graduação.*

*A todos os funcionários da biblioteca do IQ – Araraquara, em especial Valéria e Camila.*

*À Geni, Delourdes e Neuzinha da Seção Técnica Acadêmica pela atenção e amizade por todos esses anos vividos aqui no IQ – Araraquara, meu muito obrigado.*

*Aos formandos 2004 pela amizade.*

*Ao Pessoal do Grupo de Materiais Luminescentes (GML): Sergio, Juliana Flor, Roberto (quick), Renata (ZETA), Alison (Pão), Sheila, Igor, Thiago, Edson (Araketu), Cristina e Bruno (Curumim).*

*Ao Professor Drº Igor Skripachev.*

*Aos meus amigos, Marcio, Selma, Ademir, meu muito obrigado.*

*Aos inseparáveis Marco (Zeblim), Éder (Sem Vergonha) e Agnaldo (Pino) que tornaram para mim essa fase do mestrado mais fácil de se trabalhar, jamais esquecerei vocês. Valeu!!!!*

*À minha nova irmã, Mariana Cafeu, pela compreensão das “pernoites” necessárias sem ao menos pedir. Meu muito obrigado!*

*À minha namorada Daniela pela força, compreensão, amizade, fraternidade e também por estar sempre ao meu lado. Eu Te amo!*

*À Marli e Rose do posto Fapesp pela disponibilidade às nossas necessidades, muito obrigado!*

*Agradeço à Fapesp pela bolsa concedida e a todo apoio para a realização deste trabalho.*

*Obrigado!*

*Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo prata.*

*“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério.  
É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda a ciência e arte.  
O Homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e  
estupefação, esse já está, por assim dizer, morto e tem os olhos extintos”.*

*Albert Einstein*

### **Resumo**

Este trabalho apresenta o estudo da decomposição térmica em diferentes temperaturas da resina precursora obtida pelo método citrato, assim como as características estruturais e as propriedades ópticas dos materiais constituídos por  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes proporções e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag também em diferentes proporções. Estudos das propriedades fotoluminescentes e estruturais dessa matriz cristalina obtida pelo método citrato revelaram que a dopagem de 5% at. de  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresenta a maior intensidade relativa de emissão e essa proporção de  $\text{Eu}^{3+}$  foi utilizada no estudo da decomposição térmica da resina precursora. A partir dos resultados de decomposição térmica o co-dopante Ag foi adicionado em 1, 3, 5 e 7% na preparação da resina, posteriormente tratada em 750 °C/4 h e 900 °C/4 h para a obtenção dos materiais. Com 1% de Ag e tratamento a 750 °C/4 h o material apresenta a maior intensidade de emissão e a formação de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ , comprovada por voltametria cíclica e por reflectância na região do UV-Vis. Já, no material tratado a 900 °C/4 h, não é observada a formação de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ , no entanto, a amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo 1% de Ag apresenta a maior intensidade relativa de emissão. O filme preparado com nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo 1% de Ag obtidas a 900 °C/4 h foi recoberto com siloxano preparado a partir de solução de metiltrimetoxisilano. Esse filme recoberto apresenta boa aderência ao substrato vítreo assim como luminescência detectável. Assim, os métodos utilizados para a preparação do material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo 1% de Ag e para a deposição dos filmes são adequados para otimização de propriedades fotoluminescentes.

**Palavras-chaves:** Luminescência, Európio, Prata.

## **Abstract**

This work deals with the thermal decomposition study of the precursor resin prepared from the citrate method in different heat treatment temperatures along with structural features and optical properties of materials composed by  $\text{Y}_2\text{O}_3$  containing  $\text{Eu}^{3+}$  in different molar ratios:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5 at.% containing 1, 3, 5 and 7 at.% of Ag prepared at 750 °C / 4 h and 900 °C / 4 h. The studies on the structural and optical properties revealed that the addition of 5 at.% of  $\text{Eu}^{3+}$  to the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  matrix gave rise to the highest relative emission intensity. This amount of  $\text{Eu}^{3+}$  was used in the thermal decomposition study of the precursor resin. Therefore the co-dopant Ag was added to the resin preparation and it was heat treated at 750 °C / 4h and 900 °C / 4h. Among the materials obtained at 750 °C / 4 h it was observed the formation of  $\text{Ag}^0$  nanoparticles when Ag was present in 1 at.%, as also evidenced by cyclic voltammetry and UV-Vis reflectance spectroscopy. This was the sample liable for the highest emission intensity among all materials. The formation of  $\text{Ag}^0$  nanoparticles was not observed in the material fired at 900 °C / 4 h, even though the highest relative emission intensity was obtained for the sample  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  containing 1 at.% of Ag compared to materials prepared at 750 °C / 4 h. Then this material was chosen for the preparation of the luminescent film. The film prepared with  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles containing 1 at.% of Ag fired at 900 °C / 4 h was covered with silanol obtained from an MTMS solution. The covered film presented suitable adherence to the glass substrate as well as good luminescence. This way the preparation method of the luminescent material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  containing 1 at.% of Ag, along as that of the film, turned out to be successful in preparing materials with high relative emission intensity and good adherence to the substrate, respectively.

**Keywords:** Luminescence, Europium, Silver.

***Lista de abreviaturas***

v - velocidade de passo

Å – angstrom

CRT – cathode ray tube

CVD – chemical vapour deposition

DRX – difratometria de raios X

Edta – ácido etilenodiaminotetracético

EDX – análise por energia dispersiva de raios X

ELD – emission lighth display

EPL – espectroscopia de fotoluminescência

FED – field emission display

FTIR – espectroscopia vibracional de absorção na região do IV

Ia - corrente anódica

Ic - corrente catódica

LED – light emission display

MET – microscopia eletrônica de transmissão

min - minuto

$\text{mm}^3$  - milímetro cúbico

MTMS – metiltrimetóxisilano

N - número de sítios cristalográficos

PEG – polietilenoglicol

Rc - distância crítica entre os íons no retículo

UV-Vis – região do ultravioleta e visível

VC – voltametria cíclica

W - watts

*Nanopartículas de óxido de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo prata.*

Xc - concentração crítica de íons

XPS – espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X

## Apresentação

Esta dissertação tem como objetivo geral estudar o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  sem e com prata na forma de pó e de filme obtidos a partir de precursores citratos, visando intensificar a emissão do ativador no sistema. O trabalho está apresentado em duas partes, cada uma abordando os dois tipos de material, ou seja, pó ou filme. A parte I foi subdividida em outras 5, onde foi enfatizado o estudo do melhor teor de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , o estudo da decomposição térmica da resina contendo o melhor teor de  $\text{Eu}^{3+}$ , a obtenção do material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag em diferentes quantidades tratado a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , a obtenção do mesmo material tratado térmicamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  e também a obtenção do material luminescente contendo Cu em 1 e 3%.

Com base nos melhores resultados de rendimento quântico e intensidade relativa de emissão, o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag1% foi utilizado para a obtenção do filme que será apresentado na parte II desta dissertação.

**Lista de Figuras**

Figura I 1 Diferentes simetrias do íon $\text{Y}^{3+}$ na estrutura $\text{Y}_2\text{O}_3$ cúbica (tipo C), PIRES, A. M. (2001). .....	22
Figura I 2 Esquema simplificado do efeito plasmon na superfície da nanopartícula metálica, agindo sobre o íon terra-rara numa matriz cristalina. ....	26
Figura I 3 Representação esquemática e ordem de grandeza dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração $4f^n$ do íon $\text{Eu}(\text{III})$ (BUNZLI <i>et. al.</i> , 1999 apud SIGOLI, 2001). ....	31
Figura I.1 1 Fluxograma do procedimento experimental utilizado para a preparação dos materiais. ....	34
Figura I.1 2 Difrátogramas dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_3$ contendo $\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações, obtidos a partir do tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato. ....	38
Figura I.1 3 Espectros de excitação à temperatura ambiente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes porcentagens de $\text{Eu}^{3+}$ obtidos pelo tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar da resina preparada a partir do método citrato, fixando-se a emissão em $611,5\text{ nm}$ (região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ ), utilizando-se fendas de emissão e de excitação de $1\text{ mm}$ . ....	40
Figura I.1 4 Espectros de emissão à temperatura ambiente dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes porcentagens de $\text{Eu}^{3+}$ obtidos pelo tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar da resina preparada a partir do método citrato, fixando-se a excitação em $261\text{ nm}$ (região de transferência de carga entre $\text{O}^{2-}$ e $\text{Eu}^{3+}$ ) e com fendas de excitação de $0,5\text{ mm}$ e de emissão $0,3\text{ mm}$ . ....	42
Figura I.1 5 Intensidade de luminescência em função do teor de $\text{Eu}^{3+}$ (mols de $\text{Eu}^{3+}$ /mols de $\text{Y}^{3+}$ ) na matriz de $\text{Y}_2\text{O}_3$ obtida pelo tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar, da resina preparada a partir do método citrato. ....	43
Figura I.2 1 Difrátogramas de raios X dos produtos da decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato, tratada termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera estática de ar. ....	49
Figura I.2 2 Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras produtos de decomposição térmica da resina obtida pelo método citrato, tratada termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera estática de ar. ....	50
Figura I.2.3 Espectros de emissão dos produtos de decomposição térmica em diferentes temperaturas (sob atmosfera de ar) da resina obtida pelo método citrato com excitação em $261\text{ nm}$ (região de transferência de carga entre $\text{O}^{2-}$ e $\text{Eu}^{3+}$ ). ....	53
Figura I.2 4 Espectros de excitação dos produtos de decomposição térmica em diferentes temperaturas (sob atmosfera de ar) da resina obtida pelo método citrato com emissão fixada em $611,5\text{ nm}$ (região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ ). ....	55
Figura I.3. 1 Difrátogramas de raios X do material $\text{Y}_2\text{O}_3$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ em $5\%$ at. contendo Ag em $1, 3, 5$ e $7\%$ , obtidos a partir do tratamento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. ....	63
Figura I.3. 2 Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\ 5\%$ at. e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\ 5\%$ at.,Ag $5\%$ obtidos a partir do tratamento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. ....	65
Figura I.3. 3 Espectro contínuo de XPS do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\ 5\%$ at. contendo $7\%$ de Ag obtido a partir do tratamento térmico a $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. ....	66
Figura I.3. 4 Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente com emissão fixada em $611,5\text{ nm}$ , das amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\ 5\%$ at. e de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\ 5\%$ at. contendo Ag em	

- 1, 3 e 5% obtidas a partir do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato..... 68
- Figura I.3. 5 Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm, dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidos através do tratamento térmico da resina preparada pelo método citrato, a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar..... 70
- Figura I.3. 6 Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm ampliados na região de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  referentes às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidas através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, preparada pelo método citrato..... 72
- Figura I.3. 7 Intensidade de emissão do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. com a ausência ou presença de prata em 1, 3 e 5% na forma de pó, preparado pelo método citrato com tratamento térmico da resina a 750 °C / 4 h em atmosfera estática de ar..... 73
- Figura I.3. 8 (a) Curvas de decaimento de luminescência obtida em temperatura ambiente fixando-se excitação em 261 nm (região da transição de transferência de carga) e emissão em 611,5 nm (máxima intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) e (b) linearização das curvas de decaimento. Esses resultados são referentes aos materiais preparados a partir de tratamento térmico da resina obtida pelo método citrato, a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar..... 75
- Figura I.3. 9 Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm, do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 7% preparado através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, obtida pelo método citrato..... 77
- Figura I.3. 10 Espectros de emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  obtidos a temperatura ambiente com excitação em 261 nm, dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at (fase cúbica) e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo 7% de Ag (fase cúbica e monoclinica). ..... 78
- Figura I.3. 11 Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo 7% de Ag fixando-se excitação na transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  localizadas em 611,5 e 618,7 nm atribuídas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios da fase cúbica e monoclinica, respectivamente..... 80
- Figura I.3. 12 Fotomicrografias por MET das amostras **(a)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. **(b)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, **(c)** partículas de Ag encontradas na amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, **(d)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag3%, e **(e)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%..... 81
- Figura I.3. 13 Espectros de energia dispersiva de raios X dos materiais **(a)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1% e **(b)** partículas de Ag presente no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, Figura 1.3.12(b), **(c)** e **(d)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%. ..... 83
- Figura I.3. 14 Histogramas da distribuição média de tamanho das partículas dos materiais (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at., (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag 1%, (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag 3% e (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%, obtidos através do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina, preparada pelo método citrato. .... 84
- Figura I.3. 15 Voltamogramas cíclicos obtidos para (1)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e (2)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo nanopartículas em Ag1% em solução de nitrato de potássio sobre eletrodo de pasta de carbono com passo de  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ..... 86
- Figura I.3. 16 Espectros de reflectância na região do UV-Vis dos materiais preparados através do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina obtida pelo método citrato. .... 87
- Figura I.4 1 Difractogramas de raios X dos materiais obtidos a partir do tratamento térmico a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. .... 93
- Figura I.4 2 Espectros de emissão dos materiais, produtos de decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato, aquecidos a 900 °C/4 h em atmosfera

estática de ar. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente fixando-se excitação em 261 nm, região da banda de transferência de carga  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ . ..... 95

Figura I.4 3 Espectros de excitação dos materiais, produtos de decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato aquecidos a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente fixando-se a emissão em 611,5 nm, transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $Eu^{3+}$ . ..... 96

Figura I.4 4 Intensidade de emissão do material  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. em função da ausência ou presença de prata em 1, 3 e 5% na forma de pó, preparado pelo método citrato com tratamento térmico da resina a 900 °C / 4 h em atmosfera estática de ar. .... 97

Figura I.4 5 Fotomicrografias por MET das amostras de (a)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at., (b)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at. Ag1%, (c)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at. Ag3%, e (d)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at. Ag5% obtidos pelo tratamento térmico da resina precursora a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, preparada pelo método citrato. .... 99

Figura I.4 6 Histogramas da distribuição média de tamanho das partículas dos materiais (a)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at., (b)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at. Ag1% e (c)  $Y_2O_3:Eu$ 5% at. Ag3% obtidos pelo tratamento térmico a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato. .... 100

Figura I.4 7 Voltamograma cíclico da amostra de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo Ag 1% obtida pelo tratamento térmico à 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. Solução de  $KNO_3$  1 mol·L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito de suporte e eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. As medidas foram feitas com passo de  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>. .... 101

Figura I.4 8 Reflectância dos materiais  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo Ag 1% obtidos pelo tratamento térmico à 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato. .... 102

Figura I.5 1 Linha de purificação de gás (mistura verde – 3,91% de H<sub>2</sub> e 96,09% de N<sub>2</sub>). ..... 106

Figura I.5 2 Difrátogramas do  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% contendo Cu em 1 e 3% obtidas a partir do método citrato tratadas termicamente a 750 °C/ 4 h em atmosfera estática de ar. .... 108

Figura I.5 3 Difrátogramas dos materiais  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. contendo Cu em 1 e 3% obtidos a partir do método citrato, tratados termicamente a 750 °C por 4 horas em atmosfera redutora (mistura verde). .... 109

Figura I.5 4 Espectro contínuo de XPS da amostra  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo 3% de Cu após tratamento térmico em atmosfera redutora (mistura verde). .... 110

### Lista de Tabelas

Tabela I 1 Valores dos raios iônicos e cristalinos dos íon  $Y^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  com diferentes número de coordenação (HUHHEY; KEITER; KEITER, 1993, p. 114-117). ..... 23

Tabela I 2 Grupos funcionais e suas respectivas regiões de absorções no infravermelho (NAKAMOTO, 1977, p.129 e 279). .... 51

Tabela I.3. 1 Atribuições das transições do íon  $Eu^{3+}$  na região entre 570 e 660 nm. .... 71

Tabela I.3.2 Valores dos tempos de vida de decaimento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , dos materiais  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. e de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidas através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, obtida pelo método citrato. .... 76

**Sumário**

<b>Capítulo I: Óxidos na forma de pó</b> .....	<b>20</b>
I.1 INTRODUÇÃO .....	21
I.1.1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	21
<b>Capítulo I.1: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> em 0,5; 3; 5 e 7% at.</b> .....	<b>32</b>
I.1.1. OBJETIVOS. ....	33
I.1.2. EXPERIMENTAL. ....	33
I.1.2.1. Obtenção do material Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contendo Eu <sup>3+</sup> em 0,5; 3; 5 e 7%at. ....	33
I.1.2.2. Difratomia de Raios X (DRX). ....	35
I.1.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência (EPL). ....	35
I.1.2.4. Rendimento Quântico e medidas de intensidade. ....	35
I.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....	37
I.1.3.1. Escolha da melhor concentração de Eu <sup>3+</sup> na matriz de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , obtida pelo tratamento térmico da resina a 800 °C/4 h em atmosfera estática de ar. ....	37
I.1.4. CONCLUSÕES. ....	44
<b>Capítulo I.2: Estudo da decomposição térmica da resina precursora contendo Eu<sup>3+</sup> 5% at.</b> .....	<b>45</b>
I.2.1. OBJETIVO. ....	46
I.2.2. EXPERIMENTAL. ....	46
I.2.2.1. Tratamento térmico a 100, 200, 300, 400, 500, 600, 750 °C/4 h da resina precursora. ....	46
I.2.2.2 – Difratomia de raios X (DRX) .....	47
I.2.2.3 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR). ....	47
I.2.2.4 – Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) .....	47
I.2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....	48
I.2.3.1. Escolha da melhor temperatura de tratamento térmico da resina precursora para a obtenção do material Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% at. ....	48
I.2.4. CONCLUSÕES. ....	56
<b>Capítulo I.3: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 5% at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7% tratado termicamente a 750 °C/4 h</b> .....	<b>57</b>
I.3.1. OBJETIVO. ....	58
I.3.2. EXPERIMENTAL. ....	58
I.3.2.1. Obtenção das partículas de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% at. e Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%. ....	58
I.3.2.2 – Difratomia de raios X (DRX) .....	59
I.3.2.3 – Microscopia eletrônica de Transmissão (MET). ....	59
I.3.2.4 – Análise por Energia Dispersiva de raios X (EDX) .....	59
I.3.2.5 – Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) e medidas de intensidades. ....	60
I.3.2.6 – Decaimento de fotoluminescência .....	60
I.3.2.7 – Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS). ....	60
I.3.2.8 – Voltametria cíclica (VC) .....	61
I.3.2.9- Reflectância na região do UV-Vis. ....	62
I.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES. ....	62
I.3.3.1. Caracterizações estruturais dos materiais. ....	62
I.3.3.1.1. Composição estrutural do material Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5%at. contendo 7% de Ag. ....	66
I.3.3.2. Propriedades ópticas. ....	68

I.3.3.2. 1 Propriedades ópticas do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. contendo 7% de Ag.	77
I.3.3.3. Caracterizações morfológicas.	81
I.3.3.4. Análise do estado de oxidação da Ag presente no material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. contendo Ag 1%.	85
I.3.4. CONCLUSÕES.	88
<b>Capítulo 1.4: <math>\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}</math> 5% at. contendo Ag em 1, 3 e 5% tratado térmicamente a 900 °C/4 h</b>	<b>90</b>
I.4 1- PARTE EXPERIMENTAL	91
I.4.1.1 - Obtenção dos materiais	91
I.4.1.2 - Difractometria de raios X (DRX)	91
I.4.1.3 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) e medidas de intensidade.	92
I.4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	92
I.4.1.5 - Voltametria Cíclica (VC)	92
I.4.1.6 - Reflectância na região do UV-Vis	92
I.4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
I.4.3 - CONCLUSÃO	103
<b>Capítulo I.5: <math>\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}</math> 5% at. contendo Cu em 1 e 3%</b>	<b>104</b>
I.5.1. OBJETIVO.	105
I.5.2. EXPERIMENTAL.	105
I.5.2.1. Obtenção das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5% at. contendo Cu em 1 e 3%.	105
I.5.2.2 - Difractometria de raios X (DRX)	105
I.5.2.3. - Tratamento Térmico dos óxidos contendo Cu.	105
I.5.2.4. - Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios X (XPS)	107
I.5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.	107
I.5.3.1. Caracterizações estruturais dos materiais.	107
I.5.4. CONCLUSÕES	111
<b>Capítulo II: Filmes de óxidos</b>	<b>112</b>
II.1 - INTRODUÇÃO	113
II.2 - OBJETIVO	118
II.3 - PARTE EXPERIMENTAL	118
II.3.1 - Obtenção dos filmes	118
II.3.2 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL)	119
II.3.3 - Espectroscopia de Absorção na região do Ultra-violeta e visível (UV-Vis).	120
II.3.4 - Microscopia Óptica (MO)	120
II.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	120
II.5 - CONCLUSÕES	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS	126
PERSPECTIVAS	130
REFERÊNCIAS	131

# **Capítulo I: Óxidos na forma de pó**

## I.1 INTRODUÇÃO

### I.1.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

As propriedades ópticas dos íons terra-rara em matrizes de óxidos inorgânicos continuam recebendo grande atenção em termos de suas propriedades fundamentais para estudos e desenvolvimento tecnológico, (OOMEN, 1992; RONDA, 1997).

O óxido de ítrio dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  é um dos principais materiais emissores de luz na região vermelha do espectro eletromagnético e muito utilizado na indústria para fabricação de lâmpadas e dispositivos laser de estado sólido (OOMEN, 1992). As propriedades ópticas desse material são diretamente dependentes das transições intraconfiguracionais dos níveis  $4f^6$  de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e sua emissão mais intensa é atribuída à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  localizada em aproximadamente 611 nm.

As propriedades ópticas são dependente do íon terra-rara emissor e também da matriz utilizada. O  $\text{Y}_2\text{O}_3$  já mencionado é considerado, portanto, excelente matriz hospedeira para íons ativadores trivalentes que apresentam propriedades luminescentes. O efeito do campo ligante sobre os níveis de energia leva à quebra a degenerescência, formando novos subníveis responsáveis pelas propriedades ópticas observadas. Desta forma torna-se fundamental a correlação entre estrutura cristalina e a propriedade óptica do íon emissor, (DIMITRIENKO, *et. al*, 1991).

Dentro deste contexto, a natureza dos sesquióxidos de terras-raras apresenta diferentes fases cristalinas que são dependentes do processo de preparação e dos precursores utilizados. GOLDSCHIMIDT, *et. al.*, (1925), iniciaram o estudo sistemático dos sesquióxidos de terras-raras, embora a grande semelhança presente em suas propriedades químicas individuais dificultou a obtenção de amostras com pureza suficiente para um estudo detalhado desses óxidos. Mesmo com a pequena diferença entre os raios iônicos dos cátions desses materiais,

foi possível distinguir três estruturas para a série, sendo designadas pelos autores como tipo A, B e C, ainda em uso atualmente.

A estrutura do tipo A é hexagonal, apresenta grupo espacial  $P3m1$  e cada cátion trivalente é rodeado por sete ânions oxigênicos. A estrutura do tipo B é monoclínica, grupo espacial  $C2/m$  onde os cátions se localizam em três diferentes sítios de simetria, (CROMER, 1957). A estrutura do tipo C é cúbica, e pertence ao grupo  $Ia3$ , onde os cátions se localizam em dois diferentes sítios de simetria, (PAULING, 1930).

Na estrutura cúbica do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , cada íon  $\text{Y}^{3+}$ , representado por  $\text{M}^{3+}$ , é rodeado por seis óxidos localizados nos vértices de um cubo como pode ser observado na Figura I.1.

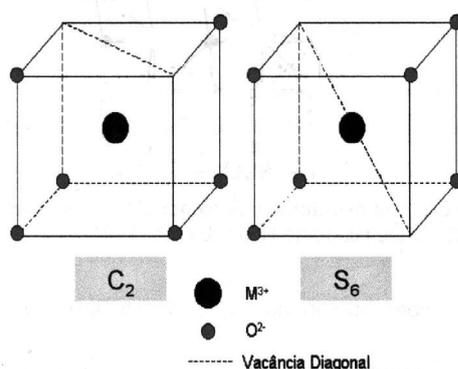


Figura I 1 Diferentes simetrias do íon  $\text{Y}^{3+}$  na estrutura  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cúbica (tipo C), PIREZ, A. M. (2001).

Dois dos vértices estão vazios e podem tanto se localizar em um mesmo plano do cubo ou em planos opostos formando em ambos os casos uma diagonal, resultando em dois sítios de simetria ( $C_2$  e  $S_6$ ). No entanto quando o íon  $\text{Eu}^{3+}$  é adicionado como dopante na estrutura, ele tende a substituir o íon ítrio (uma vez que os raios iônicos desses íons são muito semelhantes) ocupando os sítios de maneira aleatória (FOREST; BAN, 1969). Para melhor comparação, a seguir na Tabela I.1, são apresentados os valores dos raios iônicos e raios cristalinos de acordo com os diferentes números de coordenação desses dois íons terra-rara.

Tabela I 1 Valores dos raios iônicos e cristalinos dos íon  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  com diferentes número de coordenação (HUHHEY; KEITER; KEITER, 1993, p. 114-117).

Número de coordenação	$\text{Y}^{3+}$		$\text{Eu}^{3+}$	
	Raio Iônico (Å)	Raio Cristalino (Å)	Raio Iônico (Å)	Raio Cristalino (Å)
VI	1,040	1,04	1,087	1,09
VII	1,100	1,10	1,150	1,15
VIII	1,159	1,16	1,206	1,21
IX	1,215	1,22	1,260	1,26

O número de ligantes ligados diretamente ao átomo central, localizados na primeira esfera de coordenação, dá origem ao número de coordenação e esse por sua vez impõe as simetrias que o átomo central pode ocupar no sistema (podendo ser um sistema cristalino ou em sistemas formado por complexos).

Especificamente as simetrias  $C_2$  e  $S_6$  ocupada pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  no sistema cúbico do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , são muito importantes e fundamentais para a propriedade luminescente deste material. O sítio  $S_6$  possui centro de inversão onde as transições f-f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são proibidas por dipolo elétrico. Já na simetria  $C_2$ , que não possui centro de inversão, as transições são permitidas por dipolo elétrico e conseqüentemente este último sítio tem uma contribuição maior para a emissão referente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (JIA, *et. al.*, 2004).

Com o passar dos anos novos métodos de preparação do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  têm sido muito estudados no intuito de compreender como essas rotas influenciam no tamanho de partículas, na estrutura cristalina e conseqüentemente nas propriedades espectroscópicas (LEE, *et. al.*, 2000; JING, *et. al.*, 1999; YANG, *et. al.*, 1999; CANNAS, *et. al.*, 2002; SCHMECHEL, *et. al.*, 2001). Materiais formados por nanopartículas apresentam propriedades diferentes daqueles formados por partículas maiores, o que é um resultado do efeito de superfície. Desta forma, rotas químicas ou físicas de obtenção de materiais formados

por partículas nanométricas têm sido muito estudadas por ZHANG, *et. al.*, (2002) e por PIRES, *et al.*, (2004), entre outros.

No âmbito tecnológico de obtenção de nanomateriais que apresentem propriedades ópticas, o aumento da luminosidade e a resolução nas imagens dos dispositivos são de grande importância. Materiais na escala nanométrica oferecem a possibilidade de melhorar a performance no brilho, uma melhor definição da imagem e um melhor empacotamento dessas partículas na fabricação da tela (*screen packing*). Conseqüentemente o conhecimento do potencial desses materiais de baixas dimensões é de grande importância na fabricação de nanodispositivos, os quais requerem o entendimento de suas propriedades fundamentais (BEHRENS, *et. al.*, 1989).

Nos últimos vinte anos, uma parcela considerável de trabalhos sobre as propriedades espectrais do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  na forma de *bulk* tem sido relatada na literatura ( SILVER *et. al.*, 2001; MISHRA, *et. al.*, 1992; HUSSON, *et. al.*, 1999; MISTUNGA; UESUGI, 1992; PAPPALARDO; HUNT, 1985; KONRAD, *et. al.*, 1999).

Muitos trabalhos também são relatados na literatura sobre esse mesmo material, embora na escala nanométrica (ZHANG, *et. al.*, 2003; PENG, *et. al.*, 2003; PENG, *et. al.*, 2003). Recentemente, SCHMECHEL, *et. al.*, (2001), estudaram as propriedades luminescentes do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocristalino, observando que a eficiência quântica no processo de luminescência é bem menor quando comparada ao mesmo material na forma de *bulk*. Esse efeito pode ser explicado pela presença de defeitos na superfície da nanopartícula, que são bem maiores do que os defeitos presentes no *bulk*. Em conseqüência, grande parte de artigos presentes na literatura sobre o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  mostra a relação entre as propriedades ópticas com a forma e tamanho das partículas. A diferença no tamanho de partículas tem efeito direto nas contribuições sobre a densidade de estado na formação das bandas de condução e de valência, *dangling bonds* e desordem estrutural na superfície dessas

partículas. Sendo assim, a energia do campo cristalino ao redor do íon emissor é alterada, resultando em propriedades ópticas diferentes para materiais em escala micrométrica e nanométrica (BAZZI, *et. al.*, (2003).

Com os conhecimentos mais aprofundados das propriedades do íon terra-rara foi possível explorar ainda mais as suas características ainda desconhecidas, como por exemplo, a modificação da energia do campo ligante alterando os ligantes e/ou matrizes, (ZHANG, *et. al.*, 2003) que podem contribuir com o aumento da intensidade de emissão de materiais luminescentes.

Diversas características podem contribuir com a intensificação da emissão do íon terra-rara, dentre eles a escolha da matriz, controle de defeitos, escolha do sensibilizador ideal e um dos efeitos que têm sido relatados na literatura é o efeito plasmon que ocorrem em superfície de nanopartículas metálicas. Quando a radiação eletromagnética interage com a superfície das nanopartículas metálicas, um momento de dipolo induzido é formado e oscila na mesma frequência dessa radiação incidente. Esse dipolo induzido oscilante forma um novo campo que pode interagir o íon terra-rara intensificando a emissão. Para melhor visualização deste fenômeno, a Figura I.2, ilustra o efeito plasmon que ocorre na superfície da nanopartícula metálica e a interação desse campo gerado, como o íon terra-rara.

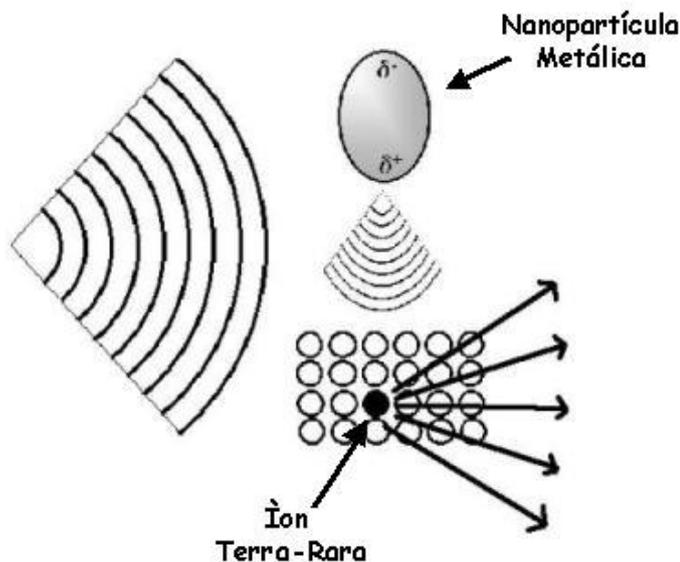


Figura I 2 Esquema simplificado do efeito plasmon na superfície da nanopartícula metálica, agindo sobre o íon terra-rara numa matriz cristalina.

Muitos trabalhos na literatura têm apresentado resultados sobre o efeito de nanopartículas de prata metálica nas propriedades ópticas de íons terra-rara. MALTA, *et. al.* (1985) observaram que dependendo da frequência de excitação assim como da concentração de prata na matriz do material estudado, há um significativo aumento da fluorescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Anos depois MALTA, *et. Al.* (1990) também observaram que a razão de transferência de energia entre nanopartículas de prata metálica e o íon terra-rara emissor, é dependente do tamanho da nanopartícula, podendo afetar na eficiência quântica de emissão, supressão de luminescência e também na fluorescência do íon.

Mais tarde, COUTO; MALTA; SÁ, (1992); SANTOS, (1992), também observaram o efeito de nanopartículas de prata na fluorescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  presentes em vidros fluoroboratos. Foi observada uma banda de absorção na região de 425 nm que foi atribuída ao efeito plasmon na superfície da partícula de prata que interfere nas propriedades ópticas do íon terra-rara.

NABIKA, *et. al.*, (2003) também relataram a adição de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  em complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  (ligante dinicotínico) na tentativa de intensificar a emissão de complexos luminescentes de  $\text{Eu}^{3+}$ . Nesse sistema, o ligante se localiza em ponte, de um lado o íon terra-rara e do outro a nanopartícula metálica de prata e o resultado foi um aumento da intensidade da emissão do íon terra-rara que é dependente da concentração de nanopartículas no sistema. Recentemente GUO, *et. al.*, (2005) obtiveram filmes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo nanopartículas de Au. Em seus resultados foi observada transferência de carga entre o Au e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , apesar de uma diminuição da intensidade de emissão do íon terra-rara. NARANJO, *et. al.*, (2005) também observaram um aumento na intensidade de emissão do  $\text{Pr}^{3+}$  localizado em vidros a base de  $\text{PbO-GeO}_2$ , quando nanopartículas de prata é presente.

A radiação plasmon gerada na superfície das nanopartículas metálicas interage com as propriedades ópticas que os íons terras-raras apresentam. Essas propriedades ópticas são originadas pelas características atômicas que as terras-raras possuem no qual os orbitais f são fracamente afetados pelo efeito do campo cristalino, devido à blindagem pelas camadas mais externas 5s e 5p.

Os espectros de absorção e de emissão são constituídos de bandas estreitas. Os diversos estados são originados em função da quebra de degenerescência da configuração eletrônica  $4f^n$  devido à interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante (MALTA, 1982).

Os íons terra-rara(III) com os orbitais 4f incompletos absorvem a radiação eletromagnética na região do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo. As absorções nessas regiões ocorrem em função de transições eletrônicas intraconfiguracionais nos estados provenientes dos orbitais 4f incompletos. Geralmente, existem três tipos de transições: as  $4f \rightarrow 4f$ , a transição  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  e a transferência de carga entre os ligantes e os íons terras-raras.

As transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  ocorrem na região do ultravioleta próximo e visível para os compostos de cério(III), praseodímio(III) e térbio(III). Estas transições apresentam-se largas e o nível 5d é desdobrado pelo campo ligante situado ao redor do íon. Bandas de transferência de energia são comumente verificadas nos complexos de samário(IV), európio(III), túlio(III), itérbio(III) e cério(IV). As posições energéticas destas bandas são dependentes das propriedades dos ligantes e dos íons metálicos.

Entre as transições descritas, as mais exploradas são as transições intraconfiguracionais  $4f^n$  que sofrem a quebra da degenerescência, dos vários estados dessa configuração, pelo campo ligante (os desdobramentos Stark são da ordem de  $100 \text{ cm}^{-1}$ ) (JORGENSEN; JUDD, 1964). Portanto, quando ocorrem transições a partir de um termo espectroscópico da configuração  $4f^n$  para outro, a banda de absorção é extremamente fina e, portanto, similares aquelas de átomos livres. Os espectros de absorção mais simples são observados para os íons cério(III) ( $f^1$ ) e itérbio(III) ( $f^{13}$ ), sendo que os outros íons terras-raras apresentam espectros mais complexos em função das configurações eletrônicas existentes.

Os espectros de emissão da maioria dos íons trivalentes consistem e, já são bem conhecidos, de bandas finas de emissão correspondentes às transições f-f. Essa emissão intrinsecamente fina advém, novamente, da blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons 5s e 5p como já mencionado anteriormente e por se tratarem de transições intraconfiguracionais, entretanto, nem todas as possíveis transições resultam em emissão de luz. Os fenômenos de decaimento radiativos e não radiativos estão intimamente relacionados com os vizinhos mais próximos. Os íons terras-raras (III), em particular aqueles situados no meio da série, tal como samário, európio, térbio, disprósio, formam compostos inorgânicos e complexos com ligantes orgânicos capazes de emitir luz na região do visível quando excitados no ultravioleta e ultravioleta próximo. Estes diferentes tipos de processos luminescentes podem ser

esquemáticamente representados por diferentes diagramas de energia, abordando os estados eletrônicos dos ligantes orgânicos e dos íons terras-raras.

De forma geral, os estados de um íon livre devem satisfazer a Equação de Schrödinger,

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Soluções exatas para esta função são obtidas apenas para sistemas monoelétrônicos e para os osciladores harmônicos. Portanto, para sistemas multieletrônicos utiliza-se a aproximação do campo central, ou seja, cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e dos n-1 elétrons.

O Hamiltoniano do íon livre,  $H_{IL}$ , para íons terras-raras é composto por uma parte relativa ao campo central,  $H_0$  e por diversas outras interações, as quais de um modo geral, são tratadas como perturbações. Dentre as diversas perturbações, a repulsão intereletrônica,  $H_{RE}$ , e a interação spin-órbita,  $H_{SO}$ , são as mais relevantes.

$$H_{IL} = H_0 + H_{RE} + H_{SO} \quad (2)$$

O Hamiltoniano do campo central  $H_0$  estabelece a energia das diferentes configurações eletrônicas possíveis (KITAI, 1993, p. 17). A degenerescência de uma configuração será igual ao número de determinantes de Slater possíveis de se escrever com os números quânticos de spin. O Hamiltoniano do campo central pode ser descrito como mostra a Equação 3.

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{(ri)} \right] \quad (3)$$

Onde o potencial  $U(r_i)$  representa um operador efetivo que considera a atração elétron-núcleo e um potencial médio criado pelos outros elétrons.

$H_{RE}$  é o Hamiltoniano de repulsão coulômbica (repulsão intereletrônica), que quebra a degenerescência das configurações nos termos  $^{2S+1}L$  que são escritos em função dos parâmetros de Racah ou a partir das integrais de Slater. O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica pode ser escrito como:

$$H_{RE} = \sum_{i \geq j=a}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4)$$

$H_{SO}$  é o operador de interação entre os momentos angulares de spin e orbital do elétron (interação spin-órbita). A degenerescência dos termos  $^{2S+1}L$ , que é dado por  $(2S+1) \times (2L+1)$ , é quebrada nos níveis  $^{2S+1}L_J$  que por sua vez possui degenerescência  $(2J+1)$ . O Hamiltoniano de interação spin-órbita é dado por:

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) (\vec{l}_i \vec{S}_i) \quad (5)$$

e as magnitudes destas interações seguem a ordem  $H_0 > H_{RE} > H_{SO}$ .

As autofunções do  $H_{IL}$  podem ser determinadas à partir das dos operadores de momento angular,  $L^2$  (momento angular – orbital),  $S^2$  (momento angular total de spin),  $J^2$  (momento angular total) e  $J_z$  (componente z de J), com  $L = \sum_i l_i$  e  $S = \sum_i S_i$ , sendo l o momento angular orbital e s momento angular de spin. O número quântico J deve satisfazer a seguinte condição

$|L - S| \leq J \leq L + S$ . A seguir na Figura I.3 é apresentado um diagrama esquemático dos níveis de energia do íon  $\text{Eu}(\text{III})$  com os diversos tipos possíveis de interações sobre o íon.

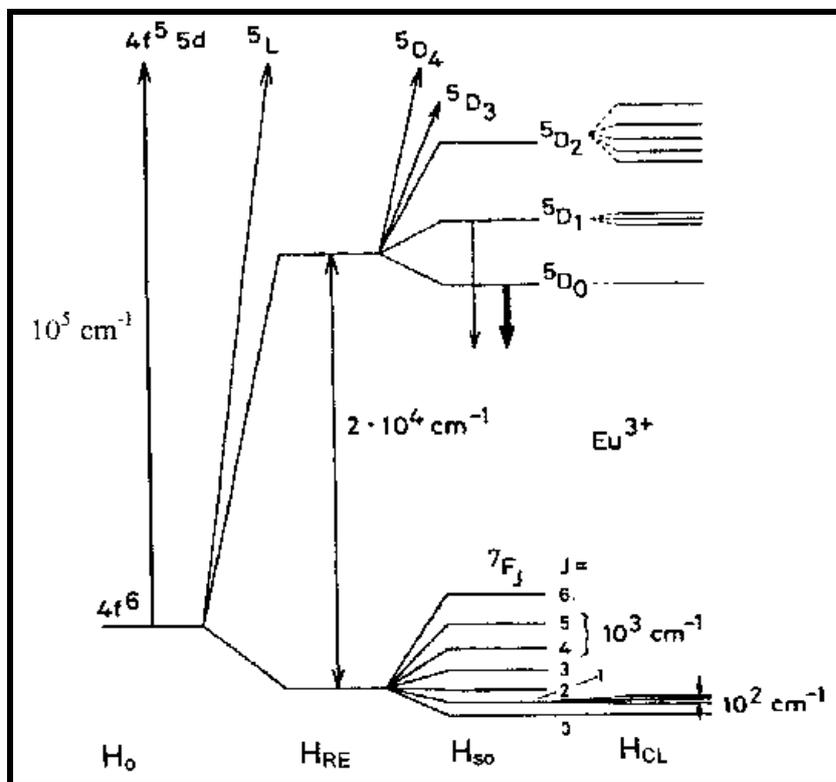


Figura I 3 Representação esquemática e ordem de grandeza dos efeitos das interações interatômicas e das interações de campo ligante sobre a configuração  $4f^n$  do íon  $\text{Eu}(\text{III})$  (BUNZLI *et. al.*, 1999 apud SIGOLI, 2001).

Portanto com base em todas as propriedades que possam contribuir com um aumento na intensidade de emissão do íon terra rara, o sistema escolhido para ser estudado é o  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  e também o mesmo sistema, embora contendo  $\text{Ag}^+$ . A matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  foi escolhida, pois esta apresenta uma baixa energia fônon, contribuindo assim com a diminuição no número de processos por perdas não radiativas. O íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta uma emissão intensa na região do vermelho do espectro eletromagnético e a adição de prata ao sistema é para verificar se há intensificação na intensidade de emissão do material luminescente.

**Capítulo I.1:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  em 0,5; 3; 5  
e 7% at.**

### I.1.1. OBJETIVOS.

- ✓ Obtenção do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes porcentagens a partir de citratos e estudar as propriedades ópticas e estruturais;
- ✓ Determinação da porcentagem de  $\text{Eu}^{3+}$  que proporciona maior intensidade relativa emissão.

### I.1.2. EXPERIMENTAL.

#### I.1.2.1. Obtenção do material $\text{Y}_2\text{O}_3$ contendo $\text{Eu}^{3+}$ em 0,5; 3; 5 e 7%at.

Para a obtenção do material  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes quantidades, partiu-se de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ALDRICH - 99,999%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ALDRICH - 99,999%) e ácido cítrico (VETEC, P.A. - 99,7%). As respectivas soluções foram preparadas pela dissolução dos sais metálicos em ácido nítrico. Em seguida foram retiradas três alíquotas de cada solução e padronizadas com solução de edta  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Iniciou-se a preparação da resina precursora a partir das soluções de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  ( $9,95 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  ( $1,03 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) previamente padronizadas. Foram adicionadas quantidades de metais suficientes para a dopagem nominal de 0,5; 3; 5 e 7% de  $\text{Eu}^{3+}$  em relação ao número de mols de  $\text{Y}^{3+}$ . A massa de ácido cítrico foi calculada como sendo 20 vezes maior que o número total de mols de metais presente em cada solução precursora. A solução de ácido cítrico foi adicionada à solução contendo os metais, com posterior ajuste do pH  $\sim 4,5$  com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  preparada a partir de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (MALLINCKRODT, P.A.) para facilitar a homogeneidade, auxiliar na complexação dos metais pelo citrato e evitar possíveis reações de hidrólise dos metais. Essas soluções foram

aquecidas a aproximadamente  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética para a evaporação da água até a formação de uma resina viscosa. A seguir essas resinas foram adicionadas em barquinhas de alumina a colocadas dentro de tudo de alumina e tratadas termicamente durante 4 horas em forno tubular da marca EDG/modelo 5P, partindo-se da temperatura ambiente até  $800\text{ }^\circ\text{C}$  com razão de aquecimento de  $20\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$  em atmosfera estática de ar (essa temperatura de tratamento térmico foi escolhida para proporcionar a formação da fase cúbica do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ). Para melhor visualização, na Figura I.1.1 é apresentado o procedimento experimental detalhado de obtenção dos materiais.

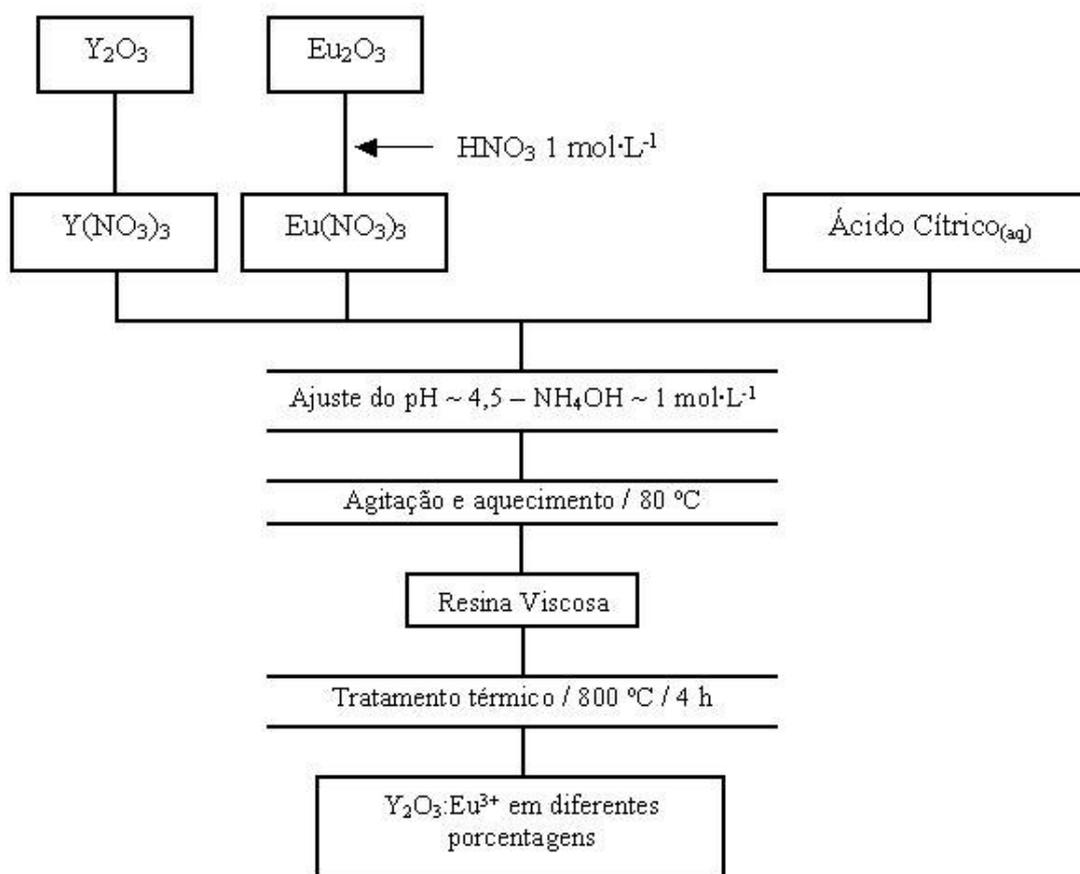


Figura I.1 1 Fluxograma do procedimento experimental utilizado para a preparação dos materiais.

Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir. Esse método será aqui nesta dissertação denominado de método citrato.

### I.1.2.2. Difractometria de Raios X (DRX).

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) no difratômetro Siemens D5000, utilizando radiação  $K_{\alpha}$  do cobre (1,5418Å), com passo de 0,03° / 2s de 15 a 65° em 2 $\theta$  e monocromador de grafite.

### I.1.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência (EPL).

Os espectros de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando lâmpada de xenônio de 450 W livre de O<sub>3</sub> (Ozone Free), fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromadores de excitação e de emissão duplos. Os espectros de emissão foram obtidos no modo S, no intervalo de 570 - 750 nm, utilizando filtro de corte abaixo de 399 nm (na saída do monocromador de emissão), excitação na região de 261 nm (exatamente na região transferência de carga entre O<sup>2-</sup> - Eu<sup>3+</sup>) e com fendas de excitação de 0,5 mm e de emissão 0,3 mm. Já os espectros de excitação das amostras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> em diferentes porcentagens foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG II equipado com lâmpada de xenônio e fotomultiplicadora Hamamatsu R-928, geometria de 90° entre os feixes de excitação e de emissão, suportando a amostra em capilar, as fendas de emissão e excitação utilizadas foram de 1 mm. Essa medida foi realizada no laboratório do Grupo de Terras Raras, do Departamento de Química da FFCLRP-USP, Responsável: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra.

### I.1.2.4. Rendimento Quântico e medidas de intensidade.

As medidas e os cálculos de rendimento quântico relativo dos materiais foram feitos pelo método desenvolvido por BRILL e colaboradores (1975), usando como padrão Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> doado pelos Laboratórios Phillips Lighting (Eindhoven-Holanda) e MgO

(ALDRICH – 99,99) como referência. As excitações dos materiais foram realizadas em 261 nm, região da banda de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . O cálculo foi realizado combinando-se as Equações I.1.1, I.1.2 e I.1.3.

$$Q = \left( \frac{1-x}{1-y} \right) \cdot \left( \frac{A_{\text{emissão da amostra}}}{A_{\text{emissão do padrão}}} \right) \cdot 0,99 \quad (\text{I.1.1})$$

$$x = \left( \frac{A_{\text{reflectância do padrão}}}{A_{\text{reflectância do MgO}}} \right) \cdot 0,91 \quad (\text{I.1.2})$$

$$y = \left( \frac{A_{\text{reflectância da amostra}}}{A_{\text{reflectância do MgO}}} \right) \cdot 0,91 \quad (\text{I.1.3})$$

Nas Equações de 1 a 3,  $Q$  = rendimento quântico,  $A$  = área,  $x$  = razão entre a área de reflectância do padrão e reflectância do MgO,  $y$  = razão entre a área de reflectância do material e reflectância do MgO,  $0,99$  = rendimento do padrão e  $0,91$  = reflectância do MgO. Deve-se levar em consideração que a diferença entre os tamanhos de partículas de MgO do padrão e dos materiais obtidos, pode dar origem a diferentes valores de rendimento quântico devido às variações de espalhamento de luz em função de tamanho de partículas, as quais são mais evidenciadas quando se compara partículas nanométricas do material com não-nanométricas do padrão.

Esses cálculos não puderam ser realizados a partir dos resultados experimentais devido a grande diferença nas reflexões das amostras nanométricas e do padrão. Assim comparou-se a intensidade de emissão fixando-se todas as condições experimentais. Como as diferentes amostras obtidas apresentam a mesma faixa de tamanho de partículas, pode-se fazer medidas

de intensidades relativas. Mesmo assim os resultados podem conter erros, devido o posicionamento da amostra.

### **I.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

I.1.3.1. Escolha da melhor concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , obtida pelo tratamento térmico da resina a 800 °C/4 h em atmosfera estática de ar.

Na Figura I.1.2 são apresentados os difratogramas de raios X do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes concentrações, obtidos pelo tratamento térmico a 800 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina precursora preparada a partir do método citrato.

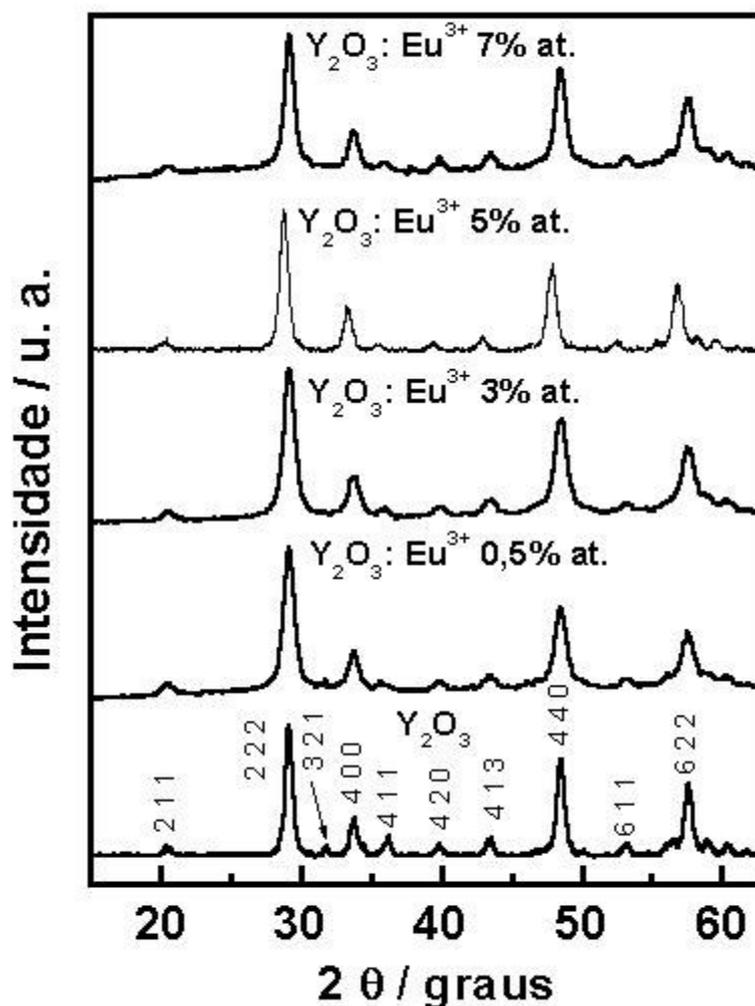


Figura I.1 2 Difratomogramas dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes concentrações, obtidos a partir do tratamento térmico a 800 °C/4 h em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato.

De acordo com os difratogramas, é observada a formação da fase  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , evidenciada pelas principais reflexões desta fase, que apresenta um sistema cristalino cúbico de corpo centrado com valores de  $a = b = c = 10,60 \text{ \AA}$  (Ficha PCPDF nº 43-1036) e grupo espacial Ia3. Através desses resultados pode-se inferir que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  substitui o  $\text{Y}^{3+}$  na matriz em todas as concentrações estudadas, uma vez que não é observada nenhuma reflexão atribuída a outras fases contendo  $\text{Eu}^{3+}$ . Deve-se também levar em consideração que o limite de detecção da técnica pode não ser suficiente para revelar a presença de outra fase. A substituição de íon  $\text{Y}^{3+}$

por Eu<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser favorecida pelo fato de que o íon Eu<sup>3+</sup> possui raio iônico de 1,087 Å e o Y<sup>3+</sup> 1,040 Å (HUHHEY; KEITER; KEITER, 1993, p. 114-117).

Para analisar o efeito da concentração de Eu<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram realizadas medidas utilizando a lâmpada de Xenônio, obtendo-se espectros de excitação em regiões abaixo de 250 nm (região da banda de transferência de carga entre O<sup>2-</sup> e Eu<sup>3+</sup>) até 450 nm. Os espectros de excitação obtidos são apresentados na Figura I.1.3 Deve-se esclarecer que estes espectros não foram corrigidos com relação ao espectro da lâmpada. A não correção com relação à lâmpada leva a alguns problemas, tais como o aparecimento de linhas da lâmpada, a variação de intensidades relativas das linhas e bandas da lâmpada e em alguns casos, ao deslocamento de comprimento de onda. Como a intensidade da lâmpada não é a mesma em todo o espectro de excitação, as intensidades relativas das bandas e linhas observadas no espectro não são comparáveis entre si, justificando a inversão de intensidade entre as transições do tipo f-f (linhas finas entre 275 e 450 nm) e as transições de transferência de carga (banda larga com máximo em torno de 261 nm), já que esta última deveria ser de intensidade muito superior às de origem intraconfiguracionais f-f. Também, como a variação de intensidade é mais acentuada na região do ultravioleta (UV), bandas que ocorrem nessa região podem ter o máximo de intensidade deslocado para a região do visível devido à combinação das intensidades da lâmpada com a da transição. Assim, o propósito do experimento foi a comparação da intensidade relativa, largura e posição energética das bandas entre as diferentes amostras. No entanto, como essas determinações são aproximadas, cuidado especial deve ser tomado nas conclusões advindas desses resultados.

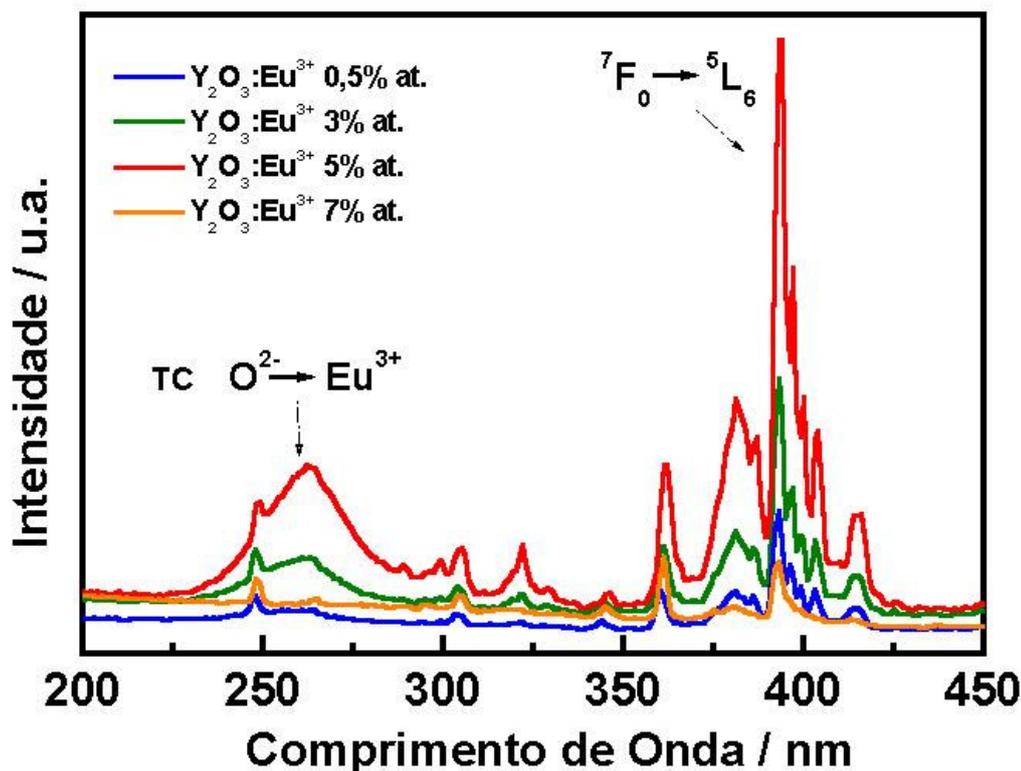


Figura I.1 3 Espectros de excitação à temperatura ambiente dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  com diferentes porcentagens de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos pelo tratamento térmico a 800 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada a partir do método citrato, fixando-se a emissão em 611,5 nm (região da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ), utilizando-se fendas de emissão e de excitação de 1 mm.

Através dos espectros de excitação do material  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em diferentes porcentagens, Figura I.1.3, foi possível observar a formação gradual da banda de transferência de carga localizada na região entre 225 nm e 300 nm à medida que se aumenta a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , com exceção do material contendo 7% de dopante. A intensidade da banda de transferência de carga, como é resultante da transferência entre orbitais moleculares característicos do oxigênio para orbitais moleculares característicos do európio, aumenta com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , assim como a intensidade das transições f-f, até 5% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Na dopagem com 7% de  $\text{Eu}^{3+}$  ocorre supressão da luminescência por concentração como também observada na literatura por SUN, *et. al.*, 2001, para esse material preparado pelo método de precipitação com uréia em solução não aquosa. A banda de transferência de

carga no espectro de excitação dessa amostra, quase não é observada e também há diminuição da intensidade relativa das transições f-f. Alguns trabalhos relatam que a adição de compostos como cloreto de bário e tetraborato de sódio no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  poderia aumentar a eficiência da luminescência desse sistema em 20 a 30% em comparação com materiais preparados comercialmente, (NAZAROV, *et. al.*, 2005), pelo fato desses co-dopantes contribuírem com a homogeneidade do  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz, diminuindo o efeito de supressão por concentração.

Com esses resultados obtidos há um indício de que o óxido de ítrio, quando dopado com 5%at. de  $\text{Eu}^{3+}$ , apresenta luminescência mais intensa. Na tentativa de explicar esse efeito, deve se levar em consideração que com o aumento dos centros emissores, há um aumento da probabilidade de transferência de energia acarretando no aumento de intensidade de emissão. Portanto se uma concentração crítica é atingida, a probabilidade de transferência de energia é superior à probabilidade de emissão e conseqüentemente a energia de excitação vai de um centro emissor a outro diminuindo a intensidade relativa de emissão. GONZÁLES-FLORES, *et. al.*, (2005), obtiveram partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  com diferentes porcentagens de dopante e por diferentes métodos, observando que a emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta maior intensidade com dopagem em 3,5 % at. na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Para comparação, os espectros de emissão também foram obtidos fixando-se excitação em 261 nm, exatamente na banda de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros de emissão foram corrigidos em relação à respostas da grades, presentes nos monocromadores, durante a emissão e à resposta do detector, e são apresentados na Figura I.1.4.

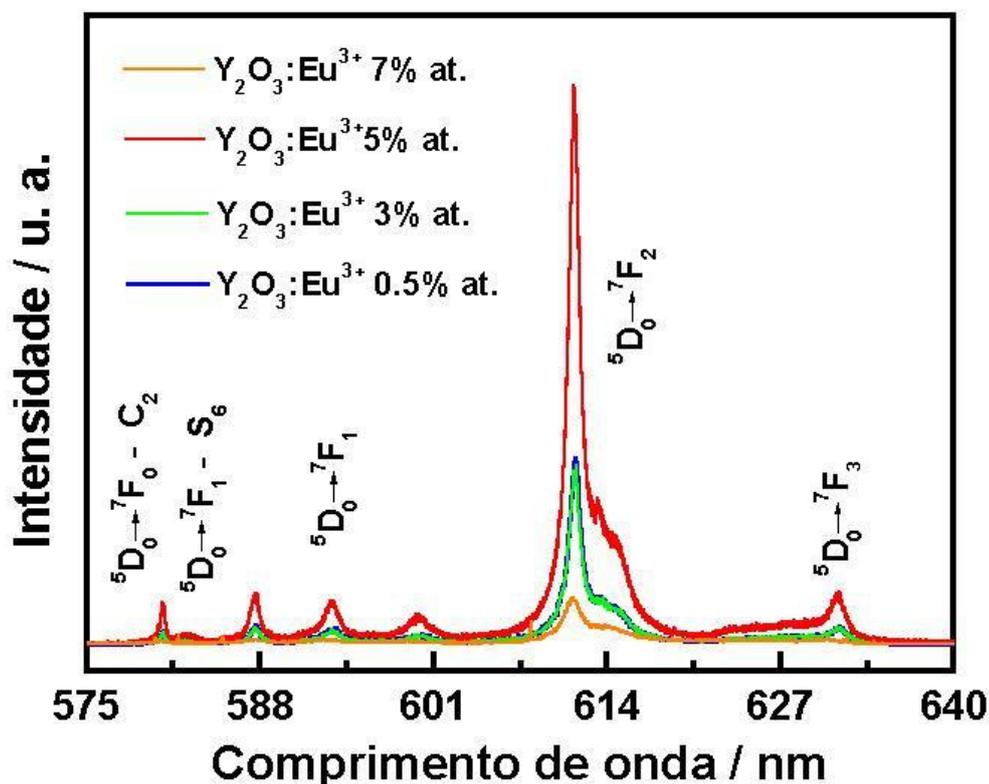


Figura I.1 4 Espectros de emissão à temperatura ambiente dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  com diferentes porcentagens de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos pelo tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar da resina preparada a partir do método citrato, fixando-se a excitação em  $261\text{ nm}$  (região de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) e com fendas de excitação de  $0,5\text{ mm}$  e de emissão  $0,3\text{ mm}$ .

Os resultados obtidos, tanto dos espectros de emissão quanto de excitação, evidenciam que o material contendo  $5\%$  at. do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta uma maior intensidade luminescente. A quantidade de íon  $\text{Eu}^{3+}$  afeta significativamente a intensidade das emissões do material, uma vez que a intensidade é dependente do número de fótons emitidos. Por outro lado uma alta concentração do íon emissor favorece o efeito da supressão da luminescência (*quenching*) por concentração. Através da intensidade de emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível obter informações mais concretas sobre qual teor de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  proporciona uma maior intensidade de emissão do material. A Figura I.1.5 apresenta o gráfico de intensidade de luminescência em função da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

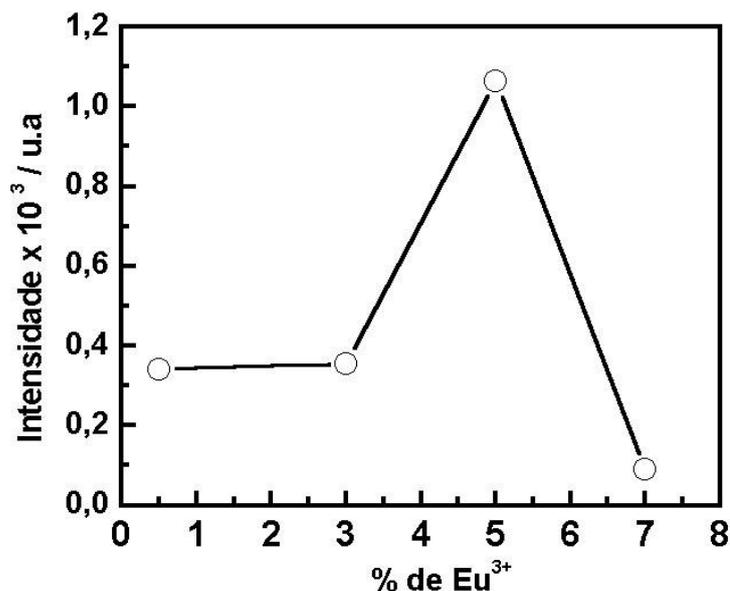


Figura I.1 5 Intensidade de luminescência em função do teor de  $\text{Eu}^{3+}$  (mols de  $\text{Eu}^{3+}$ /mols de  $\text{Y}^{3+}$ ) na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtida pelo tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar, da resina preparada a partir do método citrato.

Na Figura I.1.5 é observado que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em 5% at. na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresenta a maior intensidade relativa de emissão e comparação aos demais materiais. Já a intensidade relativa de emissão dos materiais contendo 0,5 e 3% at. de  $\text{Eu}^{3+}$  são menores. Essa diminuição de intensidade na emissão pode ser explicada pela diminuição da probabilidade de transferência de carga entre O-Eu devido à baixa concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Já uma alta concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  proporciona o efeito de supressão da luminescência por concentração e conseqüentemente uma menor intensidade de emissão, como é observado no material contendo 7% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Considerando que a supressão ocorre devido à proximidade entre os íons de terra-rara dopantes, este efeito é dependente das distâncias críticas entre eles ( $R_c$ ), podendo ser determinadas por:  $R_c = 2(3V/4\pi NX_c)^{1/3}$ , onde V é o volume da cela unitária,  $X_c$  é a concentração crítica e N o número avaliado dos sítios cristalográficos ocupados pelo íon ativador na cela unitária. Os parâmetros da cela unitária para  $\text{Y}_2\text{O}_3$  cristalino são:  $a = 1,060\text{ nm}$ ,  $Z = 16$ ,  $V = a^3$ ,  $N = Z \times 2$  (JCPDS 43-1036). Considerando que 5%at. seja a melhor

concentração, portanto na concentração crítica, tem-se  $R_C = 1,12$  nm. PANG, *et. al.*, (2003) observaram que  $R_c = 1,12$  nm em filmes nanocristalinos de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. obtidos pelo método PECHINI, (1967) proporciona excelentes propriedades ópticas. Com base nesses resultados, todos os materiais que serão aqui apresentados foram sintetizados com 5% at. de  $Eu^{3+}$  em relação ao número de mols de  $Y^{3+}$ .

#### **I.1.4. CONCLUSÕES.**

Soluções contendo ligantes citrato demonstraram ser excelentes precursores utilizados para a obtenção do material luminescente  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. Este método químico de obtenção facilita muito o controle da dopagem e também minimiza muito o custo da preparação. A partir desse método, o íon  $Eu^{3+}$  pode dopar a rede cristalina do  $Y_2O_3$  em até 7% at. sem a formação de nova fase no sistema. A pequena diferença entre os raios iônicos dos íons contribui para que a dopagem seja efetiva nesse material.

Entre as diferentes quantidades de  $Eu^{3+}$  no sistema, a concentração de 5% at. foi a mais adequada pelo fato da intensidade relativa de emissão ser superior em comparação às outras porcentagens. O material com 7% de  $Eu^{3+}$  apresentou uma dopagem efetiva embora a luminescência tenha diminuído bastante devido ao efeito de supressão por concentração.

**Capítulo I.2: Estudo da  
decomposição térmica da resina  
precursora contendo  $\text{Eu}^{3+}$  5% at.**

### I.2.1. OBJETIVO.

- ✓ Estudo através das propriedades ópticas e estruturais da melhor condição de temperatura de obtenção do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. preparado a partir da resina precursora contendo citrato.

### I.2.2. EXPERIMENTAL.

I.2.2.1. Tratamento térmico a 100, 200, 300, 400, 500, 600, 750 °C/4 h da resina precursora.

A intensidade de emissão de um material depende de vários fatores, como por exemplo, a concentração do íon ativador. Com base nos resultados apresentados na parte I.1, a matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo  $\text{Eu}^{3+}$  em 5% at. apresentou maior intensidade relativa de emissão. Segundo PANG, *et. al.*, (2003), a maior eficiência de luminescência também é atingida com essa concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  obtido pelo método PECHINI. Portanto, um estudo detalhado da decomposição térmica da resina precursora foi realizado com a adição de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na solução precursora.

Para a obtenção da resina precursora contendo íons citratos,  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , utilizou-se o mesmo método apresentado na seção I.1.2.1 da parte I.1, preparando-se uma solução com quantidades de metais suficientes para a dopagem nominal de 5% de  $\text{Eu}^{3+}$  em relação ao número de mols de  $\text{Y}^{3+}$ . Nesta etapa a resina obtida foi dividida em 7 partes e separadamente tratada termicamente em fornos convencionais em temperatura de 100, 200, 300, 400, 500, 600, e 750 °C durante 4 horas. Posteriormente os produtos dos tratamentos térmicos de cada temperatura, foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

### I.2.2.2 - Difractometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) nas mesmas condições descritas na seção I.1.2.2.

### I.2.2.3 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros de absorção na região do IV foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. As amostras foram diluídas em KBr e prensadas na forma de pastilhas pela aplicação de aproximadamente 10 kbar.

### I.2.2.4 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL)

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando lâmpada de xenônio de 450 W livre de O<sub>3</sub>, fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromadores de excitação e de emissão duplos. Para a obtenção dos espectros de excitação utilizou-se fendas de excitação de 1 mm e fendas de emissão de 0,5 mm, para o espectro de emissão utilizou-se fendas de excitação de 0,5 mm e fendas de emissão de 0,2 mm. Os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 250 - 600 nm, com emissão fixa em 611,5 nm utilizando filtro de corte abaixo de 399 nm (na saída do monocromador de emissão) e correção s/r que significa a diferença entre os espectro da amostra e o espectro da referência. Os espectros de emissão foram obtidos no intervalo de 570-640 nm, utilizando filtro de corte abaixo de 399 nm (na saída do monocromador de emissão) e com excitação na região de 261 nm, banda de transferência de carga entre O<sup>2-</sup> - Eu<sup>3+</sup>, no modo S e com correção M-CORRECT. Todos os espectros de excitação e de emissão foram obtidos à temperatura ambiente.

### **I.2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

#### **I.2.3.1. Escolha da melhor temperatura de tratamento térmico da resina precursora para a obtenção do material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at.**

Os grupos carboxílicos possuem afinidades elevadas por íons metálicos resultando na formação de quelatos bastante estáveis e solúveis em meio aquoso (SUZUKI, *et. al.*, 2005). Durante o aquecimento a 80 °C, a reação de polimerização entre as moléculas de ácido cítrico e/ou entre os quelatos formados pode ocorrer, proporcionando a formação da resina precursora. Com o aumento da temperatura ocorre a quebra das ligações mais fracas no polímero, favorecendo a liberação de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, iniciando o processo de decomposição da matéria orgânica em direção à formação do óxido metálico. No entanto, o material formado deve apresentar muitos defeitos estruturais em temperaturas menores que 750 °C.

Por DRX foi possível estudar a decomposição térmica da resina precursora em diferentes temperaturas até a formação do material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5%at. Na Figura I.2.1 são apresentados os difratogramas obtidos.

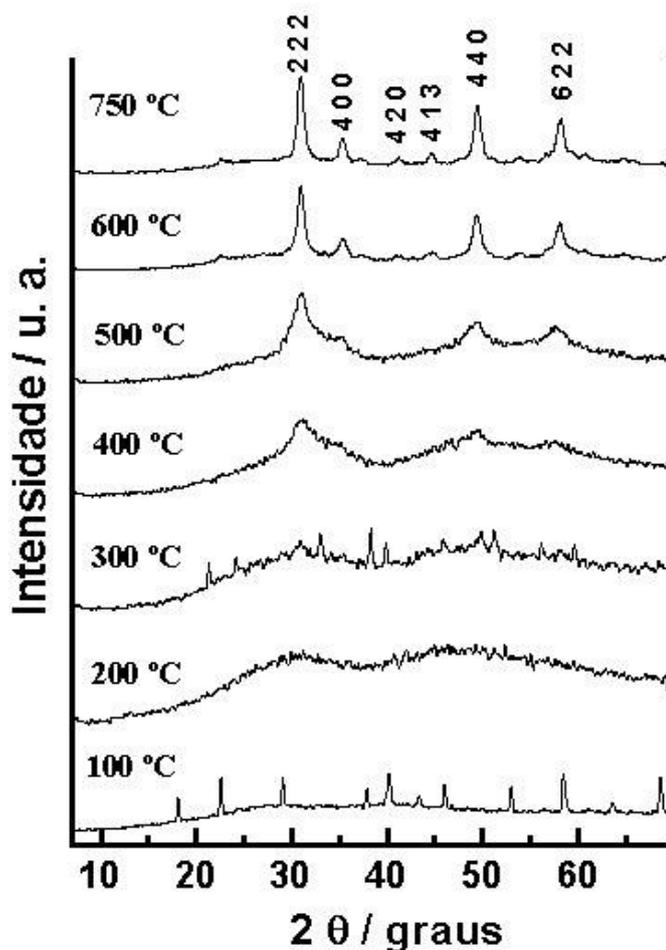


Figura I.2 1 Difratomogramas de raios X dos produtos da decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato, tratada termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera estática de ar.

De acordo com os resultados obtidos por DRX, observou-se o início da formação do óxido de ítrio cristalino em 400 °C. Isto é evidenciado pelo aparecimento da reflexão mais intensa, correspondente ao plano  $d_{hkl}$  (222) da fase cúbica do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . No entanto, essa fase apresenta um padrão de difração mais bem definido quando a resina é tratada termicamente à temperatura de 750 °C. O difratograma do produto de decomposição a temperatura de 100 °C apresentou reflexões que não estão relacionadas a nenhuma fase indexada na literatura, por isso não foram atribuídas. Essas reflexões observadas podem estar relacionadas a diferentes

fases formadas pela decomposição térmica parcial do ácido cítrico a 100 °C. Esse efeito pode então evidenciar que a 100 °C há a presença de matéria orgânica remanescente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) das amostras, produtos de decomposição térmica em diferentes temperaturas a partir da resina precursora foram importantes no entendimento da decomposição térmica da matéria orgânica. A Figura I.2.2. apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras obtidas em diferentes temperaturas.

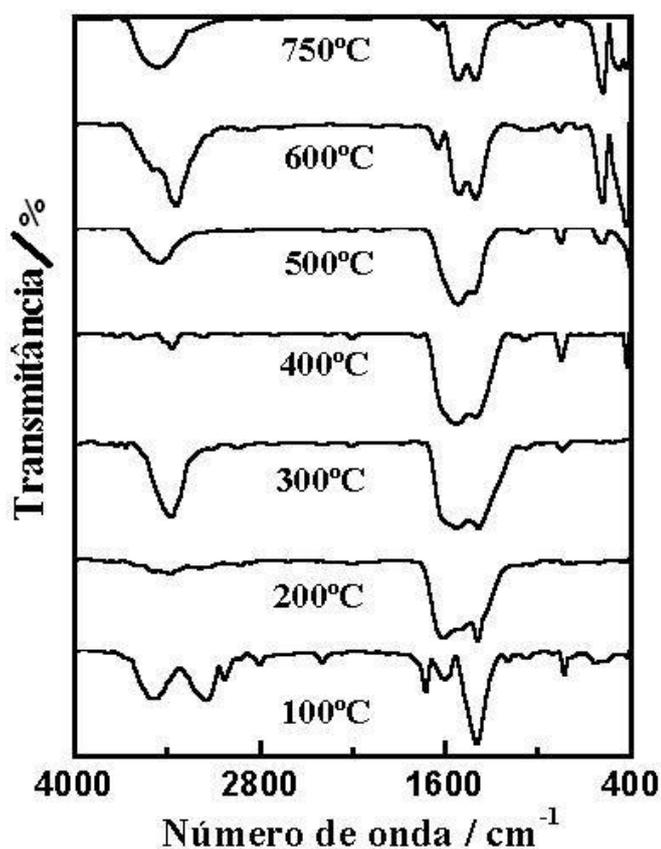


Figura I.2.2 Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras produtos de decomposição térmica da resina obtida pelo método citrato, tratada termicamente em diferentes temperaturas sob atmosfera estática de ar.

Analisando-se os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR), Figura I.2.2, observa-se bandas características de vibrações de grupos funcionais presentes em cada etapa de aquecimento. As bandas presentes em cada espectro são comparadas com as localizações atribuídas de acordo com a literatura (NAKAMOTO, 1977, p. 129 e 279) e são apresentadas na Tabela I.2.1.

Tabela I 2 Grupos funcionais e suas respectivas regiões de absorções no infravermelho (NAKAMOTO, 1977, p.129 e 279).

Grupo		Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$			
$\text{CO}_3^{2-}$	$\nu \text{CO}_3^{2-}$ Aragonita	1080	866	1492	711
$\text{CO}_3^{2-}$	$\nu \text{CO}_3^{2-}$ Calcita	---	879	1429-1492	706
$\text{H}_2\text{O}$	$\nu \text{OH}$	3800 – 2700	---	---	---
	$\delta \text{HOH}$	$\approx 1600 - 1650$	---	---	---
M-O	$\nu \text{M-O}$	---	---	---	586-412
C-H	$\nu \text{C-H}$	3070 - 2850	---	---	---
OCO	$\delta \text{OCO}$	---	---	1080 - 550	---
M-CO	$\nu \text{CO}$	---	---	1700 - 2150	---
M-CO <sub>2</sub>	$\nu \text{CO}$	1450 - 1610	1250 - 1400	1000-1100	---
M-CO <sub>2</sub>	$\delta \text{OCO}$	---	750-800	---	---

Os espectros de absorção de grande parte das amostras apresentam uma banda na região entre 3000 e 3750  $\text{cm}^{-1}$  característica do estiramento do grupo funcional OH. As bandas características de água estão relacionadas à sua presença no próprio material, por ser higroscópico, e/ou no brometo de potássio utilizado na preparação das pastilhas.

A banda presente em aproximadamente 1700  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento assimétrico do grupo C=O ligado a metal e a banda presente em 1300  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao estiramento assimétrico do grupo C=O na espécie M-CO<sub>2</sub>. A amostra tratada termicamente a 100 °C apresenta uma banda de absorção na região de 3070 – 2850  $\text{cm}^{-1}$ , característica do estiramento do grupo C-H. Essa banda pode estar relacionada com a matéria orgânica residual presente na amostra, remanescente do ácido cítrico utilizado como precursor.

Para as amostras tratadas termicamente em temperaturas acima de 200 °C é observada a presença de uma banda desdobrada, atribuída ao estiramento do grupo carbonato. O aparecimento dessa banda pode estar relacionada à matéria orgânica residual (não totalmente decomposta durante o tratamento térmico) e/ou à adsorção de CO e/ou CO<sub>2</sub> do ar por parte do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (VETRONE, *et. al.*, 2003; CAPOBIANCO, *et. al.*, 2000) durante o resfriamento ou após o tratamento térmico. O Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absorve CO<sub>2</sub> do ar, antes ou após o tratamento térmico (durante o resfriamento do material), contribuindo para a formação do íon carbonato provavelmente na superfície das partículas. A não identificação da fase carbonato por DRX é devido ao limite de detecção da técnica ou então a formação dessa fase não cristalina.

Através dos espectros, verifica-se que a formação do óxido se inicia a partir de 400 °C devido ao aparecimento das bandas na região entre 750 – 400 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento M-O (NAKAMOTO, 1977, p. 279). Esse resultado corrobora com os resultados obtidos por DRX, onde a formação da fase óxido se inicia nessa mesma temperatura.

Os espectros de emissão também foram obtidos, Figura I.2.3, com o objetivo de acompanhar através da emissão do íon Eu<sup>3+</sup> o comportamento da decomposição térmica da resina até a formação do material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> 5% at. cristalino. Os resultados das propriedades ópticas são comparados com aqueles obtidos pelas outras técnicas de caracterização.

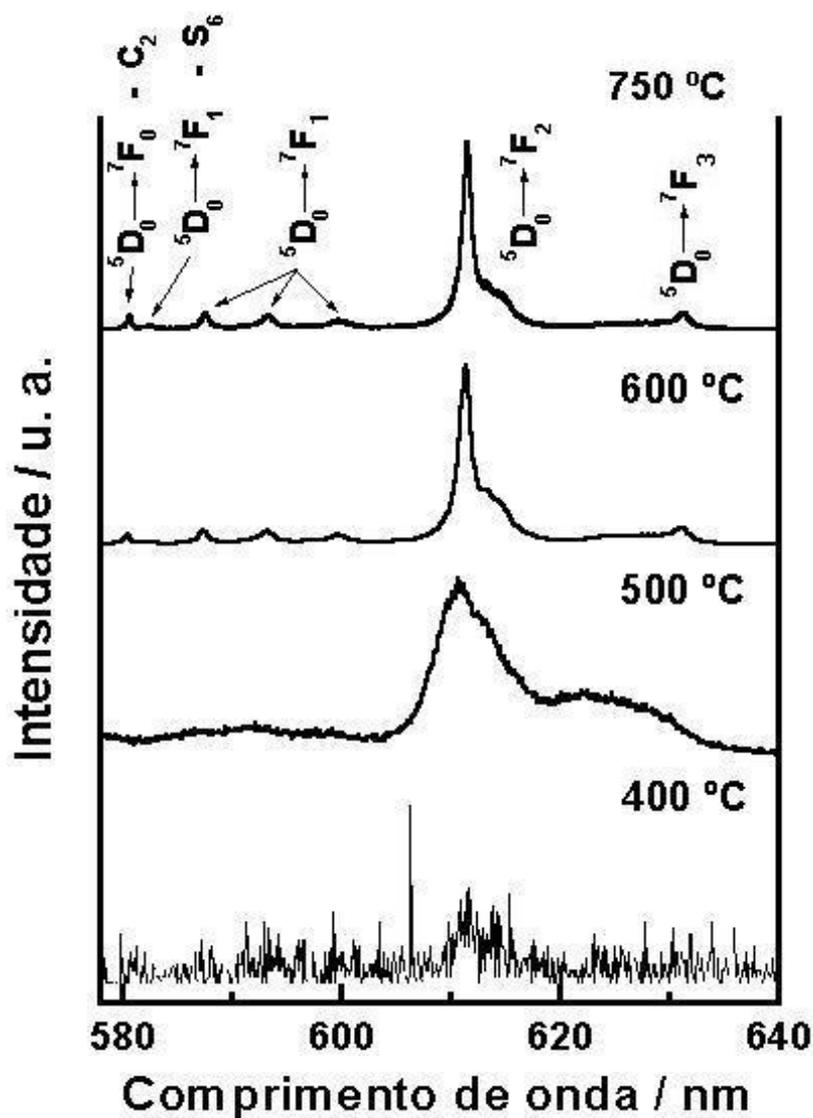


Figura I.2.3 Espectros de emissão dos produtos de decomposição térmica em diferentes temperaturas (sob atmosfera de ar) da resina obtida pelo método citrato com excitação em 261 nm (região de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ).

A amostra aquecida a 400 °C não apresentou emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo que este efeito pode estar relacionado à reabsorção da luz emitida, uma vez que essa amostra apresentou uma coloração marrom devido à presença de matéria orgânica residual. Já a amostra tratada a 750 °C apresenta bandas de emissão características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado em sistema cristalino cúbico de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (BAE, *et. al.*, 2006).

O espectro de emissão da amostra tratada em 500 °C apresenta características semelhantes aos espectros obtidos por CANNAS, *et. al.*, (2002). A banda de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> nessa amostra se apresenta na forma de um pico alargado e ligeiramente deslocado com relação aos demais picos observados nos outros espectros das amostras obtidas em outras temperaturas. A forma dessa banda é característica do íon Eu<sup>3+</sup> inserido em uma estrutura de baixa cristalinidade.

O espectro da amostra tratada a 600 °C apresenta características semelhantes ao espectro da amostra tratada a 750 °C, indicando que o íon dopante ocupa os sítios característicos da matriz já formada de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparando-se o comportamento dos espectros de excitação, Figura I.2.4, com o comportamento dos espectros de emissão, Figura I.2.3, também é observado que a formação da fase luminescente se inicia a uma temperatura de 600 °C embora com melhores qualidades ópticas à 750 °C.

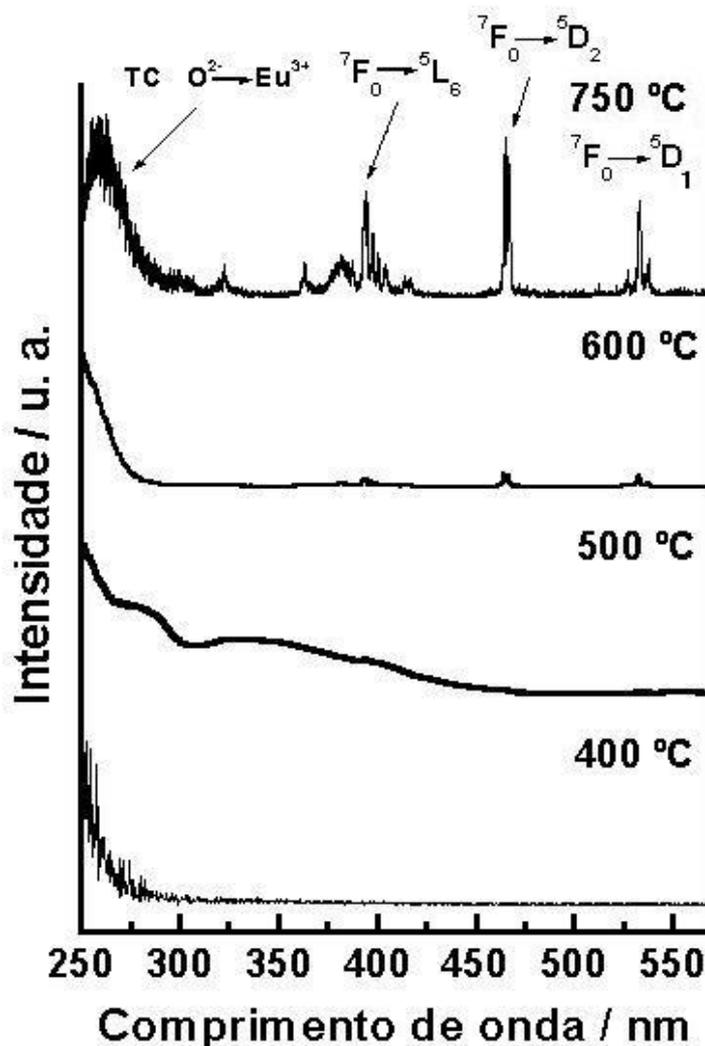


Figura I.2.4 Espectros de excitação dos produtos de decomposição térmica em diferentes temperaturas (sob atmosfera de ar) da resina obtida pelo método citrato com emissão fixada em 611,5 nm (região da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ).

A análise dos espectros de excitação, Figura I.2.4, também é importante para complementação e confirmação dos resultados discutidos a partir dos espectros de emissão. Para a amostra tratada a 400 °C pode-se concluir que não há a formação da fase luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  desejada, devido à ausência de bandas características das transições internas do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O início da formação das ligações  $\text{O}^{2-}$  e íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser relacionada também com o início da formação da banda de transferência de carga na região abaixo de 275 nm.

O produto da resina tratada a 500 °C apresenta algumas bandas alargadas de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  que novamente indica a presença deste íon em materiais não cristalinos. A partir de 600 °C é observada a formação de bandas de excitação características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Já o material tratado a 750 °C apresenta linhas de excitação características das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em ambientes cristalinos, semelhantes aos espectros obtidos por FELICIANO, (1996), do mesmo material preparado pelo método solvotérmico.

#### **I.2.4. CONCLUSÕES.**

A escolha deste método de síntese está relacionada aos avanços obtidos na preparação de materiais estudados pelo nosso grupo de pesquisa, no qual materiais como ZnO têm sido obtidos pelo método Pechini (GONÇALVES, 2005; LIMA, 2005). No intuito de minimizar o custo da fabricação de novos materiais cerâmicos, o citrato tem se mostrado um bom precursor utilizado na fabricação de materiais na forma de pó. Esse método de síntese, proporciona a obtenção do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at., em temperatura acima de 600 °C, no entanto com melhores propriedades ópticas em 750 °C, mesmo em uma temperatura menor do que algumas sínteses descritas na literatura onde o tratamento térmico chega até 1200 °C (PENG, *et. al.*, 2003).

A presença da matéria orgânica remanescente é maior quando se faz o tratamento térmico da resina em temperatura abaixo de 750 °C. A presença de bandas no infravermelho atribuídas a grupos carbonatos evidencia esse comportamento.

**Capítulo I.3:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  5% at.  
contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%  
tratado termicamente a 750 °C/4 h**

### I.3.1. OBJETIVO.

- ✓ Obtenção de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. puro ou contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%, pelo tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina obtida pelo método citrato;
- ✓ Estudo das propriedades ópticas e estruturais desses materiais;
- ✓ Estudo sobre o estado de oxidação da Ag no sistema assim como suas propriedades ópticas relacionadas com o efeito plasmon;
- ✓ Avaliação da contribuição da concentração de Ag nas propriedades ópticas do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

### I.3.2. EXPERIMENTAL.

#### I.3.2.1. Obtenção das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5% at. e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5% at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%.

Para obtenção de partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%at. utilizou-se o mesmo procedimento apresentado na seção I.1.2.1 da parte 1, porém com adição de solução de  $\text{AgNO}_3$  0,01 mol·L<sup>-1</sup> na etapa de preparação da solução dos íons metálicos. A quantidade de  $\text{Ag}^+$  adicionada foi baseada considerando a soma do número total de mols de  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  presentes,  $1,7294 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> para preparação de cada uma das resinas precursoras. A solução de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$  0,01 mol·L<sup>-1</sup> foi preparada e armazenada em recipiente limpo e escuro, para evitar a redução da  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ .

As resinas obtidas foram submetidas a tratamento térmico a 750 °C / 4 h nas mesmas condições descritas na seção I.1.2.1 (com razão de aquecimento de 20 °C / min). Deve-se salientar que as resinas aqui obtidas apresentaram uma coloração escura, que deve estar relacionada com a redução de  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ , sendo que a preparação da resina foi feita em **ambiente com presença de luz**

### **I.3.2.2 - Difractometria de raios X (DRX)**

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) nas mesmas condições descritas na seção I.1.2.2.

### **I.3.2.3 - Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).**

O tamanho das partículas foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), em fotomicrografias obtidas no microscópio Philips CM 200 usando grade de cobre como porta-amostra e as amostras foram suspensas em isopropanol. As fotomicrografias obtidas foram digitalizadas e utilizadas na contagem e medida do tamanho médio das partículas. A estimativa do tamanho médio das partículas foi feita da seguinte forma: as fotomicrografias foram digitalizadas, ampliadas 800 vezes do seu tamanho original e através da sobreposição de uma grade, mediu-se o tamanho de cada partícula. Como este é um estudo comparativo, qualquer distorção que ocorra na imagem (oriunda da fotomicrografia original ou não) incorre em um erro mínimo, uma vez que todas foram analisadas da mesma maneira. Os dados coletados foram analisados através da construção de histogramas de frequência (%) em função do tamanho de partícula (nm).

### **I.3.2.4 - Análise por Energia Dispersiva de raios X (EDX)**

As medidas de energia dispersiva de raios X (EDX) foram realizadas no microscópio Philips CM 200 usando grade de cobre como porta-amostra, voltagem de aceleração de 200 KeV e ângulo de detecção (*take off*) de 23,000°.

### I.3.2.5 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) e medidas de intensidades.

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos nas mesmas condições descritas na seção I.2.2.4 da parte I.2. No entanto os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 250-600 nm, e os espectros de emissão no intervalo de 570 - 660 nm.

### I.3.2.6 - Decaimento de fotoluminescência

As curvas de decaimento de fotoluminescência foram realizadas em temperatura ambiente e utilizando o Fosforímetro 1934 acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG SPEX F2121, equipado com lâmpada de xenônio pulsada EG & GFX - 265, fixando excitação em 261 nm, região de transferência de carga, e a emissão em 611,5 nm, região da transição eletrônica entre os níveis  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. As fendas utilizadas foram: de 0,2 mm na emissão e 0,5 mm na excitação e com filtro de corte abaixo de 399 nm na saída do monocromador de emissão.

### I.3.2.7 - Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS).

A análise por XPS foi realizada para obter mais informações sobre as propriedades estruturais do material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at contendo Ag em 7%. Essa medida foi realizada empregando o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As análises por XPS foram feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de  $10^{-9}$  Torr). Foi empregada como fonte de excitação a radiação  $K\alpha$  do alumínio, com energia

de 1486,6 eV e potência de 168 W, dada pela tensão de 14 kV e emissão de 12 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito através do programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas (para as linhas C 1s e O 1s) e mistas gaussianas/lorentzianas para as demais, subtração de ruído de fundo (*background*) pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

#### I.2.2.8 - Voltametria cíclica (VC)

A amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1% obtida a 750 °C/4 h foi analisada pela técnica de voltametria cíclica (VC) com o objetivo de obter informações sobre o estado de oxidação das nanopartículas de Ag presentes no material. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato / Galvanostato Autolab PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador. Utilizou-se um sistema de três eletrodos (EG & PARC), consistindo de um eletrodo de Ag/AgCl como referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. O eletrodo de trabalho foi obtido pela mistura de 0,8 g de pó de grafite e 0,2 g de Nujol<sup>®</sup>. Essa mistura foi macerada e inserida em uma seringa em contato com um fio de cobre para o contato elétrico. O material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1% foi colocada na superfície do eletrodo e imerso na solução para a realização da varredura de potencial. A superfície era renovada a cada medida. O eletrólito de suporte utilizado foi  $\text{KNO}_3$  0,1 mol·L<sup>-1</sup>. Essa análise foi realizada em colaboração com o laboratório de eletroanalítica deste Instituto.

### **I.3.2.9- Reflectância na região do UV-Vis.**

Os espectros de reflectância foram obtidos utilizando-se o espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, lâmpada de xenônio de 450 W livre de O<sub>3</sub>, fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromador duplo. Utilizou-se fenda de excitação 1 mm e fenda de emissão 0,3 mm. Primeiramente, obteve-se o espectro de reflectância do padrão MgO no modo de varredura simultânea dos monocromadores de excitação e de emissão no intervalo de 250 e 700 nm, para gerar a curva de correção quanto às variações da lâmpada e do sistema de detecção. Posteriormente obteve-se o mesmo espectro de reflectância de todas as amostras. A seguir fez-se matematicamente a divisão dos espectros de reflectância das amostras pelo espectro de reflectância do MgO, cancelando-se portanto o efeito da variação de intensidade da lâmpada e da detecção nas reflexões. Obteve-se assim os espectros de reflectância dos materiais preparados em relação ao MgO. Os espectros foram agrupados utilizando o programa Origin 6.1. Ressalva-se que as amostras por possuírem tamanho de partícula menor apresentam reflexão de intensidade maior que do MgO, resultado constatado em comprimento de onda onde os dois materiais não absorvem. As intensidades das reflectâncias do MgO e do material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. contendo Ag 1% em 700 nm foram de 107 e 1004 respectivamente.

## **I.3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.**

### **I.3.3.1. Caracterizações estruturais dos materiais.**

A análise de DRX foi realizada para a investigação da natureza cristalina dos materiais contendo Ag. Na Figura I.3.1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5%at. contendo 1, 3, 5 e 7% de Ag.

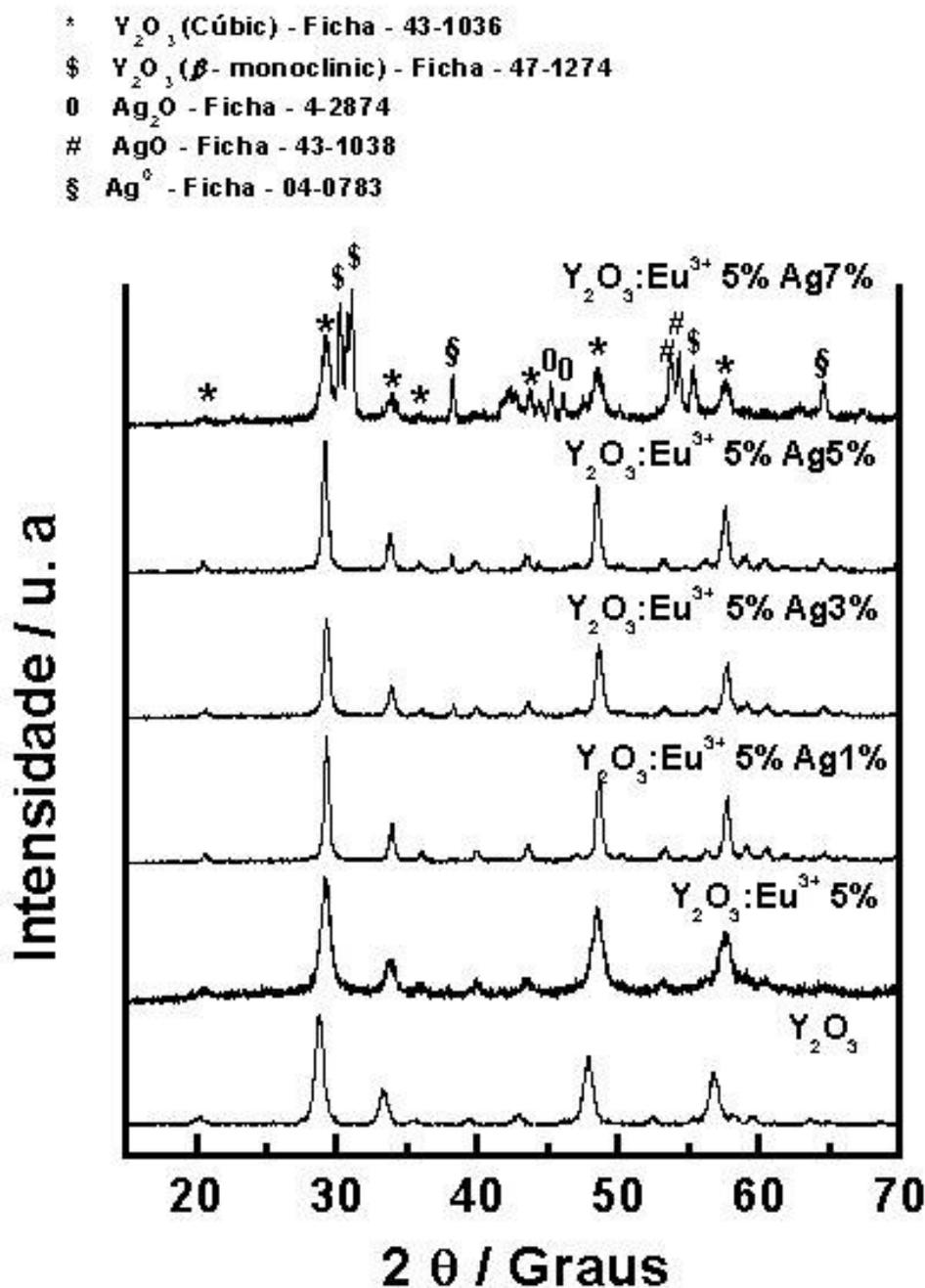


Figura I.3. 1 Difratomogramas de raios X do material  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  em 5% at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7%, obtidos a partir do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato.

De acordo com os difratogramas, Figura I.3.1, confirma-se que o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  formado pertence ao sistema cristalino cúbico de corpo centrado com valores de  $a = b = c = 10,60 \text{ \AA}$  (Ficha PCPDF nº 43-1036) e grupo espacial Ia3. Neste sistema cristalino o íon  $\text{Y}^{3+}$  está

localizado em dois diferentes sítios de simetria, ou seja  $C_2$  e  $S_6$ . Quando se adiciona  $\text{Eu}^{3+}$  em pequenas quantidades espera-se que ocorra a substituição de íons  $\text{Y}^{3+}$  pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , já que não são observados reflexões referentes à fase  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ou outra fase a não ser  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e Ag, quando presente. A adição de íons em matrizes hospedeiras pode causar pequenas mudanças nos valores de parâmetros de redes devido à diferença de raio iônico entre os íons (ZHANG, *et.al.*, 2006).

Ao se adicionar Ag em 3% e 5% no sistema, é observado o aparecimento de uma reflexão na região de aproximadamente  $2\theta = 38^\circ$  atribuída à reflexão do plano cristalográfico (111) da fase  $\text{Ag}^0$ . A formação da fase  $\text{Ag}^0$  pode estar relacionada à presença de luz durante a síntese da resina ou então pela incidência de raios X sobre a amostra durante a aquisição do difratograma, sendo que ambos os efeitos são atribuídos às propriedades fotorredutoras da prata.

Já no difratograma da amostra contendo 7% de Ag, aparecem novas reflexões, além da fase cúbica de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Algumas dessas reflexões foram atribuídas à outras fases de compostos de prata e à formação da fase monoclinica de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A fase monoclinica só é obtida via reação de estado sólido em temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$ .

Também são observados os aumentos de intensidade e de resolução das reflexões no difratograma do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  quando a Ag é adicionada aos materiais. Na Figura I.3.2, são apresentados os difratogramas de raios X dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e do  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag5% para a observação desse efeito.

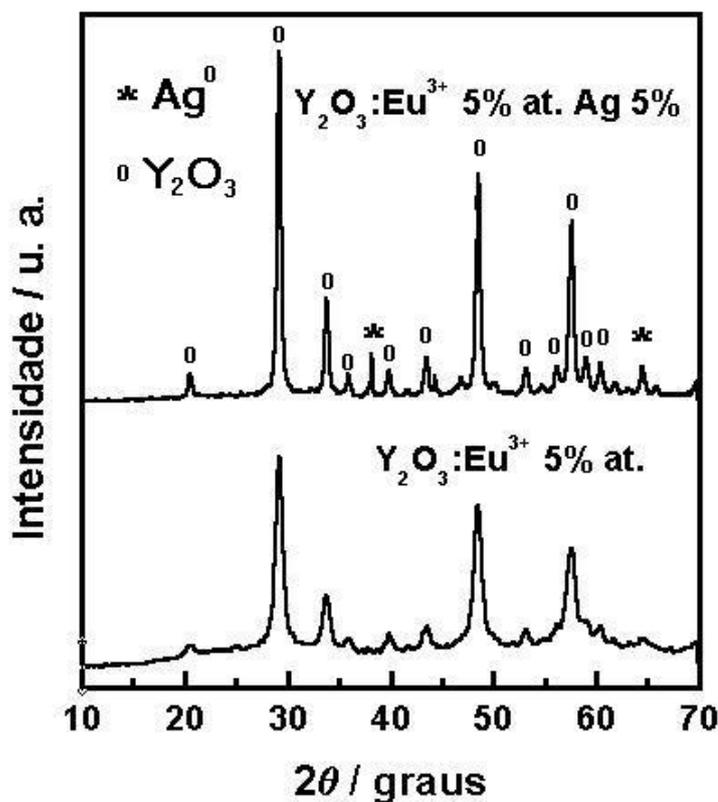


Figura I.3. 2 Difratomogramas de raios X dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at.,Ag5% obtidos a partir do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato.

Ao se analisar os difratogramas da Figura I.3.2, algumas reflexões da fase cúbica de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  são observadas nas amostras contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e Ag que não estão presentes no difratograma da amostra contendo apenas  $\text{Eu}^{3+}$ . Outro detalhe é a variação da largura a meia altura contida nos perfis de difração, assim como suas intensidades.

Não se pode afirmar sem cálculos de tamanho de microcristalitos, que o grau de cristalinidade da matriz  $\text{Y}_2\text{O}_3$  é maior na presença de prata, mas esse é um dos efeitos que pode estar ocorrendo. O efeito de nanopartículas de Ag metálica na cristalinidade de outros materiais também foi observado por GARNICA-ROMO *et al.*, (2004), onde a adição dessas nanopartículas em vidro a base de sílica, faz com que a fase  $\alpha$ -cristobalita se forme a uma temperatura inferior da qual normalmente é obtida.

A amostra contendo 7% de Ag por ter apresentado um comportamento estrutural diferente das demais amostras, foi submetida a análise por XPS e os resultados serão apresentados e discutidos à seguir.

### I.3.3.1.1. Composição estrutural do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. contendo 7% de Ag.

A análise por XPS do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at contendo 7% de Ag possibilitou inferir dados sobre os estados de oxidação dos metais presentes e conseqüentemente obter informações sobre diferentes compostos formados no sistema. O espectro contínuo de XPS é apresentado na Figura I.3.3.

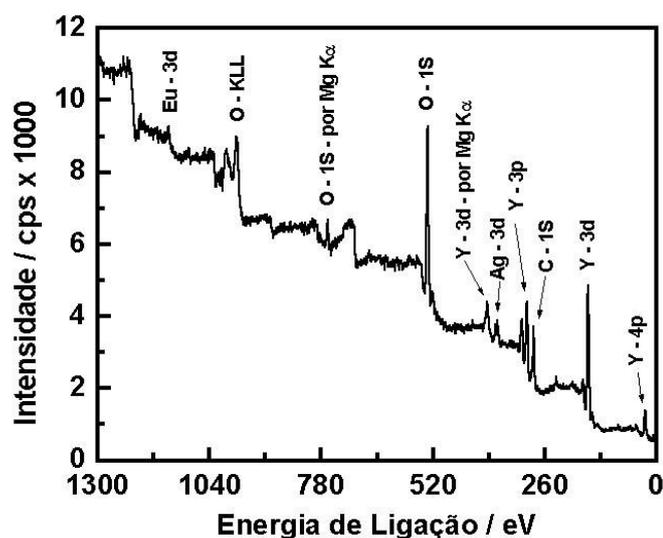


Figura I.3. 3 Espectro contínuo de XPS do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 7% de Ag obtido a partir do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato.

No espectro contínuo são observadas bandas correspondentes aos elementos presentes no material. Mesmo utilizando a fonte de raios X de  $\text{Al K}\alpha$ , pode-se identificar duas bandas, uma de  $\text{O}1s$  em aproximadamente 765 eV e outra de  $\text{Y}3p$  em 301 eV, formadas devido à

irradiação da amostra com fonte de Mg  $K_{\alpha}$ . A causa desse efeito foi a contaminação da fonte de Al com Mg.

O espectro contínuo de XPS apresenta várias bandas, e cada banda é atribuída a cada elemento, e essa pode ser decomposta em várias outras. O número de bandas obtidas após a decomposição das mesmas corresponde às diferentes espécies desse elemento. Portanto a banda de O1s localizada em 533 eV é decomposta em outras bandas localizadas em 533,1; 531,7 e 529,5 eV devido à presença de O na forma de C-O, (BOU *et. al.*, 1991), O-H, (MARCUS; BUSSEL, 1992) e  $\text{O}_2$  presente da atmosfera ou até mesmo adsorvido na superfície da amostra.

A Ag apresenta uma banda em 370 eV que foi decomposta em 4 outras localizadas em: 374, 371,5; 368 e 365,5 eV. No entanto, encontrou-se na literatura somente o valor da banda em 368 eV atribuída ao nível  $3d_{5/2}$  da  $\text{Ag}^0$ . Embora as outras bandas decompostas não tenham sido atribuídas, a sua presença está relacionada a diferentes espécies de Ag no sistema referentes à  $\text{Ag}^+$  na forma de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou até mesmo  $\text{Ag}^{2+}$  na forma de  $\text{AgO}$ .

Já a banda de C1s localizada em 285 eV é formada pela contribuição de 3 bandas em 282,8; 284,8 e 289,9 eV, correspondentes à presença de C-H, (ERNST, *et. al.*, 1994), C simples, (BOU *et. al.*, 1991) e  $\text{CO}_3$ ,

O ítrio apresenta uma banda em aproximadamente 157 eV atribuída ao nível  $3d_{5/2}$  na espécie  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O európio apresentou vários picos na região entre 1170 eV e 1125 eV, indicando a formação de várias espécies. A banda em 1135,2 eV é atribuída ao nível  $3d_{5/2}$ , (UWAMINO, *et. al.*, 1984) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na espécie  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Já as demais bandas formadas podem ter sido originadas pela possível mudança do estado de oxidação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , uma vez que a amostra analisada foi submetida a um grande tempo sob radiação X.

A adição de 7% de Ag promoveu a formação de outras fases expúrias no sistema, dificultando assim a obtenção da fase pura de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo Ag na forma de nanopartículas.

### I.3.3.2. Propriedades ópticas.

As propriedades ópticas desses materiais também foram analisadas. A Figura I.3.4 apresenta os espectros de excitação obtidos fixando-se a emissão em 611,5 nm (região da emissão referente à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ). As propriedades ópticas do material contendo Ag em 7% serão discutidas mais adiante, por esta apresentar propriedades diferentes quando comparada às demais.

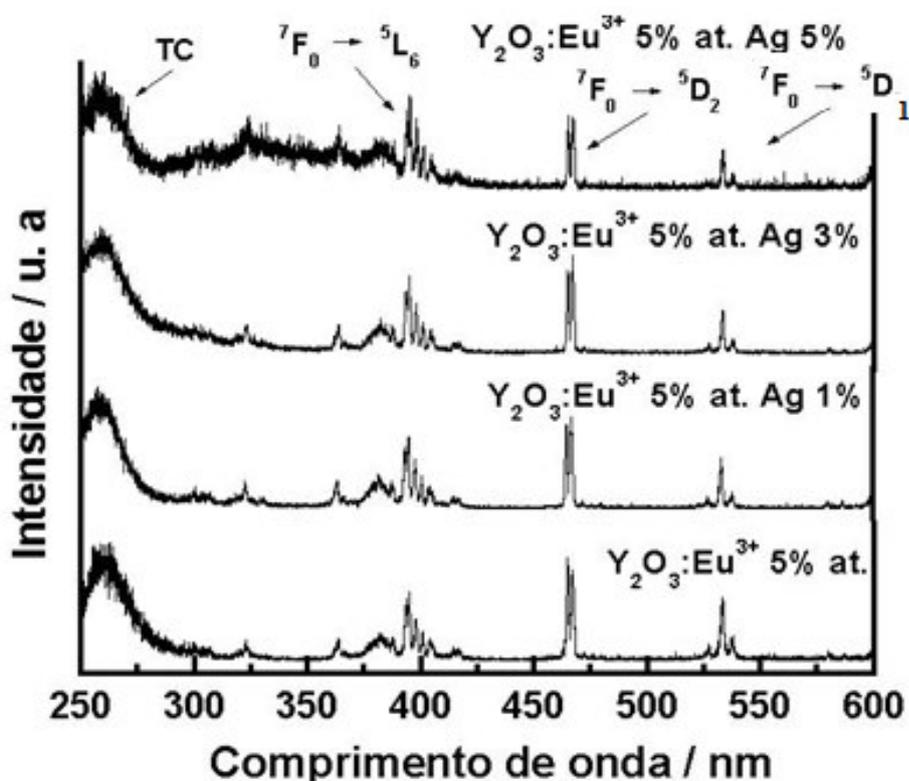


Figura I.3. 4 Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente com emissão fixada em 611,5 nm, das amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidas a partir do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato.

Nos espectros de excitação da Figura I.3.4, são observadas linhas referentes às transições internas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e a banda de transferência de carga na região abaixo de 300 nm. De maneira geral, todos os espectros de excitação são formados pelas transições específicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  presente na matriz  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e pela banda de transferência de carga.

No espectro de excitação da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag5%, observa-se uma banda larga de baixa intensidade na região entre 275 – 425 nm podendo estar relacionada à presença de Ag no sistema em maior quantidade. Segundo DUBIEL, *et.al.*, (2005) nanopartículas de Ag metálica apresentam absorções na região de ~ 400 nm, associadas ao efeito plasmon de superfície. Qualitativamente é possível observar uma diminuição e inversão de intensidade das linhas de excitação atribuídas à transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  à medida que é aumentada a concentração de prata no sistema. Este efeito pode estar ocorrendo pela alteração da posição dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na simetria  $\text{S}_6$ . Com relação às posições dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no retículo cristalino do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , RAO, *et. al.*, 1996, observaram através de estudos cristalográficos que o  $\text{Y}^{3+}$  ocupa sítios de simetrias diferentes, sendo 25% no sítio  $\text{S}_6$  e 75% do sítio  $\text{C}_2$ . Se a ordem de substituição de ítrio por  $\text{Eu}^{3+}$  seguir a mesma tendência podemos esperar maior proporção do dopante em sítio  $\text{C}_2$  do que em sítio  $\text{S}_6$ .

Os espectros de emissão também foram obtidos fixando-se a excitação em 261 nm (região de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) e são apresentados na Figura I.3.5.

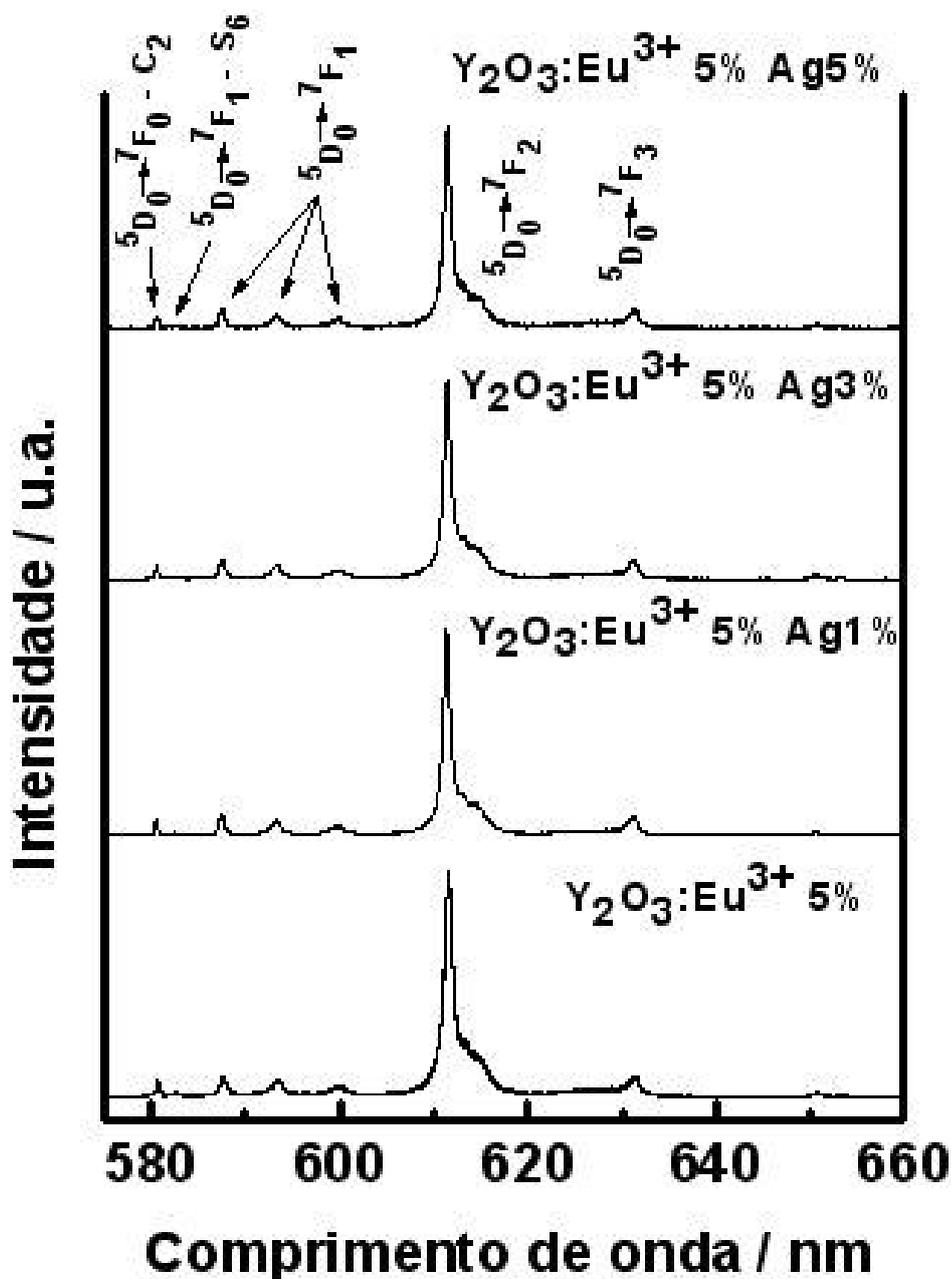


Figura I.3. 5 Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm, dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidos através do tratamento térmico da resina preparada pelo método citrato, a  $750^\circ\text{C}/4$  h em atmosfera estática de ar.

Para facilitar a identificação das bandas de emissão, na Tabela I.3.1 são apresentadas as transições e suas prováveis localizações nos espectros, segundo a literatura (JIA, *et. al.*, 2004).

Tabela I.3. 1 Atribuições das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na região entre 570 e 660 nm.

Transição	Região de $\lambda$ / nm
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ( $\text{C}_2$ )	~ 580-581
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ( $\text{S}_6$ )	~ 581-584
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	~ 585-605
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	~ 605-620
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	~ 630-635

Como observado nos espectros de emissão, todos os materiais apresentam a emissão característica  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na região em aproximadamente 611,5 nm com intensidade máxima de emissão. Essa emissão intrínseca chamada de hipersensível advém das transições eletrônicas internas dos elétrons localizados na camada 4f blindada pelos elétrons 5s e 5p. Os decaimentos radiativos e não-radiativos estão intimamente relacionados com os vizinhos e com o micro-ambiente do íon terra-rara, portanto com a simetria imposta por essa vizinhança mais próxima. A forma das linhas atribuídas às transições desdobradas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  observadas neste trabalho, e também por ZHANG, *et. al.*, (2003), deve-se ao tamanho de partícula em escala nanométrica, a qual apresenta um máximo em aproximadamente 611,5 nm e um ombro logo em seguida na região entre 612 – 620 nm. Emissões localizadas abaixo de 585 nm são atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na simetria  $\text{C}_2$  e  $\text{S}_6$  respectivamente na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Para facilitar a visualização das bandas, fez-se uma ampliação nessa região dos espectros de emissão, e são apresentados na Figura I.3.6.

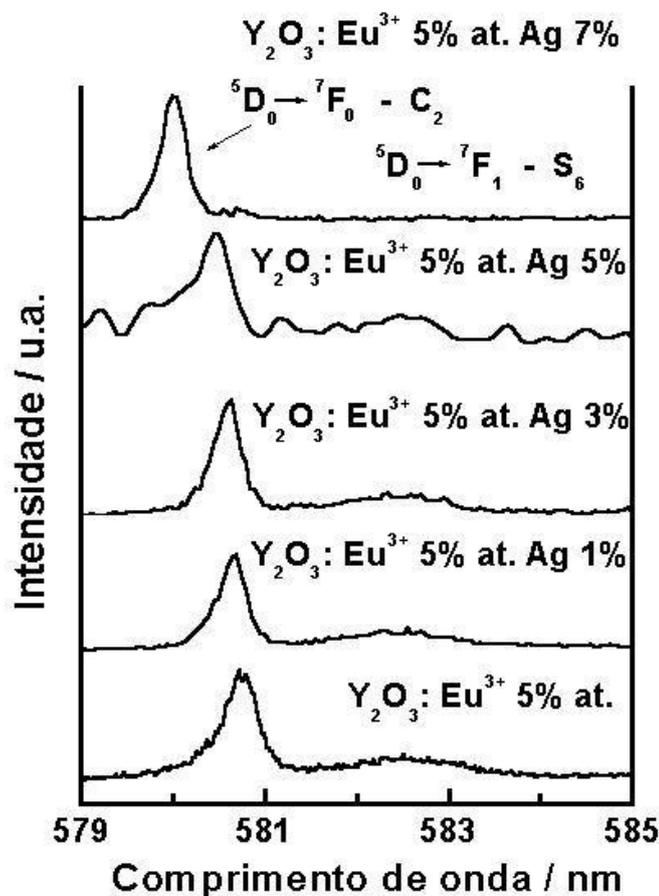


Figura I.3. 6 Espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm ampliados na região de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  referentes às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidas através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, preparada pelo método citrato.

É observado nos espectros de emissão da Figura I.3.6, diminuição de intensidade de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na simetria  $\text{S}_6$ , que está relacionada com a concentração de Ag que pode estar diminuindo o número de sítios com simetria  $\text{S}_6$  devido à distorção do retículo.

O espectro de emissão da amostra contendo 7% de Ag apresentou um deslocamento da banda de emissão atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na simetria  $\text{C}_2$  e ausência da banda de emissão atribuída à transição do  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na simetria  $\text{S}_6$ . Ambos os efeitos observados podem estar relacionados com a presença de

diferentes fases nesse sistema, observadas do DRX, que contribuem com o abaixamento da simetria.

A diminuição ou a ausência de íons dopantes nos diferentes sítios de simetria da rede cristalina pode afetar significativamente as intensidades de emissão do material. Portanto para esclarecer que as alterações das posições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no retículo provocadas pela adição de Ag afetam significativamente nas propriedades ópticas do íon terra-rara, a seguir na Figura I.3.7 é apresentado um gráfico da intensidade de emissão atribuída a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em relação à concentração de prata no sistema.

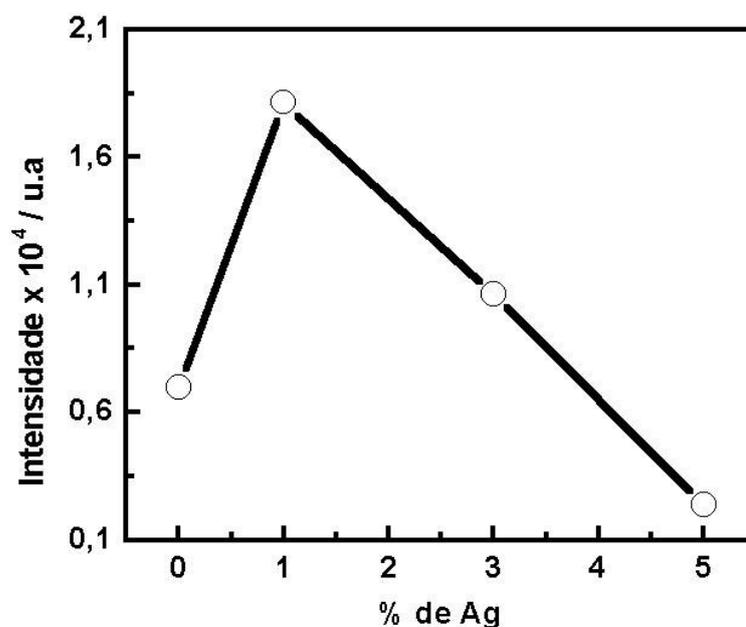


Figura I.3. 7 Intensidade de emissão do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. com a ausência ou presença de prata em 1, 3 e 5% na forma de pó, preparado pelo método citrato com tratamento térmico da resina a 750 °C / 4 h em atmosfera estática de ar.

É observado um aumento da intensidade de emissão no sistema quando se tem 1% de Ag. Esse aumento pode estar relacionado com a diminuição de defeitos estruturais e eletrônicos provocada pela adição de Ag em 1%, uma vez que a presença de Ag pode

contribuir com o aumento da cristalinidade. O aumento da intensidade de emissão da amostra contendo 1% de Ag em relação ao mesmo material sem prata está de acordo com os resultados comparativos de cristalinidade. Não se pode comprovar sem cálculos de tamanho médio de microcristalitos, mas o perfil dos difratogramas dos materiais obtidos a temperatura de 750 °C/4 h indicam que cristalinidade do óxido dopado com apenas  $\text{Eu}^{3+}$  é menor do que da amostra contendo Ag. Pode ser também que esse aumento da intensidade de emissão no sistema contendo Ag em 1% esteja relacionado com transferência de energia da Ag para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  provocada pelo efeito plasmon da superfície metálica. Por apresentar tamanho de 12 nm, as nanopartículas de Ag devem apresentar o efeito plasmon de superfície. Esse efeito é gerado devido à oscilação do nível de Fermi formado pela configuração  $[\text{Kr}] 3d^{10} 4s^1$  da  $\text{Ag}^0$  que gera um novo campo. Esse novo campo gerado pode então promover novas e/ou intensificar as transições do  $\text{Eu}^{3+}$  (NABIKA, *et. al.*, 2003). Já os materiais contendo Ag em 3 e 5% apresentaram uma diminuição na intensidade de emissão. Essa diminuição da intensidade pode estar relacionada com as perdas por desativação não radiativas atribuídas á presença de defeitos provocados pelo aumento da quantidade de Ag no sistema.

Para comparação com os resultados de intensidade de emissão, foi realizado o estudo do tempo de vida de decaimento de luminescência das mesmas amostras. Na Figura I.3.7 são apresentadas (a) curvas de decaimento de luminescência e na Figura I.3.7 (b) a linearização obtida a partir das curvas de decaimento.

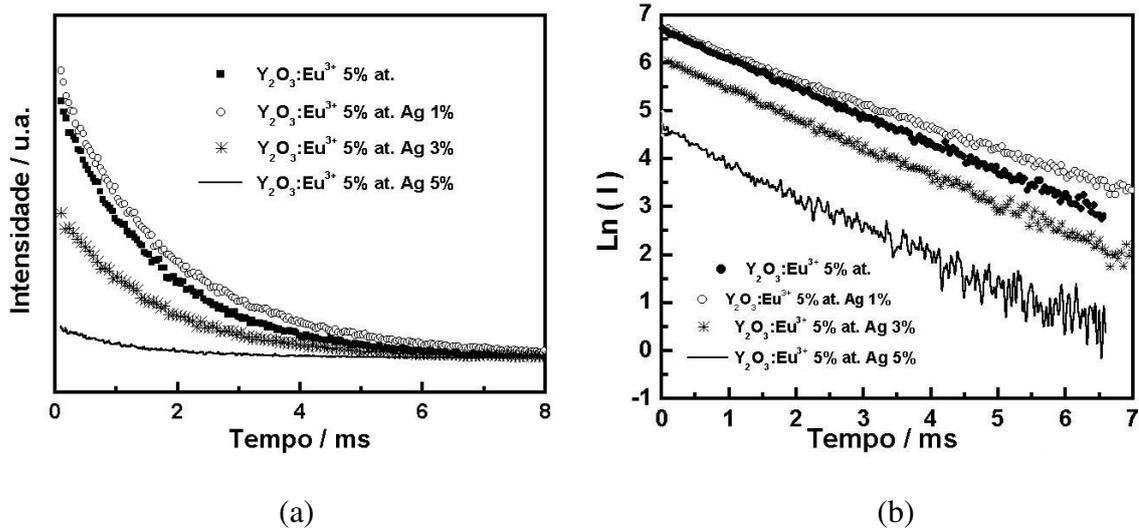


Figura I.3. 8 (a) Curvas de decaimento de luminescência obtida em temperatura ambiente fixando-se excitação em 261 nm (região da transição de transferência de carga) e emissão em 611,5 nm (máxima intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) e (b) linearização das curvas de decaimento. Esses resultados são referentes aos materiais preparados a partir de tratamento térmico da resina obtida pelo método citrato, a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar.

As curvas de decaimento experimentais obtidas, Figura I.3.8(a), foram ajustadas como um decaimento exponencial de primeira ordem, as quais podem ser descritas pela seguinte função  $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ , onde  $\tau$  é o tempo de vida de decaimento do íon terra-rara. A partir da linearização destas curvas, apresentadas na Figura I.3.8 (a), determinou-se os tempos de vida de decaimento de emissão. Desta forma, na Tabela I.3.2, estão listados os valores experimentais do tempo de vida de decaimento.

Tabela I.3.2 Valores dos tempos de vida de decaimento da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3 e 5% obtidas através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, obtida pelo método citrato.

Amostra	Tempo de vida / ms
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at.	1,64
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. Ag1%	1,90
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. Ag3%	1,63
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. Ag5%	1,36

É observado que a adição de 1% de Ag no sistema proporciona um pequeno aumento no tempo de vida de decaimento, o que significa diminuição de processos não radiativos que pode estar relacionado com o aumento de cristalinidade o que diminuiria a incidência de defeitos, aumentando os processos radiativos. Sabe-se também que, quando a excitação é feita na banda de transferência de carga, é envolvida nesse processo a ligação Eu-O e conseqüentemente essa transferência de carga deve ser afetada pela interação de modos vibracionais relativos à essa ligação (SCANDOLA; BALZANI, 1983).

Por outro lado aumentando-se ainda mais a concentração de Ag, de 3 para 5%, observa-se que o tempo de vida diminui. Essa diminuição pode estar relacionada com a presença de defeitos pontuais ou de superfície que suprimem a emissão quando a excitação é feita na banda de transferência de carga. Esses defeitos podem ser provocados por diversos fatores, como por exemplo, a adição de dopante e/ou co-dopantes no sistema (ZHANG, *et. al.*, 2006), como ocorre nesse caso. Outro efeito que pode estar ocorrendo é a diminuição na quantidade de íons  $\text{Eu}^{3+}$  na simetria  $S_6$  aumentando o número de defeitos relacionados à vacâncias deste íon nesse sítio de simetria.

### I.3.3.2. 1 Propriedades ópticas do material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%at. contendo 7% de Ag.

O material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 7% de Ag apresentou comportamento estrutural diferente quando comparado com os outros materiais contendo 1, 3 e 5% de Ag. Conseqüentemente suas propriedades ópticas também são diferentes.

O espectro de emissão desse material foi obtido dentro das mesmas condições dos outros espectros (excitação em 261 nm e temperatura ambiente). A Figura I.3.9 apresenta o espectro de emissão do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 7% de Ag.

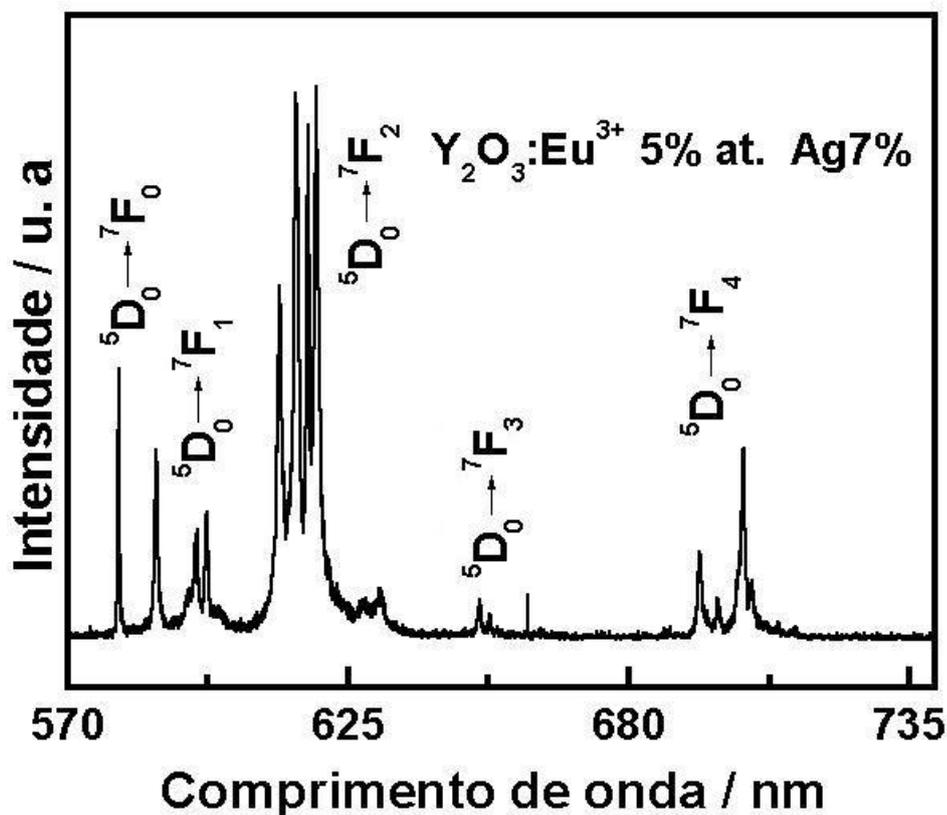


Figura I.3. 9 Espectro de emissão obtido à temperatura ambiente com excitação fixada em 261 nm, do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 7% preparado através do tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar, obtida pelo método citrato.

São observadas variações na forma das bandas do espectro de emissão da Figura I.3.9, atribuídas à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , quando comparadas com os espectros das outras amostras com menores quantidades de Ag. Segundo GOLLERWALRAND, *et. al.*, 1991, as inversões nas intensidades dessas bandas ocorrem devido às alterações na vizinhança ao redor do íon emissor, afetando diretamente a forma e intensidade dessas linhas. Outro efeito bastante evidente é o desdobramento da banda de emissão atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Esses desdobramentos foram atribuídos a emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizados em sítios dos sistemas cristalinos cúbicos e monocínicos. Para uma melhor visualização da banda atribuída ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado em cada sistema cristalino, os espectros de emissão do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo 7% de Ag (fase monocínica e cúbica) e do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. (fase cúbica) foram ampliados na região entre 600 e 640 nm e sobrespostos como apresentados na Figura I.3.10.

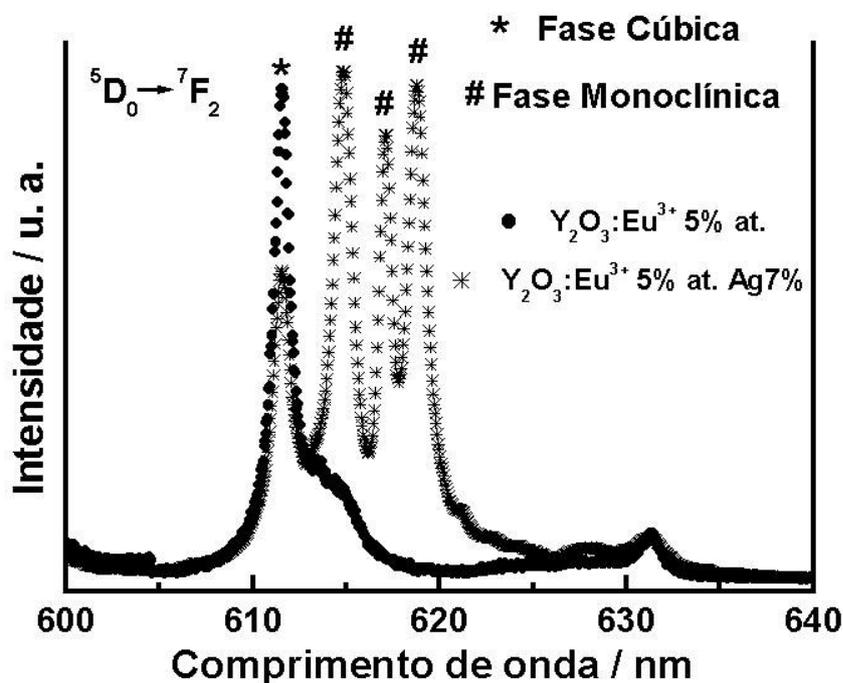


Figura I.3. 10 Espectros de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  obtidos a temperatura ambiente com excitação em 261 nm, dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at (fase cúbica) e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo 7% de Ag (fase cúbica e monocínica).

As emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado em sistemas cristalino cúbico e monoclinico apresentadas na Figura I.3.10 são consistentes com a literatura (EILERS; TISSUE, 1996). Devido à quebra da degenerescência do nível  ${}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos sítios da fase monoclinica, essa emissão é formada por um conjunto de 4 linhas localizadas em 611,5; 614,6; 617,3 e 618,7 nm. Já a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em fase cúbica apresenta uma banda com máximo em 611,5 nm e um pequeno ombro na região de 615 nm. Através dessas observações, pode-se confirmar os resultados de DRX que indentifica a presença de fase monoclinica formada em temperatura menor do que normalmente é obtida, (MALTA, *et. al.*, 1995), (LENGGORO, *et. al.*, 2004) presente no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag7%.

Para efeito de comparação obteve-se os espectros de excitação do material contendo 7% de Ag, fixando-se emissão em 611,5 e 618,7 nm (esses comprimentos de onda escolhidos são atribuídos à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  localizado na fase cúbica e monoclinica, respectivamente (EILERS; TISSUE, 1996)). Os espectros de excitação são apresentados na Figura I.3.11.

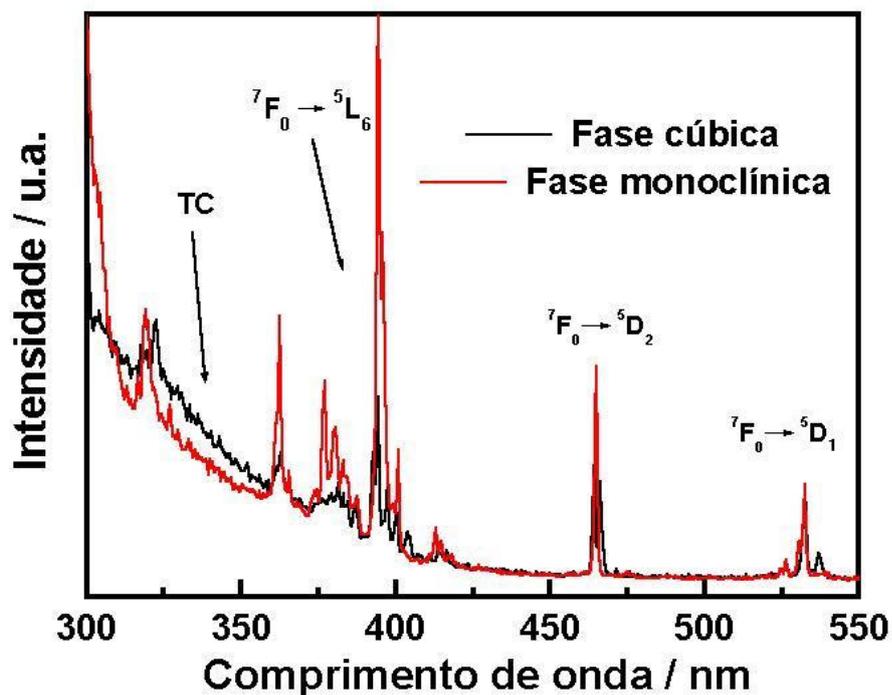


Figura I.3. 11 Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo 7% de Ag fixando-se excitação na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  localizadas em 611,5 e 618,7 nm atribuídas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios da fase cúbica e monoclinica, respectivamente.

Pela emissão seletiva foi possível separar os espectros de excitação de cada uma das fases presentes no material, Figura I.3.11. As excitações atribuídas à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na fase monoclinica apresentam uma intensidade comparativamente maior do que a da fase cúbica. Esse comportamento demonstra que as intensidades das bandas são fortemente influenciadas pela fase cristalina (YI, 2004). Essas diferenças entre os espectros de excitação ocorrem devido aos efeitos de perturbação do campo cristalino nas transições f-f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  serem diferentes e dependentes do ambiente químico (uma vez que no sistema cristalino monoclinico o íon  $\text{Eu}^{3+}$  se localiza em três diferentes sítios de simetria (BIHARI, *et. al.*, 1997)).

## I.3.3.3. Caracterizações morfológicas.

As partículas do material sem e com prata em diferentes quantidades foram analisadas por MET e as fotomicrografias são apresentadas na Figura I.3.12.

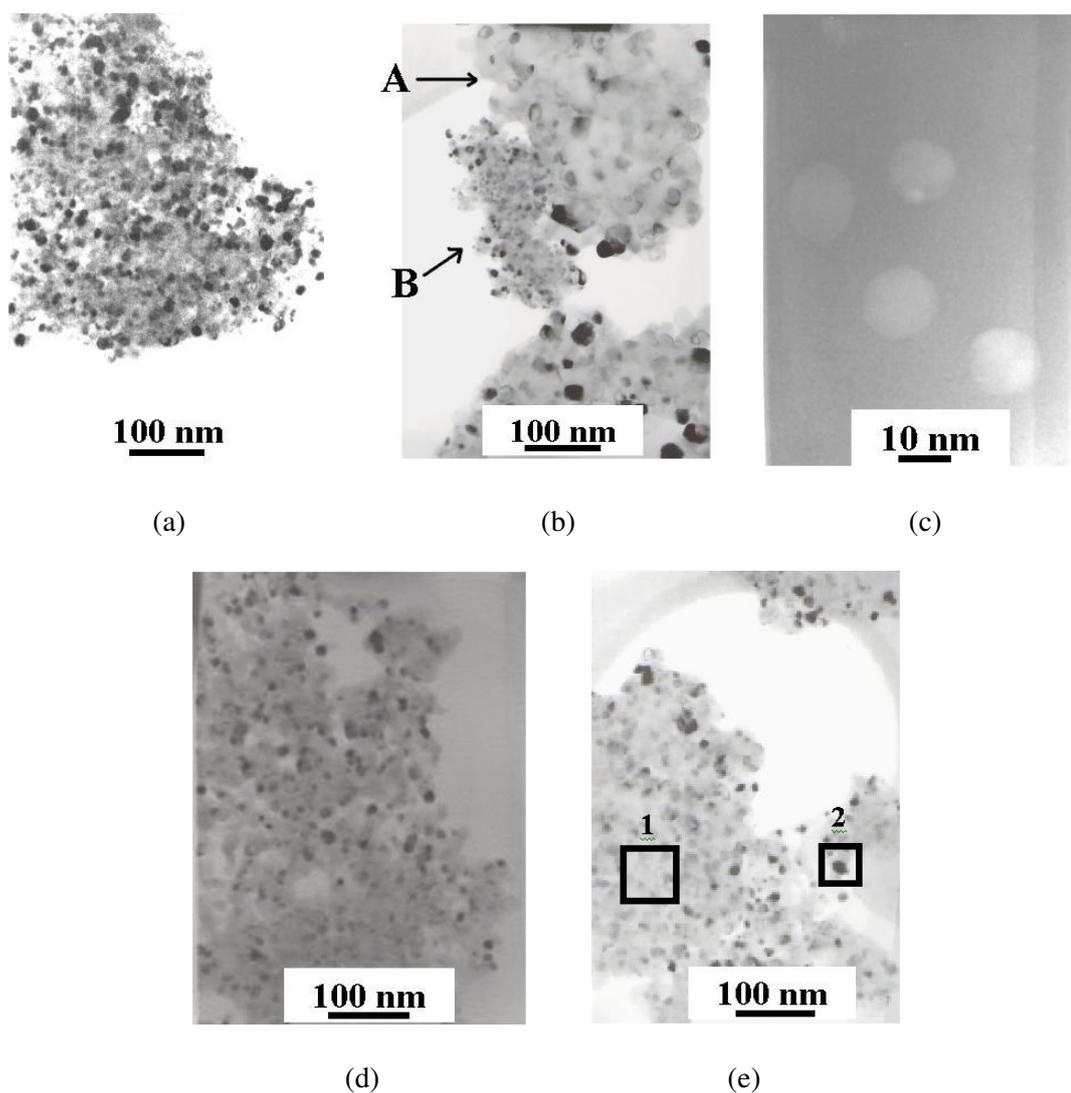


Figura I.3. 12 Fotomicrografias por MET das amostras **(a)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. **(b)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, **(c)** partículas de Ag encontradas na amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, **(d)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag3%, e **(e)**  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%.

De modo geral pode-se observar que as partículas obtidas por esse método de preparação se apresentam como polidispersas e com formatos arredondados. Para se saber também a composição das partículas, foi realizada a técnica de EDX selecionando algumas delas.

Durante a análise por MET no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag1%, Figura I.3.12 (b), observou-se uma região de pequenos grânulos com tamanho de aproximadamente 12 nm que foi selecionada para as medidas de microscopia de alta resolução mostrada na Figura I.3.12 (c), (deve-se salientar que somente nesse material foram observados esses pequenos grânulos). A seguir realizou-se EDX sobre o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag1%, Figura I.3.13 (a) e sobre esses pequenos grânulos observados, Figura I.3.13 (b). Sobre as partículas da Figura I.3.12 (b) obteve-se o espectro, Figura I.3.13 (a), indicando a presença de Y com pequenas quantidades de Ag. Essa pequena quantidade de Ag nas partículas do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag 1%, pode ser um indício de que a prata também pode estar entrando como uma impureza substitucional ou intersticial na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , uma vez que por DRX não é observada nenhuma reflexão atribuída à qualquer fase de Ag. Por outro lado, caso a Ag esteja se formando, devido ao limite de detecção do DRX e a Ag estar na concentração nominal a 1%, não é possível confirmar esse efeito. Sobre as partículas da Figura I.3.12 (c) obteve-se o espectro, Figura I.3.13 (b), evidenciando a presença de nanopartículas de Ag pura, com tamanho de 12 nm e que são formadas separadamente do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at.. Estas não foram detectadas por DRX justamente por representarem menos que 1% da Ag presente.

Na amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%, Figura I.3.12 (e), observa-se duas regiões, identificadas por (1) e (2), as quais foram analisadas por EDX. A região (1), Figura I.3.13 (c), apresenta a banda somente de Y, e a região (2), mais escura, Figura I.3.13 (d), apresenta

banda de Y e Ag, mais rica em Ag. A banda de Cu observada em todos os espectros se deve à grade utilizada como suporte para as amostras.

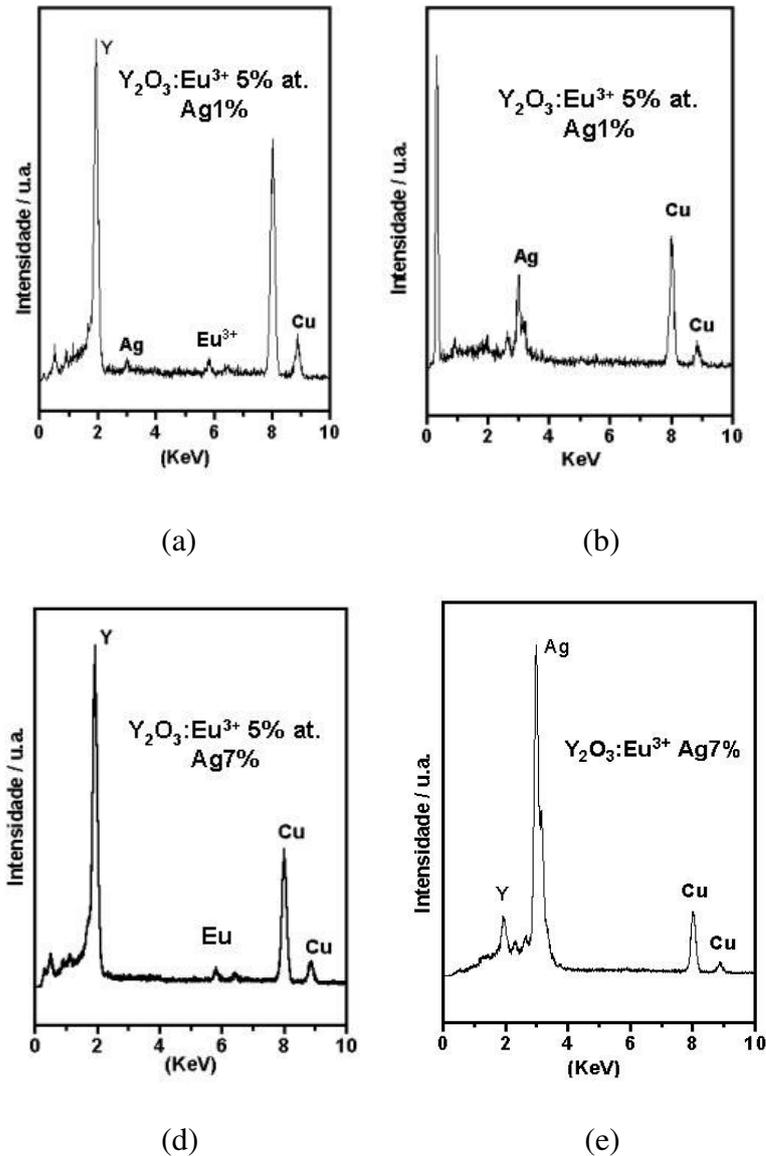


Figura I.3. 13 Espectros de energia dispersiva de raios X dos materiais (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1% e (b) partículas de Ag presente no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag1%, Figura 1.3.12(b), (c) e (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%.

A partir das fotomicrografias, Figura I.3.12, foi possível calcular e fazer a distribuição média dos tamanhos das partículas, resultados esses apresentados na forma de histogramas na Figura I.3.14. Pelo cálculo foi observado que o material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. obtido pelo tratamento térmico da resina a 750 °C/4 h preparada pelo método citrato, resulta em

nanopartículas com tamanho médio de 11 nm e distribuição de tamanho entre 5 e 15 nm, Figura I.3.14 (a). O material contendo 1% de Ag apresenta 2 famílias de nanopartículas como indicadas pelas setas na Figura I.3.12 (b), com tamanho de aproximadamente 5 nm e 25 nm.

Ao se adicionar 3% da Ag no sistema, também é observada a formação de duas famílias, Figura I.3.14 (c) embora a diferença entre o tamanho médio das partículas entre as duas famílias seja menor quando comparado com a amostra contendo Ag1%, Figura I.3.12 (b).

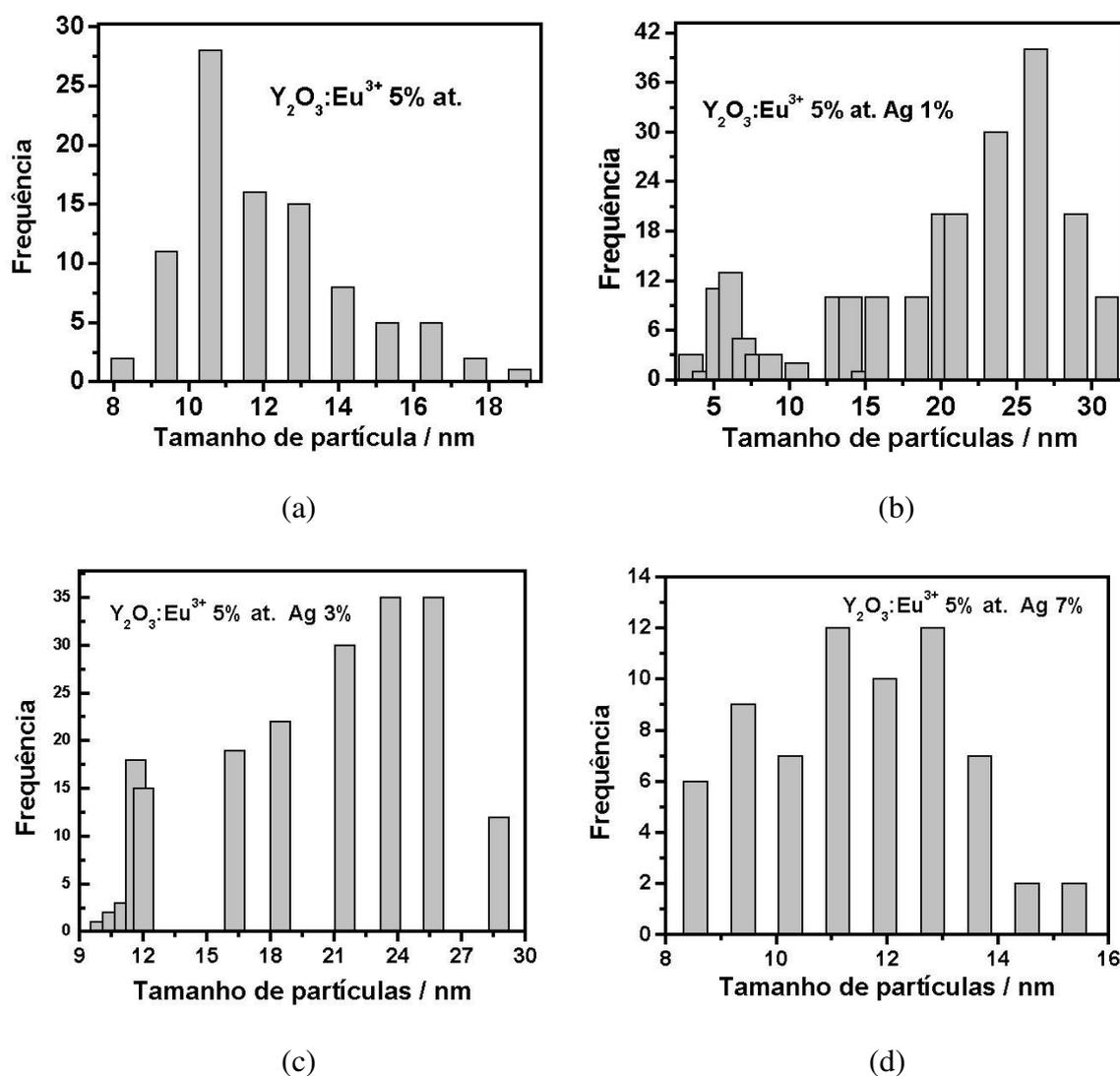


Figura I.3. 14 Histogramas da distribuição média de tamanho das partículas dos materiais (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at., (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag 1%, (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag 3% e (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. Ag7%, obtidos através do tratamento térmico a 750 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina, preparada pelo método citrato.

De modo geral foi possível constatar que esse método de preparação resulta na formação de materiais nanoparticulados e que a adição de Ag no sistema contribui com o aumento do tamanho médio das partículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. Entretanto, considerando-se apenas as amostras contendo Ag é observado uma diminuição do tamanho médio dessas partículas e um aumento na faixa de tamanho das famílias com o aumento da concentração de prata.

#### I.3.3.4. Análise do estado de oxidação da Ag presente no material $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 5%at. contendo Ag 1%.

Como um dos principais objetivos desse trabalho é a preparação do material  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at contendo nanopartículas de Ag metálica, é necessário a comprovação do estado de oxidação da prata que compõe a nanopartícula. Nenhuma das técnicas utilizadas até o momento pôde comprovar com exatidão se a Ag formada pelo processo de preparação do material está na forma de  $Ag^0$ .

A Ag, dentro de suas características, apresenta propriedades fotossensíveis, e a espécie  $Ag^+$  quando submetida à radiação eletromagnética pode ser reduzida para  $Ag^0$  a grande maioria das técnicas utilizadas em caracterizações de materiais (DRX, XPS, MET, MEV) utiliza-se fontes de radiações eletromagnéticas. Portanto nesse sistema estudado, a Ag na forma de nanopartículas pode ter sido formada pela reação de redução ( $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ ) promovida pela radiação utilizada durante a técnica de caracterização.

Na tentativa de evitar a redução da Ag durante a caracterização realizou-se VC dos materiais  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. (usado como padrão) e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo nanopartículas

de Ag em 1%, para comprovar que realmente a Ag está presente no estado de oxidação 0. Na Figura I.3.15 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos.

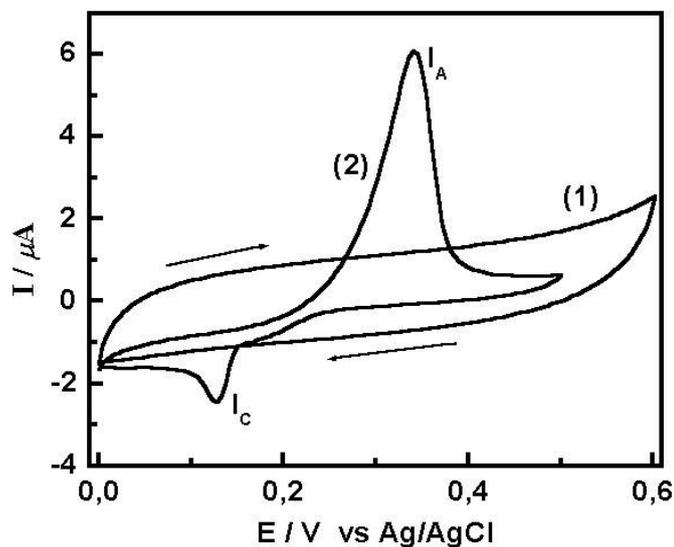


Figura I.3. 15 Voltamogramas cíclicos obtidos para (1)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e (2)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo nanopartículas em Ag1% em solução de nitrato de potássio sobre eletrodo de pasta de carbono com passo de  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pode ser verificado pela curva 1 da Figura I.3.15, que o voltamograma característico do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. não apresenta nenhum pico redox na região de potencial investigado indicando que os metais que formam o material não apresentam comportamento redox nesse intervalo. Já o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo nanopartículas de Ag apresenta um pico de oxidação ( $I_a$ ) em +0,341 V, atribuído à oxidação de  $\text{Ag}^0$  para  $\text{Ag}^+$  indicando que a partícula presente no sistema é formada por  $\text{Ag}^0$ . Para efeito de comparação, esse pico também foi observado por HEPEL; TOMKIEWICZ (1984) durante a formação de filmes de  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície de eletrodos de  $\text{Ag}^0$  imersos em solução básica. O pico de redução ( $I_c$ ) da Figura I.3.14 é atribuído à redução do íon  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$ , formado durante a varredura no sentido da corrente anódica.

Para efeito de comparação, a espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis foi realizada com o intuito de verificar se há absorções características de nanopartículas de  $\text{Ag}^0$  presente no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo  $\text{Ag}1\%$ . Os espectros de reflectância relativa dos materiais:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo  $\text{Ag}$  em 1 são apresentados na Figura I.3.16.

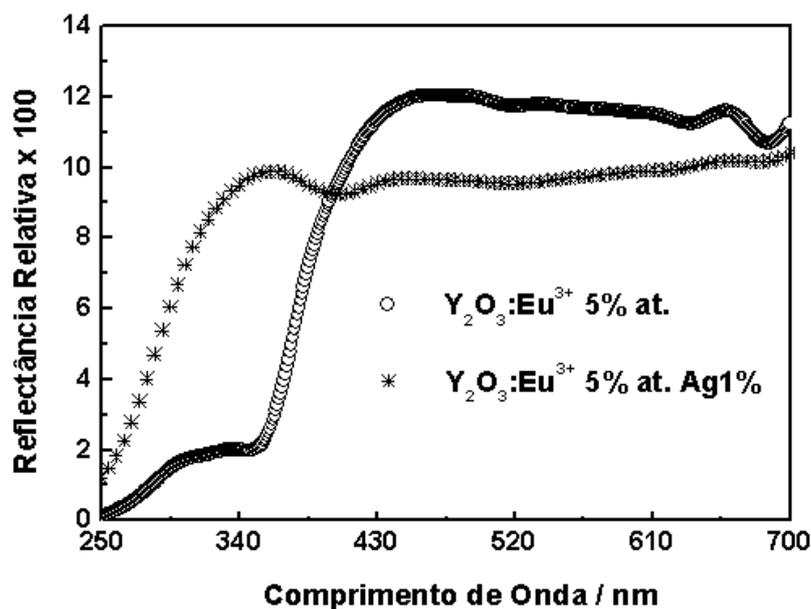


Figura I.3. 16 Espectros de reflectância na região do UV-Vis dos materiais preparados através do tratamento térmico a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar da resina obtida pelo método citrato.

Os resultados obtidos mostram baixa reflectância indicando alta absorção na região abaixo de  $340\text{ nm}$  no espectro do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. a qual é atribuída à absorção de transferência de carga entre os níveis de energia típicos do  $\text{O}^{2-}$  para os típicos do  $\text{Eu}^{3+}$  (JIA, *et. al.*, 2004).

Já o espectro de reflectância do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at contendo  $\text{Ag}1\%$  apresenta a banda de transferência de carga deslocada para regiões de mais alta energia. Esse deslocamento pode estar relacionado com a diminuição de defeitos localizados na banda proibida. A presença desses tipos de defeitos promove a formação de níveis de energia entre a

banda de condução e banda de valência, ocorrendo absorções em energias mais baixas. Relatos na literatura descrevem que o deslocamento dessa banda está relacionado com o tamanho de partículas, onde o aumento do tamanho dessas, promove o deslocamento da banda para regiões de energias menores (KONRAD, *et. al.*, 1999). Nesse trabalho, o deslocamento demonstra estar diretamente relacionado com a presença ou não de defeitos na banda proibida, uma vez que a presença da Ag promove um pequeno aumento no tamanho das partículas do material.

A absorção de baixa intensidade observada na região de 400 nm pode ser atribuída ao efeito plasmon de superfície dessas nanopartículas de Ag, sendo que, esse efeito só se faz presente em superfície de nanopartículas metálicas (STRANIK, *et. al.*, 2004).

Portanto, os resultados obtidos por VC e reflectância na região do UV-Vis corroboraram entre si, mostrando as propriedades eletroquímicas e ópticas das nanopartículas de Ag metálicas obtidas juntamente ao material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo Ag1%

#### **I.3.4. CONCLUSÕES.**

O método utilizado na preparação desses materiais tem se mostrado bastante eficaz na obtenção de nanopartículas, o que é de grande interesse. Materiais na forma de nanopartículas favorecem a compactação dos pós durante a preparação de filmes, contribuindo assim com a melhoria da qualidade, tanto no recobrimento de superfície como no empacotamento.

A intensidade da luminescência do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. pode ser melhorada com adição de Ag no sistema, embora a sua concentração seja um dos parâmetros importantes. O material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag1% na forma de nanopartículas apresentou a maior intensidade relativa de emissão e maior tempo de vida de decaimento que devem estar relacionado com o efeito plasmon que ocorre na superfície da Ag metálica ou com a diminuição de defeitos presentes na banda.

No entanto, aumentando-se gradativamente a concentração de Ag no sistema, o número de sítios de simetrias  $S_6$  na estrutura cristalina pode estar diminuindo, o que contribui com menor intensidade relativa de emissão. Já o material contendo 7% de Ag apresentou a formação de diferentes fases no sistema como, por exemplo,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  com estrutura monoclinica e cúbica. A presença de diferentes fases mostrou afetar as propriedades ópticas do material como, por exemplo, a intensidade relativa de emissão muito menor quando comparada aos outros materiais, assim como desdobramento maior das transições em função do abaixamento de simetria do sistema.

**Capítulo 1.4:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  5% at.  
contendo Ag em 1, 3 e 5% tratado  
térmicamente a 900 °C/4 h**

#### I.4 1- OBJETIVO

- ✓ Estudo do efeito da temperatura no estado de oxidação da Ag presente na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at.;
- ✓ Obtenção de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at puro e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em diferentes quantidades a partir dos precursores aquecidos a 900 °C sob atmosfera estática de ar;
- ✓ Caracterização estrutural e óptica desses materiais;
- ✓ Estudo do estado de oxidação da Ag presente nesses materiais pela técnica de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de reflectância na região do UV-Vis.

#### I.4 1- PARTE EXPERIMENTAL

##### I.4.1.1 - Obtenção dos materiais

Para a obtenção de partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1, 3, 5% utilizou-se o mesmo método de preparação descrito na seção I.1.21 da Parte I, mas deve-se ressaltar que neste caso a obtenção da resina foi em **ambiente com ausência de luz (para evitar a redução da  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$  durante a preparação da resina)**. A resina obtida nessa etapa se apresentou transparente, diferentemente daquelas obtidas quando a reação se dava sob luz. Dessa vez, a temperatura escolhida de tratamento térmico foi de **900 °C** para que se pudesse eliminar ao máximo a matéria orgânica residual. Deve-se salientar que todos os materiais apresentaram uma coloração mais clara, quando comparados com aqueles obtidos à temperatura de 750 °C/4 h, e foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

##### I.4.1.2 - Difractometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) nas mesmas condições descritas na seção I.1.2.2.

#### **I.4.1.3 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) e medidas de intensidade.**

Os espectros de emissão e de excitação foram obtidos nas mesmas condições descritas na seção I.2.2.4 da parte I.2. No entanto, os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 250-500 nm, e os espectros de emissão no intervalo de 570 - 660 nm.

#### **I.4.1.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

O tamanho das partículas foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) nas mesmas condições descritas na seção I.3.2.3 da parte I.3.

#### **I.4.1.5 - Voltametria Cíclica (VC)**

A caracterização das amostras pela técnica de voltametria cíclica (VC) no intuito de obter informações sobre o estado de oxidação da Ag presente nos materiais foi realizada pelo mesmo procedimento descrito na seção I.2.2.8 da parte I.2.

#### **I.4.1.6 - Reflectância na região do UV-Vis**

Foram realizadas medidas de reflectância na região do UV-Vis dos materiais  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. e  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. contendo Ag em 1% obtidos à temperatura de 900 °C/4 h, nas mesmas condições descrita na seção I.3.2.9 da parte I.3.

### I.4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo tratamento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato, são apresentados na Figura I.4.1.

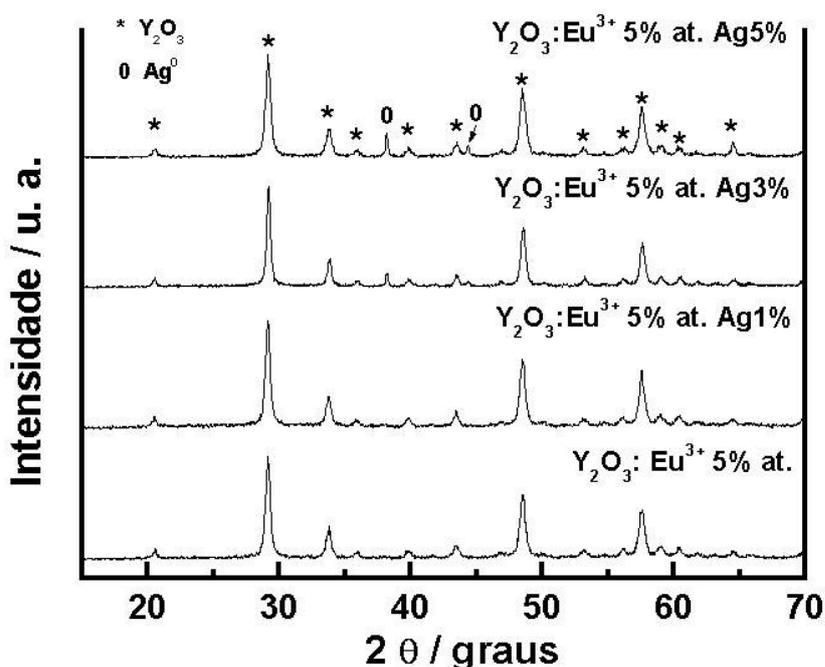


Figura I.4 1 Difratogramas de raios X dos materiais obtidos a partir do tratamento térmico a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato.

Os materiais obtidos apresentam características semelhantes aos tratados a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar. O óxido formado possui uma estrutura cúbica de corpo centrado, grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}$  e com parâmetros de rede  $a = b = c = 10,60\text{ \AA}$ . As posições dos picos de difração são coincidentes com a ficha PDF nº 43-1036. Os difratogramas dos materiais contendo prata em 3 e 5% apresentam 2 picos de reflexão nas posições  $2\theta = 38,18$  e  $44,37$  referentes à fase de  $\text{Ag}^0$  formada. A fase de  $\text{Ag}^0$  formada apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  e parâmetros de cela unitária  $a = b = c = 4,086\text{ \AA}$ , coincidentes com a ficha PDF nº 04-0783. Não foi observado nenhuma reflexão referente à

fase de Ag<sup>0</sup> no material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> contendo Ag1%. Esse efeito provavelmente se deve ao limite de detecção, uma vez que a quantidade de Ag presente é de apenas 1%.

A formação da fase de Ag<sup>0</sup> pode estar relacionada diretamente com as propriedades fotorredutoras que a prata apresenta. Portanto a irradiação de raios X sobre os materiais durante a obtenção dos difratogramas pode estar promovendo a formação da fase Ag<sup>0</sup> pela redução da Ag<sup>+</sup> presente nas amostras, uma vez que após a análise as amostras apresentaram uma coloração levemente escura. Nesse ponto deve-se ressaltar que todas as amostras que foram submetidas à DRX foram descartadas por apresentarem, possivelmente, a formação da fase Ag<sup>0</sup>. Portanto, para todas as outras caracterizações foram utilizadas amostras novas que apresentavam a cor característica do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (branca).

As propriedades ópticas desses materiais também foram analisadas através dos espectros de emissão e de excitação, os quais são apresentados nas Figuras I.4.2. e I.4.3, respectivamente.

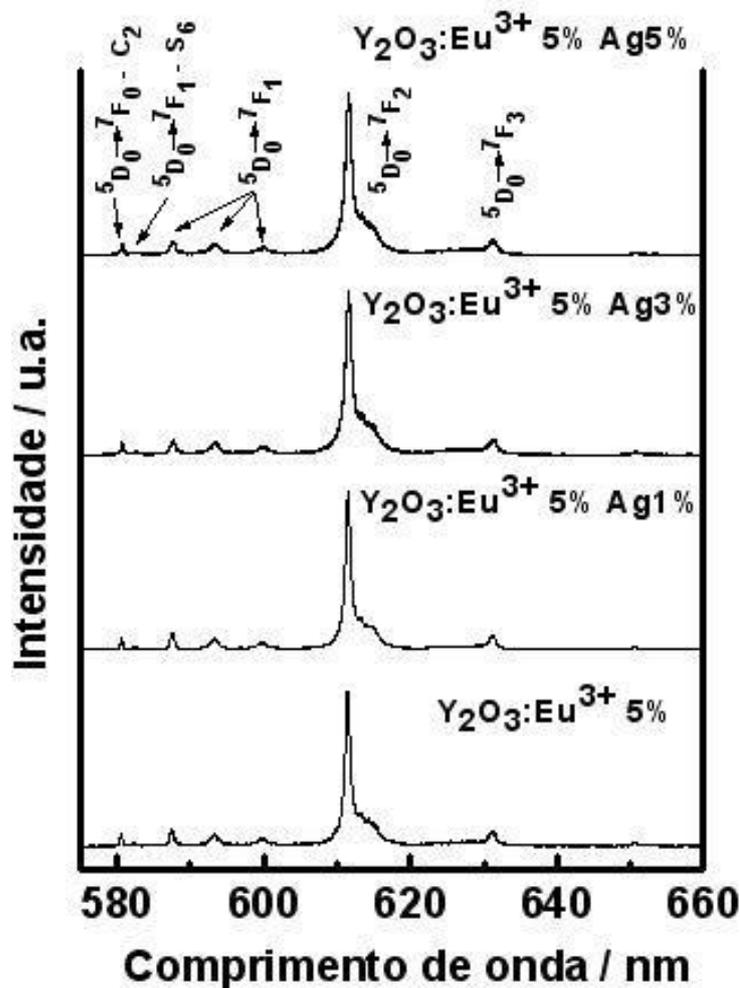


Figura I.4 2 Espectros de emissão dos materiais, produtos de decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato, aquecidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente fixando-se excitação em  $261\text{ nm}$ , região da banda de transferência de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ .

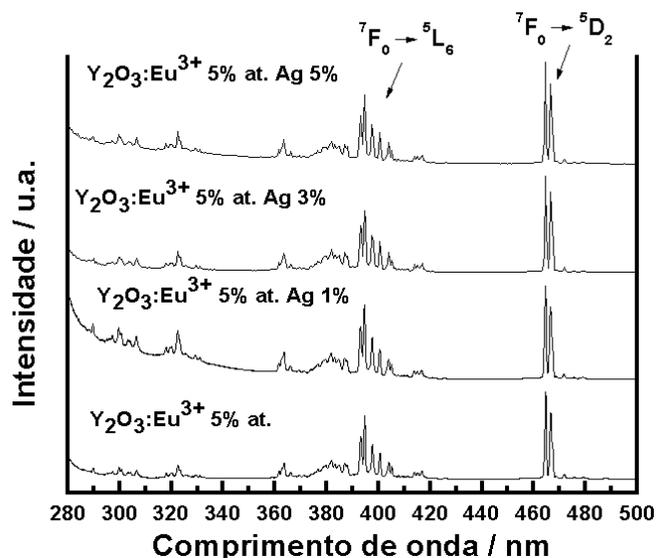


Figura I.4.3 Espectros de excitação dos materiais, produtos de decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato aquecidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente fixando-se a emissão em  $611,5\text{ nm}$ , transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros de emissão e de excitação também apresentam perfil semelhante aos espectros dos materiais obtidos a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ . Especificamente, os espectros de emissão apresentam todas as emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Um pico seguido de uma banda alargada de emissão na região entre  $608$  e  $618\text{ nm}$  atribuídas à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , apresenta as mesmas particularidades relatadas por PENG, *et. al.*, (2003), no qual a forma alargada dessa banda de emissão é característica de sistemas nanocristalinos como já discutido anteriormente.

A presença das duas emissões em aproximadamente  $580$  e  $582\text{ nm}$  confirma a presença dos dois sítios,  $\text{C}_2$  e  $\text{S}_6$ , referentes ao sistema cristalino cúbico, identificado por DRX. Essas duas emissões atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , indicam que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em duas diferentes simetrias,  $\text{C}_2$  e  $\text{S}_6$  respectivamente, as quais pertencem ao grupo espacial  $\text{Ia}3$ . Já as emissões em aproximadamente  $587$ ,  $593$  e  $599\text{ nm}$ , atribuídas à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , ocorrem com contribuição das duas simetrias (JIA, *et. al.*, 2004).

Os espectros de excitação com suas bandas atribuídas também apresentam similaridades aos espectros dos materiais aquecidos a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , com exceção do espectro de excitação do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. contendo  $\text{Ag}1\%$ , que apresenta um aumento da intensidade na direção da banda de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , que começa a ser detectada na região abaixo de  $340\text{ nm}$ .

Para avaliar a intensidade de emissão dos materiais obtidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , a Figura I.1.4 apresenta a intensidade relativa de emissão desses materiais em função da presença e quantidade de  $\text{Ag}$  no sistema.

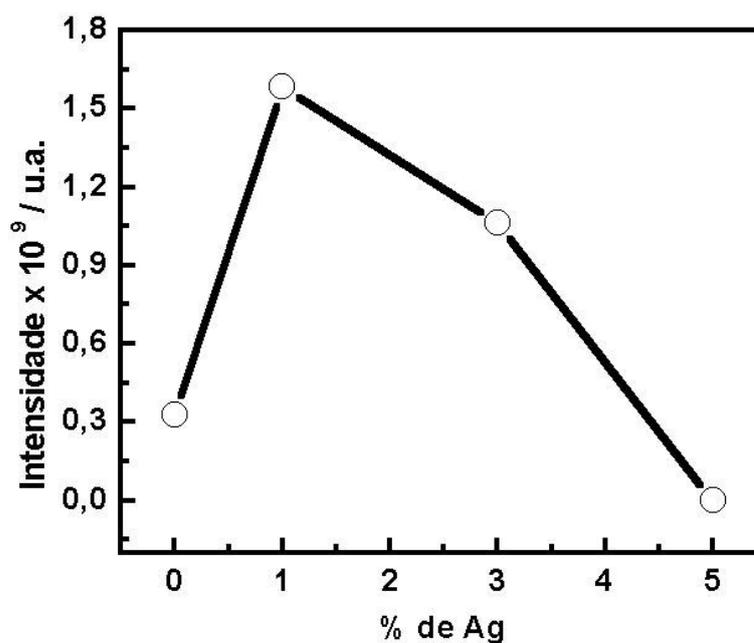


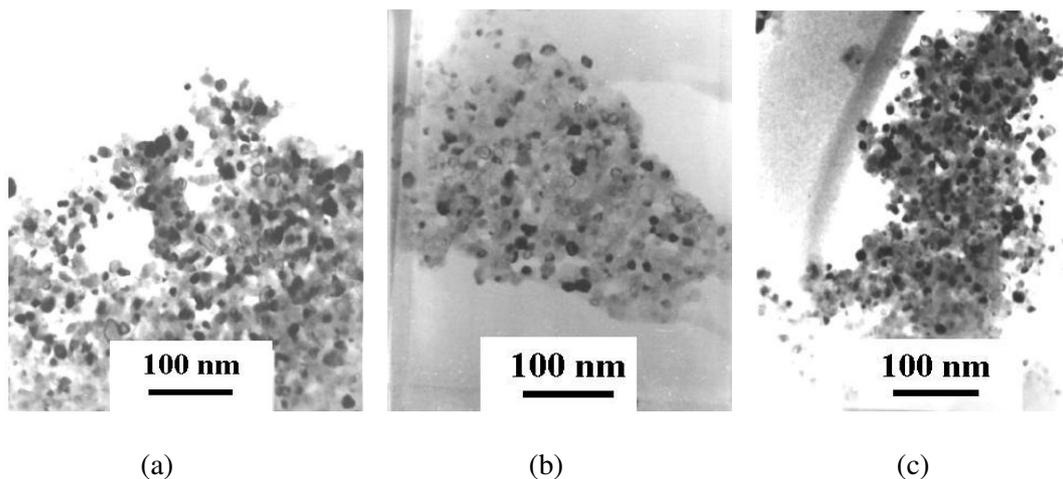
Figura I.4 4 Intensidade de emissão do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+} 5\%$ at. em função da ausência ou presença de prata em 1, 3 e 5% na forma de pó, preparado pelo método citrato com tratamento térmico da resina a  $900\text{ }^\circ\text{C} / 4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar.

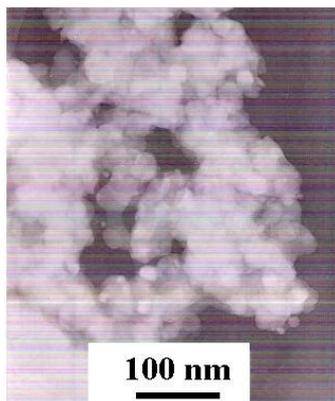
Através desse resultado foi possível constatar que o material contendo  $\text{Ag}$  em 1% foi o que apresentou a maior intensidade relativa de emissão em comparação aos outros materiais obtidos na mesma temperatura e também aos materiais obtidos a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ .

Ressalva-se que os materiais tratados a uma temperatura maior, a presença de defeitos são menores contribuindo com um aumento da ordem estrutural, conseqüentemente os tempos de vida e intensidade relativa de emissão tendem a aumentar.

Pode-se observar que os materiais quem contém Ag em 3 e 5% apresentaram uma intensidade relativa de emissão menor. Esse efeito pode estar relacionado com a presença maior de Ag que deve estar provocando defeitos no sistema, os quais podem atuar na desativação através de processos não radiativos. O mesmo efeito pode ser esperado para o material sem a presença de Ag. Esse material sem Ag pode apresentar uma quantidade maior de defeitos estruturais e conseqüentemente a quantidade de perdas por processos não radiativos são maiores em comparação ao material contendo Ag 1%. Como discutido no capítulo anterior, quando a Ag está presente no sistema em 1%, ela pode contribuir com o aumento da cristalinidade e conseqüentemente com o aumento da intensidade de emissão.

Os materiais obtidos a 900 °C/4 h também foram analisados por MET e os resultados são apresentados na Figura I.4.5.





(d)

Figura I.4.5 Fotomicrografias por MET das amostras de (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at., (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag1%, (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag3%, e (d)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag5% obtidos pelo tratamento térmico da resina precursora a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, preparada pelo método citrato.

As partículas das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at.,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag1% e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag3%, Figura I.4.5 (a), (b) e (c) respectivamente, são arredondadas e polidispersas enquanto que o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. Ag5%, Figura I.4.5 (d), apresenta aglomerados, sendo um indício de que o processo de sinterização tenha se iniciado devido a quantidade de Ag presente.

Com base nessas fotomicrografias, obteve-se os histogramas de tamanho médio das partículas, com exceção da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag5% por esta apresentar aglomerados, dificultando a definição do contorno e forma das partículas. Os histogramas obtidos são apresentados na Figura I.4.6.

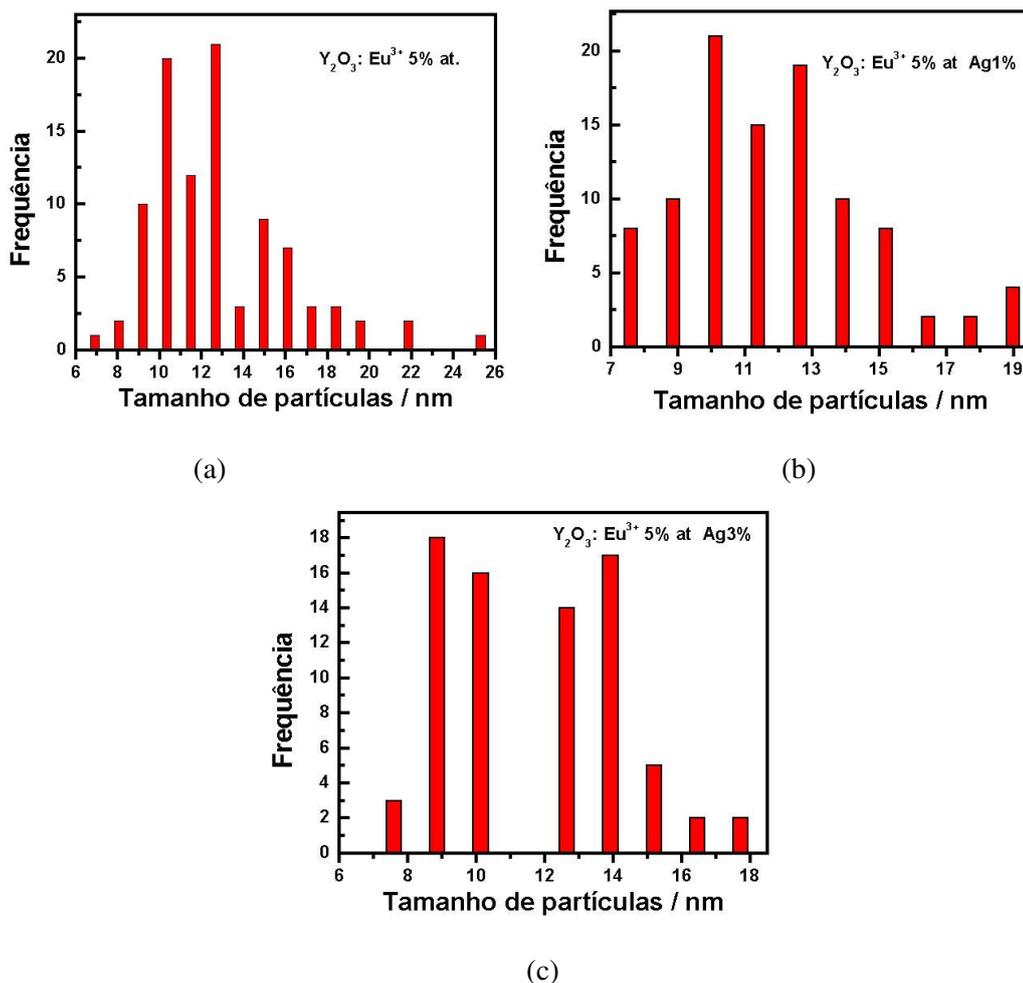


Figura I.4 6 Histogramas da distribuição média de tamanho das partículas dos materiais (a)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at., (b)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. Ag1% e (c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. Ag3% obtidos pelo tratamento térmico a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato.

As partículas do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. apresentaram tamanho médio entre 10 e 13 nm com distribuição entre 7 e 26 nm Figura I.4.6 (a). O material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. Ag1% apresentou tamanho médio de 10 e 12 nm com distribuição entre 8 e 19 nm, Figura I.4.6 (b), e por fim o material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. Ag3% apresentou tamanho médio entre 9 e 14 nm com distribuição média entre 7 e 18 nm, Figura I.4.6 (c). Esses materiais contendo ou não Ag obtidos a 900 °C/4 h, não apresentam variações consideráveis de tamanho de partículas. Apenas quando se tem 5% de Ag no sistema as partículas apresentam-se aglomeradas indicando que essa concentração de Ag deve afetar o mecanismo de formação das partículas.

O fato do material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}5\%$  at. contendo  $\text{Ag}1\%$  obtido a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  ter apresentado maior intensidade de emissão relativa em relação aos outros materiais, tanto os obtidos em  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  quanto os obtidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  justificou as medidas de VC e reflectância, para obter informações sobre o estado de oxidação da Ag. As medidas eletroquímicas foram feitas suportando o material em eletrodo de pasta de carbono. A varredura foi realizada iniciando-se em  $+0,25$  até  $0,0\text{ V}$ . O voltamograma cíclico obtido está apresentado na Figura I.4.7.

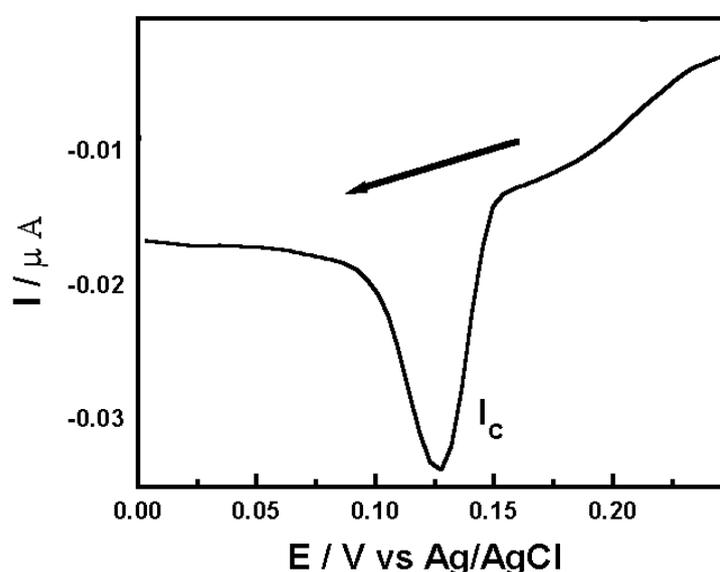


Figura I.4 7 Voltamograma cíclico da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+} 5\%$ at. contendo  $\text{Ag} 1\%$  obtida pelo tratamento térmico à  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar da resina preparada pelo método citrato. Solução de  $\text{KNO}_3 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foi utilizado como eletrólito de suporte e eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho. As medidas foram feitas com passo de  $v = 100\text{ mV s}^{-1}$ .

O pico de corrente catódica observado na região de aproximadamente  $+0,127\text{ V}$  é referente à reação de redução da  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^0$  (HEPEL; TOMKIEWICZ, 1984), indicando que há  $\text{Ag}^+$  presente no sistema. Foi realizada também a varredura do sentido de corrente anódica, partindo-se de  $+0,250\text{ V}$  até  $+0,50\text{ V}$ , região onde ocorre a reação de oxidação da  $\text{Ag}^0$  para  $\text{Ag}^+$ . Nessa região não foi observado nenhum pico de oxidação, indicando que a Ag não está presente como  $\text{Ag}^0$ . Para verificação da presença de nanopartículas de Ag no sistema,

fez-se também a análise de reflectância das amostras, para comparação com os resultados obtidos por VC. A medida de reflectância dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag1% são apresentados na Figura I.4.8.

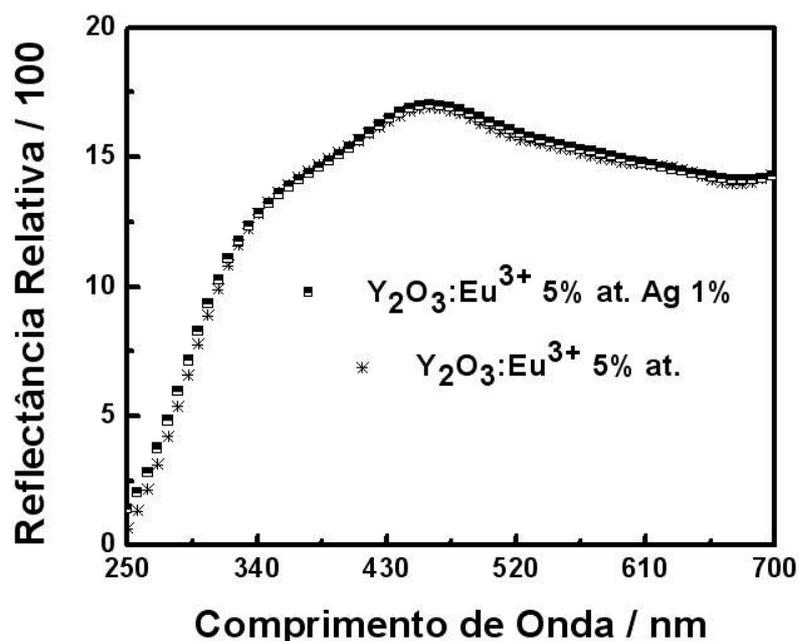


Figura I.4.8 Reflectância dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag 1% obtidos pelo tratamento térmico à 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar, da resina preparada pelo método citrato.

Na Figura I.4.8 observa-se que a adição de 1% de Ag no sistema não provoca mudança significativa nos espectros. Esse comportamento era esperado já que as amostras  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. puro e desta contendo Ag 1% apresentam a mesma cor. A ausência da banda na região de ~ 400 nm, característica do efeito plasmon, indica que nanopartículas de Ag metálica não foram formadas. A temperatura de tratamento térmico (900 °C/4 h) pode ter favorecido a inclusão da espécie  $\text{Ag}^+$  na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como uma impureza intersticial ou substitucional, impedindo que haja a segregação da fase de  $\text{Ag}^0$ .

### **I.4.3 - CONCLUSÃO**

Embora resultados interessantes tenham sido obtidos sobre a presença de Ag no sistema luminescente  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at, ainda é necessária a otimização das propriedades ópticas desse novo material. A preparação da resina precursora pelo método citrato sob a ausência de luz se mostrou eficiente ao dificultar a redução da  $Ag^+$  para  $Ag^0$  antes da formação da resina, e a temperatura de tratamento térmico a 900 °C/4 h manteve a estrutura cristalina cúbica desejada. Por esse método é possível obter o material na forma de nanopartículas, o que é de grande interesse no desenvolvimento de materiais em nanoescala, embora não se possa controlar o tamanho das partículas.

A temperatura de tratamento térmico (900 °C/4 h) pode ter favorecido a inclusão da espécie  $Ag^+$  na matriz de  $Y_2O_3$  como uma impureza intersticial ou substitucional, impedindo que haja a segregação da fase de  $Ag^0$ .

A Ag se apresenta no sistema na forma de  $Ag^+$ , contribuindo com as propriedades ópticas do material  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at quando adicionada em 1%, obtendo-se um aumento da intensidade relativa de emissão. A  $Ag^+$  presente no material pode ser reduzida a  $Ag^0$  quando submetida à radiação de alta energia, como observado após a caracterização por DRX onde os materiais apresentaram cor cinza.

Comparando-se os resultados da intensidade relativa de emissão entre os materiais tratados termicamente a 750 °C/4 h e 900 °C/4 h, concluiu-se que este último apresenta melhores propriedades ópticas. Portanto as preparações de filmes foram feitas tratando as resinas obtidas pelo método citrato, a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar.

**Capítulo I.5:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  5% at.  
contendo Cu em 1 e 3%**

### **I.5.1. OBJETIVO.**

- ✓ Obtenção do material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. contendo Cu pelo método citrato e caracterização das propriedades estruturais;

### **I.5.2. EXPERIMENTAL.**

#### **I.5.2.1. Obtenção das partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. contendo Cu em 1 e 3%.**

Para obtenção de partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5%at. contendo Cu em 1 e 3%, utilizou-se o mesmo método de preparação descrito na seção I.3.2.1 da parte 1, mas a solução de nitrato de prata foi substituída pela de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,01 mol·L<sup>-1</sup> (P.A) preparada com CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (99,8% de pureza) da marca SYNTH. A quantidade de Cu<sup>2+</sup> adicionada foi baseada considerando-se a soma de número total de mols de Y<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup> presentes, 1,7294x10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> para cada preparação das resinas precursoras.

#### **I.5.2.2 - Difractometria de raios X (DRX)**

Os materiais antes e após o tratamento térmico em atmosfera redutora, foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) nas mesmas condições descritas na seção I.1.2.2.

#### **I.5.2.3. - Tratamento Térmico dos óxidos contendo Cu**

Após a obtenção e caracterização por DRX dos materiais contendo Cu, esses foram novamente tratados termicamente utilizando barquinha de alumina e um forno horizontal convencional, da marca EDG modelo EDGCON 5P, acoplado a uma linha para a purificação

do gás (mistura verde – 3,91  $\text{H}_2$  e 96,09% de  $\text{N}_2$ ). O gás para controlar a atmosfera foi pré-tratado para a eliminação de possíveis contaminantes presentes na constituição do gás, como por exemplo,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. Na Figura I.5.1 tem-se um esquema da linha de purificação de gás preparada e utilizada.

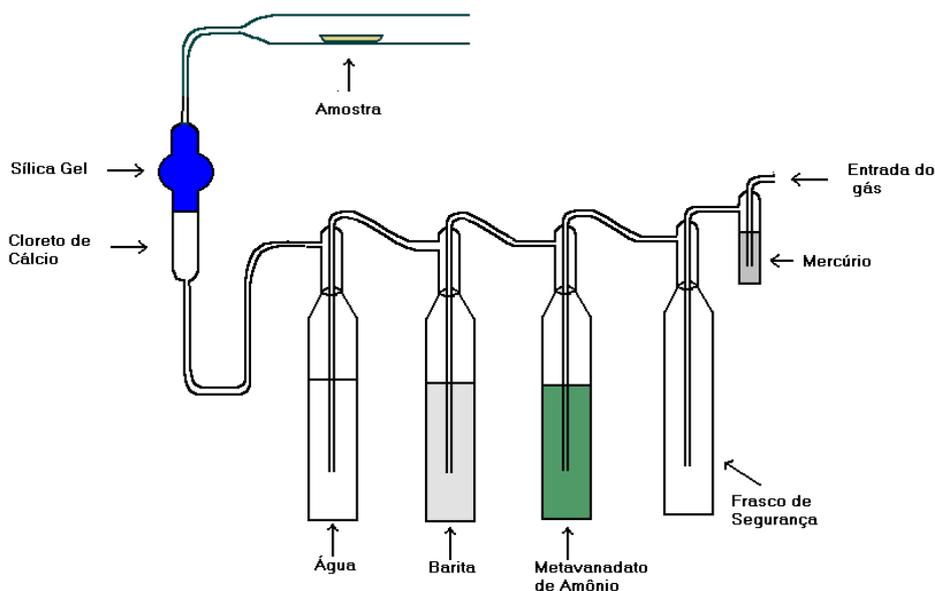


Figura I.5 1 Linha de purificação de gás (mistura verde – 3,91% de  $\text{H}_2$  e 96,09% de  $\text{N}_2$ ).

As funções dos componentes da linha de purificação do gás da direita para a esquerda estão detalhadas a seguir: o primeiro, um frasco borbulhador contendo mercúrio é utilizado como regulador da pressão interna do sistema; o frasco seguinte é um frasco de segurança vazio (caso o líquido retorne devido à inversão de pressão dentro do sistema montado), no frasco seguinte (frasco verde) o gás é borbulhado em solução de metavanadato de amônio para a retirada de  $\text{O}_2$ ; no quarto frasco tem-se uma solução de barita para a retirada de  $\text{CO}_2$ ; no quinto frasco o gás é borbulhado em água desionizada para a retirada de excesso de vapores ácidos gerados; e para finalizar o gás é passado por um frasco contendo cloreto de cálcio e sílica gel para eliminação de umidade. O gás foi controlado com vazão de  $3 \text{ mm}^3/\text{min}$  durante todo o tratamento. Manteve-se a temperatura a  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas com razão de

aquecimento de 20 °C / min. A linha utilizada para a purificação do gás (mistura verde) está representada na Figura I.5.2., sendo que esse segundo tratamento térmico foi realizado na tentativa de reduzir o  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^0$ .

#### I.5.2.4. - Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

A caracterização da amostra após o tratamento térmico em atmosfera controlada foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) nas mesmas condições descritas na seção I.3.2.7 da Parte I.3.

### I.5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

#### I.5.3.1. Caracterizações estruturais dos materiais.

Os materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contendo Cu em 1 e 3% obtidos pelo tratamento térmico 750 °C /4 h da resina precursora preparada através do método citrato, apresentaram coloração azul, laranja e cinza, indicando a presença de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  estabilizado na forma  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Embora não analisados compostos desse tipo podem ser distintos pelas cores características e por suas estabilidades em sistemas óxidos (ZHOU, *et. al.*, 2005). Posteriormente os pós foram armazenados em dessecador e alguns dias após a sua preparação, foi observada somente a coloração cinza. Medidas de DRX para identificação das fases formadas foram realizadas após esse tempo em dessecador. Os difratogramas dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Cu em 1 e 3% estão na Figura I.5.2.

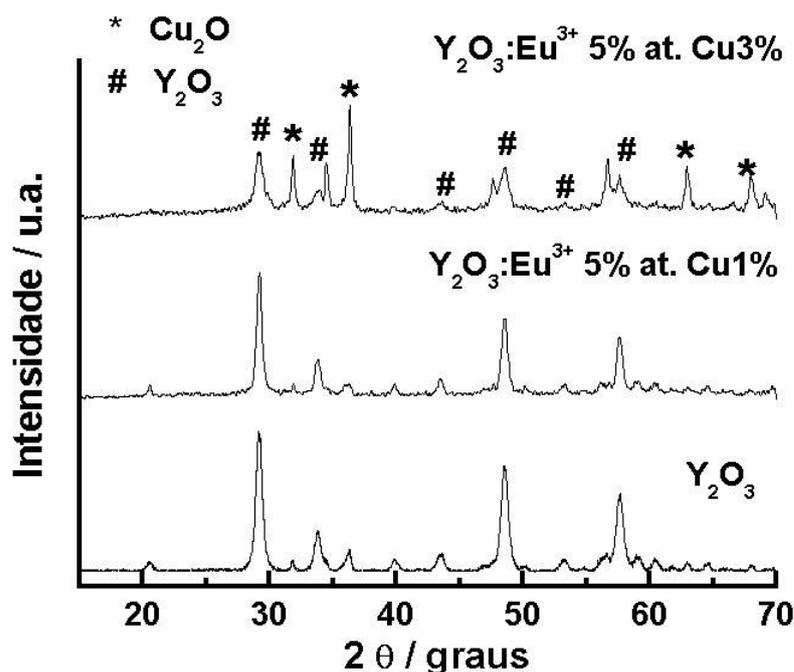


Figura I.5 2 Difrátogramas do  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% contendo Cu em 1 e 3% obtidas a partir do método citrato tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar.

Qualitativamente foi possível constatar que possivelmente o  $\text{Cu}_2\text{O}$  tenha se formado no material contendo Cu em 1%, pois a amostra apresentou uma coloração cinza, embora não tenha se observado reflexões no difratograma de quaisquer fase de cobre para esse material. Aumentando-se ainda mais a quantidade de cobre no sistema, para 3%, é observada reflexões atribuídas à fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , indicando a formação desse óxido. A presença da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  é indesejável para o objetivo do trabalho, pois o efeito plasmon de superfície que procuramos apenas ocorre em nanopartículas metálicas.

O desaparecimento da coloração laranja e azul alguns dias após a obtenção do material pode ser explicado da seguinte maneira: Para a preparação dos materiais partiu-se de  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. Esses foram aquecidos a  $750\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera redutora (provocada pela matéria orgânica em decomposição) favorecendo a redução e a formação das espécies  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0$  (cor laranja) e possivelmente a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  não reduzido (cor azul - estabilizado por moléculas de água absorvidas pelo material durante o resfriamento). Após a permanência

desses materiais alguns dias em dessecador contendo sílica gel, o  $\text{Cu}^0$  por possuir a configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ , perde seu elétron de valência se oxidando a  $\text{Cu}^+$  estabilizado na fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A perda do elétron do nível  $4s^1$  é concomitante à redução de  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  onde se estabiliza também na fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  (SHRIVER; ATKINS, 1999, p. 195). Resumidamente, as espécies  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{2+}$  se oxidam e reduzem, à  $\text{Cu}^+$  respectivamente, segundo o processo de auto oxidação-redução.

Portanto, as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo  $\text{Cu}_2\text{O}$  submetidas ao tratamento térmico a  $750^\circ\text{C}$  /4 h sob fluxo do gás purificado foram analisadas por DRX. Os difratogramas obtidos estão na Figura I.5.3, sendo incluído para comparação o difratograma da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puro.

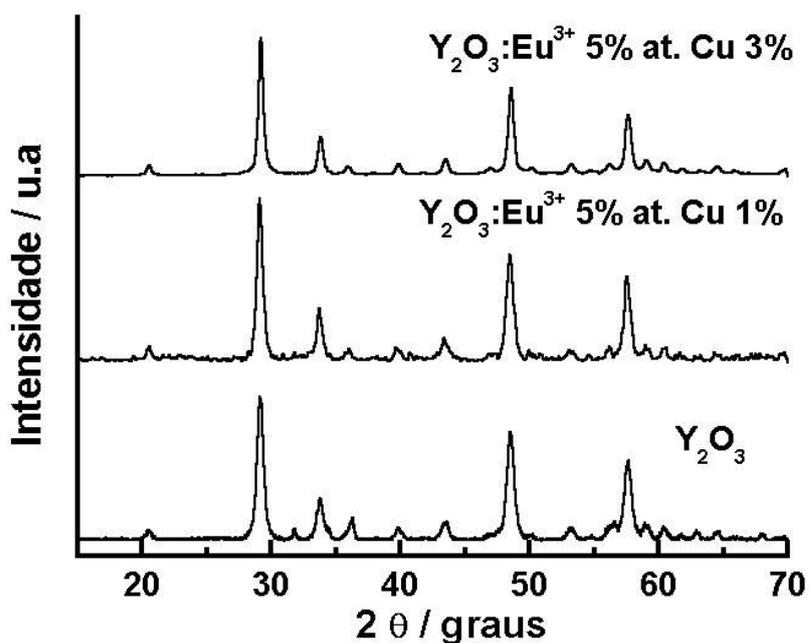


Figura I.5 3 Difratogramas dos materiais  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Cu em 1 e 3% obtidos a partir do método citrato, tratados termicamente a  $750^\circ\text{C}$  por 4 horas em atmosfera redutora (mistura verde).

Através dos resultados obtidos, pode-se observar que os picos referentes à difração da fase  $\text{Cu}_2\text{O}$  não aparecem em nenhum difratograma das amostras após tratamento com

atmosfera redutora. Esse pode ser um indício de que o  $\text{Cu}^+$  (raio iônico - 0,75 Å, (HUHHEY; KEITER; KEITER, 1993, p. 114-117)) tenha se reduzido para  $\text{Cu}^0$  (raio atômico - 1,28 Å, (MAHAN, 1995, p. 359)) e por sua vez ocupado interstícios ou vacâncias na matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . A matriz de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  apresenta muitos interstícios e vacâncias que facilmente podem acomodar de 3 a 4 átomos de  $\text{Cu}^0$ , não havendo a formação de planos da fase  $\text{Cu}^0$  detectáveis por DRX.

Para evidenciar a presença de Cu, a amostra contendo Cu em 3% foi submetida à técnica de espectroscopia fotoeletrônica induzida por raios X (XPS) por essa apresentar maior concentração de Cu, uma vez que o limite de detecção dessa técnica é em torno de 1%. O espectro obtido é apresentado na Figura I.5.4

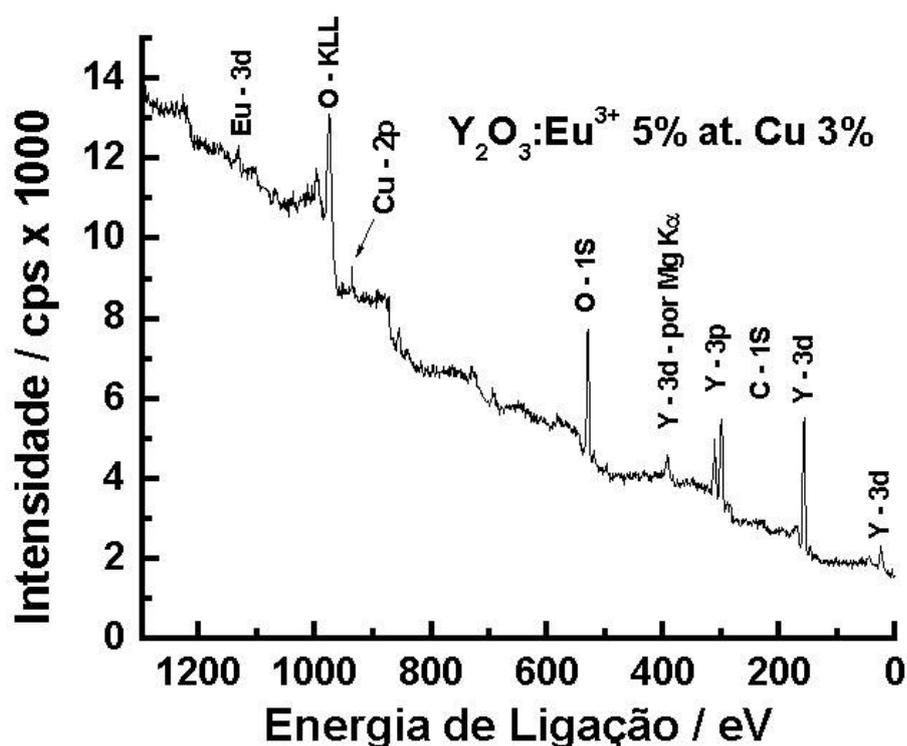


Figura I.5 4 Espectro contínuo de XPS da amostra  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 3% de Cu após tratamento térmico em atmosfera redutora (mistura verde).

Através do espectro contínuo foi possível detectar todos os elementos presentes na amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at contendo 3% de Cu. A banda atribuída a  $\text{C}_{1s}$  em aproximadamente 285 eV é formada pela contribuição de 4 outras bandas localizadas em 282,8, 284,8, 287,7 e 289,5 eV, as quais são atribuídas à C-H, (ERNST, *et. al.*, 1994), C simples, (BOU *et. al.*, 1991),  $\text{CO}_3$  respectivamente.

A banda de ítrio em 156,7 eV é atribuída ao nível  $3d_{5/2}$  deste íon. Através desta técnica é possível observar a presença de uma banda em 932.7 eV, que foi atribuída ao nível  $2p_{3/2}$  do  $\text{Cu}^0$ . Essa análise comprova existência de  $\text{Cu}^0$  no sistema, embora não detectada por DRX. Em relação às propriedades ópticas desses materiais, não foi possível obter os espectros de emissão e de excitação, pois as amostras não apresentaram luminescência. As fases formadas por cobre podem atuar como impurezas atuando como agentes dos processos não-radiativos.

#### **I.5.4. CONCLUSÕES**

Embora o método utilizado na obtenção do material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. puro e/ou contendo Ag tenha apresentado resultados satisfatórios, o mesmo não se observa quando se adiciona Cu no sistema. O Cu pode apresentar nesse sistema os três estados de oxidação  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  com configurações  $3d^{10}4s^1$ ,  $3d^{10}$  e  $3d^9$  respectivamente, prejudicando a obtenção de cobre metálico na forma de nanopartículas. O método também contribui com esse efeito, uma vez que não é possível ter o controle da reação durante a queima da matéria orgânica, onde a atmosfera se inicia redutora, e após a queima da matéria orgânica a atmosfera se torna oxidante.

Portanto a preparação do material luminescente  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Cu, necessita ainda de mais estudos sobre a estabilidade do cobre no sistema e também a verificação se realmente o cobre possa contribuir com as propriedades luminescentes desse material.

## **Capítulo II: Filmes de óxidos**

## II.1 - INTRODUÇÃO

Filmes luminescentes são importantes na fabricação de dispositivos de alta resolução como, por exemplo, tubos de raios catódicos (*cathode-ray tubes - CRTs*), dispositivos eletroluminescentes (*electroluminescent devices - ELDs*), e dispositivos emissores de campo (*Field emission displays - FEDs*) (CHOE; *et. al.*, 2001). Dispositivos com materiais luminescentes na forma de filmes finos têm sido muito procurados e estudados, por esses apresentarem grande contraste e resolução, alta condutividade térmica assim como, alto grau de uniformidade e boa adesão (RABINOVICH, *et. al.* 1987). Filmes finos têm sido preparados por diferentes técnicas de deposição como, por exemplo, deposição química a vapor (*Chemical Vapour Deposition - CVD*) (BAI, *et. al.*, 1998), spray pirolisis (HÃO, *et. al.*, 2001) e deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*) (KORZENSKI, *et. al.*, 2001). Geralmente essas técnicas necessitam de equipamentos muito sofisticados que elevam o custo e conseqüentemente, métodos simples e econômicos para a obtenção de filmes com alta qualidade são desejados.

A solução baseada no processo *sol-gel* é uma das mais importantes técnicas para a obtenção de vários filmes de recobrimento de superfície, porque possui inúmeras vantagens sobre técnicas convencionais, por exemplo, baixa temperatura no processo de preparação, fácil recobrimento de superfícies extensas, e possível formação de filmes porosos e filmes uniformes de óxidos (SAKKA, 1996). De fato muitos esforços foram realizados para desenvolver vários tipos de filmes luminescentes via método *sol-gel* nos anos 90. Exemplos representativos são  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  (CHOE; *et. al.*, 2001) e  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$  (RABINOVICH, *et. al.* 1987) em filmes para catodoluminescência,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  (RAVICHANDRAN, *et. al.*, 1997) em filmes para dispositivos emissores de campo,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (RAO, 1996) e  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  (LIN, *et. al.*, 2000) em filmes para fotoluminescência.

Na maioria dos casos os precursores *sol-gel* usados são alcoóxidos ou compostos organometálicos, apresentam dificuldade de controlar o processo experimental. Uma outra alternativa para a formação de filmes nanocristalinos é o método Pechini que emprega sais inorgânicos como precursores, ácido cítrico como ligante e polietilenoglicol (PEG) como agente de polimerização (*cross linking*) (PECHINI, 1967) embora a uniformidade do filme preparado por esse método seja comprometida devido à queima da matéria orgânica.

Quando materiais luminescentes são usados em telas de exibição de imagens, é necessário que eles sejam padronizados e que apresentem grande estabilidade química (JANG, *et. al.*, 2000). Óxidos, devido a sua alta estabilidade química têm sido estudados extensivamente para uso em diversos dispositivos de telas planas (FLYNN, 2001) (BONDAR, 2000).

Especificamente o  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , apesar de ter sido descoberto a décadas atrás, (WICKERSHEIM; LEFEVER, 1964) é até agora um dos melhores dentre os materiais emissores de luz vermelha, e tem sido muito estudado devido a alta eficiência, pureza da cor, alta estabilidade térmica e química.

Como descrito anteriormente e baseando-se nesses dados da literatura, métodos de obtenção de filmes de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  que envolvam baixo custo e boas propriedades ópticas é de grande interesse para a indústria de dispositivos geradores de imagens. Dentre eles, o método *sol-gel* tem se destacado por proporcionar a obtenção de materiais com menor custo sem prejudicar as propriedades dos materiais. A seguir o método *sol-gel* será brevemente descrito.

### **História do processo *sol-gel***

Sóis e géis são duas formas coloidais bastantes conhecidas e existentes na matéria, as quais geralmente são mantidas por longo período de tempo com alta estabilidade química e

física. Essa propriedade está presente em vários produtos, tais como tinta, barro e um grande número de outras substâncias como sangue, soro, leite e etc, LIVAGE; LEMERLE, (1982). Sóis e géis revelaram-se como um dos grandes interesses científicos devido às propriedades que esses oferecem. Os sóis mais antigos preparados em laboratório foram sintetizados com ouro por FARADAY em 1853 apud BRINKER, (1990, p. 21) os quais ainda são estáveis até os dias de hoje, até que em 1861 GRAHAM apud BRINKER, (1990, p. 22), fundou a ciência de colóides.

Desde então o estudo de cerâmicas coloidais tem sofrido grandes mudanças, devido o progresso no entendimento de como os sóis se formam e de como é a sua sensibilidade em relação ao número de diferentes fatores que podem ser controlados. Com esse desenvolvimento, pode-se obter hoje em dia diferentes tamanhos e formas de partículas alterando-se os diferentes sais inorgânicos utilizados como precursores, ROY, (1956) apud BRINKER, (1990, p. 2). Esses estudos foram necessários para adquirir um bom entendimento da natureza dos sóis e as leis que explicam seus comportamentos antes da síntese assim como definir as dispersões coloidais. A maior contribuição no entendimento da química dos sóis foi juntamente com a teoria eletrostática. Esta teoria foi particularmente a primeira para distinguir a diferença entre precipitado a partir de suspensões coloidais estáveis. Com isso novas fronteiras e avanços em busca de novos materiais tiveram grande crescimento. Desde então, todos os tipos de géis inorgânicos foram progressivamente sintetizados e vários outros parâmetros dentro do processo, como a secagem supercrítica de Kistler, foram introduzidos nesse método. Este último conduziu seus estudos para a produção dos primeiros aerogéis a base de sílica, óxido de alumínio, óxido de zircônio e óxidos de tungstênio. As recentes técnicas incluem o uso de surfactantes, onde possibilita a criação de estruturas porosas com formas hexagonais e poros cilíndricos e outros novos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Assim, alguns géis, tais como o primeiro gel borato produzido por TOHGE;

MACKENZIE, (1984), têm sido sintetizados somente recentemente. O número de publicações que relatam sobre a obtenção de cerâmicas em forma de gel e colóides tem aumentado bastante desde que a ciência coloidal e algumas propriedades das estruturas dos géis foram ainda mais desenvolvidas.

A partir da investigação mais aprofundada do método *sol-gel* para a obtenção de materiais, concluiu-se que este método passa por diferentes etapas como, por exemplo, a formação do *sol*, depois a formação do *gel* e na sequência o processo de *gelação*. Desta forma, a seguir, esses processos estão explicados com maiores detalhes.

### *Sol*

O *sol* é uma suspensão estável de partículas sólidas coloidais no líquido. Para que o *sol* se forme, as partículas sólidas devem ser mais densas do que o líquido ao seu redor, e pequenas o suficiente para que a força responsável pela sua dispersão seja maior do a força da gravidade. Portanto, essas partículas incluem um número de átomos macroscopicamente significativo. Originalmente, coloidal, se referia somente a partículas macroscópicas que não podiam passar por membrana de diálise. Esta definição, portanto, não tem dado limite e nem exatidão aos valores nas faixas de tamanho de partículas. Praticamente partículas coloidais possuem faixa de tamanho entre 2 nm e 0,2  $\mu\text{m}$ , isso corresponde a aproximadamente  $10^3$  a  $10^9$  átomos por partículas, (BRINKER; SCHERER, 1990).

### *Géis*

O *gel* é uma rede contínua porosa interconectada tridimensionalmente que se expande em uma forma estável em toda extensão de um meio líquido e é limitado somente pelo tamanho do recipiente. Se a rede sólida é formada de partículas sólidas coloidais, o *gel* é dito como coloidal. Se a rede sólida é formada de unidades químicas sub-coloidais, então o *gel* é

polimérico. Polímero, como definido por FLORY; YOON, (1974), é um grupo de moléculas onde a estrutura pode ser gerada a partir da repetição de uma ou algumas unidades elementares. Existe uma grande diversidade de sóis e géis inorgânicos, o que acarretou em diversas classificações que já foram propostas. A natureza dos géis depende da coexistência entre a rede sólida e o líquido, para que haja o entendimento e conhecimento dos parâmetros envolvidos, podendo assim controlar-se o crescimento da rede tridimensional (BRINKER; SCHERER, 1990).

### **Gelação**

O *gel* é formado quando a dispersão homogênea presente no *sol* inicial se enrijece. O *sol* ou a solução pode ser transformado em géis coloidais (ou poliméricos) passando através do chamado ponto *gel*. Praticamente, esse é o ponto onde o *sol* sofre mudanças abruptas, partindo-se então da fase viscosa (estado líquido) para a fase sólida chamada de *gel*. Este ponto *gel* e as propriedades do *sol* e do *gel* próximas a esse ponto são agora caracterizadas dentro de estruturas da nova “teoria do fenômeno supercrítico” (BRINKER; SCHERER, 1990).

Para ilustrar e demonstrar de uma maneira mais clara as etapas envolvidas durante o processo *sol-gel*, na Figura II.1 são apresentadas as etapas demonstradas acima.

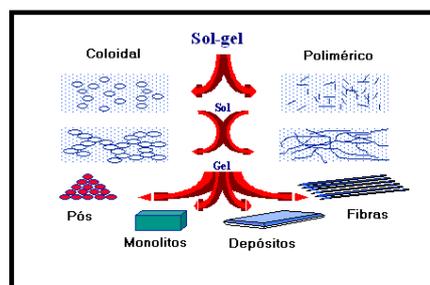


Figura II. 1 Esquema simplificado do processo *sol-gel*,  
(<http://www.twi.co.uk/professional/twiimages/surfeng21f1.gif>).

## **II.2 - OBJETIVO**

- ✓ Obtenção de filmes com nanopartículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. contendo Ag1% preparadas a partir do método citrato tratamento térmico a 900 °C/4 h em atmosfera estática de ar da resina precursora;
- ✓ Recobrimento do filme de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. contendo Ag1% com siloxano preparado a partir de solução de MTMS;
- ✓ Estudo das propriedades ópticas dos filmes;
- ✓ Estudo das características morfológicas dos filmes através da microscopia óptica (MO).

## **II.3 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **II.3.1 - Obtenção dos filmes**

Com base nos melhores resultados de propriedades ópticas dos materiais na forma de pó, utilizou-se para a preparação dos filmes aquele obtido a partir do método citrato com tratamento térmico a 900 °C/4 h, dopado com  $Eu^{3+}$  em 5%at e Ag em 1%.

Inicialmente a massa de 0,5 g do luminóforo  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at Ag1% obtido a 900 °C/4 h foi suspensa em 40 mL de isopropanol e mantida por 45 minutos em banho de ultrassom para a dispersão das partículas. Posteriormente, essa suspensão foi mantida sob refluxo durante 1 hora à temperatura de aproximadamente 120 °C. Logo em seguida a suspensão obtida foi utilizada para a deposição dos filmes.

Os substratos utilizados foram placas de vidro Corning<sup>®</sup> as quais foram lavadas com água e detergente. Após serem enxaguadas com etanol, as placas foram novamente submetidas a ultra-som por 10 minutos em banho de etanol. Essas placas foram secas na estufa (Fanem 315 SE) em temperatura próxima de 100 °C por aproximadamente 15 minutos.

Os filmes foram preparados em duplicata através da técnica de spin-coating utilizando uma centrífuga adaptada. A suspensão foi adicionada gota a gota (até completar 1000 gotas) sobre a superfície dos substratos mantendo rotação de 3000 rpm durante todo o tempo do depósito. A seguir os filmes foram tratados termicamente à temperatura de 450 °C/6 h em forno mufla da marca EDG modelo Five 4,

Paralelamente um volume de 10 mL de metiltrimetoxissilano (MTMS) (ACROS 97% V·V<sup>-1</sup>) misturado a 1 mL de solução de HCl 0,1 mol·L<sup>-1</sup> (PA) preparada a partir de HCl (SYNTH), foi mantido sob agitação durante 1 hora para a polimerização e formação do gel. Esse gel foi gotejado sobre uma das placas mantida sob rotação de 3000 rpm durante 1 minuto para formação de um filme protetor sobre as partículas no substrato. Finalmente o filme recoberto foi mantido em estufa à temperatura de aproximadamente 100 °C/24 h para secagem. O filme recoberto apresentou boa adesão das partículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. contendo Ag 1%, contra uma baixa adesão das partículas dos filmes sem o recobrimento. Os filmes foram caracterizados pelas técnicas a seguir.

### II.3.2 - Espectroscopia de fotoluminescência (EPL)

Os filmes foram caracterizados por espectroscopia de fotoluminescência (EPL), onde os espectros de emissão foram obtidos dentro das mesmas condições descritas na seção I.2.2.4 da parte 1.2. Os filmes foram colocados no compartimento de amostra do fluorímetro Fluorolog, excitando-os com comprimento de onda de 261 nm com fenda de excitação de 8 mm, obtendo as imagens digitais, utilizando-se uma câmera digital Canon Power-Short-400 com 2 Mega pixels de resolução.

### II.3.3 - Espectroscopia de Absorção na região do Ultra-violeta e visível (UV-Vis).

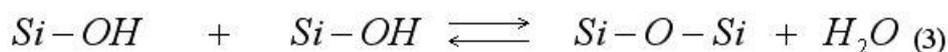
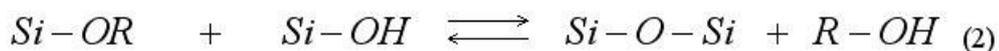
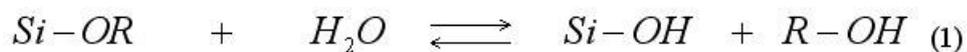
Os espectros de transmitância na região de 250 a 800 nm dos filmes nos substratos de vidro foram obtidos à temperatura ambiente no espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 14P tendo o ar como referência.

### II.3.4 - Microscopia Óptica (MO)

Os filmes nos substratos de vidros foram caracterizados por microscopia óptica (MO) utilizando-se luz transmitida no microscópio DMR Leica acoplado a estação de captura e análise de imagens com o software Leica Qwin.

## II.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o recobrimento dos filmes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag 1% com siloxano preparado a partir de MTMS, foi necessária a reação de polimerização desse alcoóxido com a adição de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (P.A.) para catalisar a reação. Essa reação ocorre em 3 etapas como apresentado a seguir:



A letra R indica o grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) presente no metiltrimetoxisilano (MTMS) e a reação de hidrólise (1) troca o grupo OR por um grupo OH. Uma condensação subsequente envolve um grupo silanol ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) produzindo ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) e um álcool.

Na maioria das vezes a condensação (2) e (3) começa antes mesmo da hidrólise terminar. Isto ocorre porque a água e o alcoóxido são imiscíveis, por isso o solvente como o álcool, é usado como homogeneizador. Todavia géis de silicatos podem ser preparados sem a adição de solvente, desde que o álcool produzido na reação de hidrólise seja suficiente para homogeneizar as fases imiscíveis, mostrando que o álcool não funciona simplesmente como um solvente.

Depois de ocorrido as três etapas, o gel obtido foi adicionado sobre a superfície do substrato contendo as nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  contendo Ag1% obtendo assim o recobrimento do material com siloxano sobre os substrato. Os filmes com e sem recobrimento com siloxano, apresentaram emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Na Figura II.2, são apresentados os espectros de emissão dos filmes.

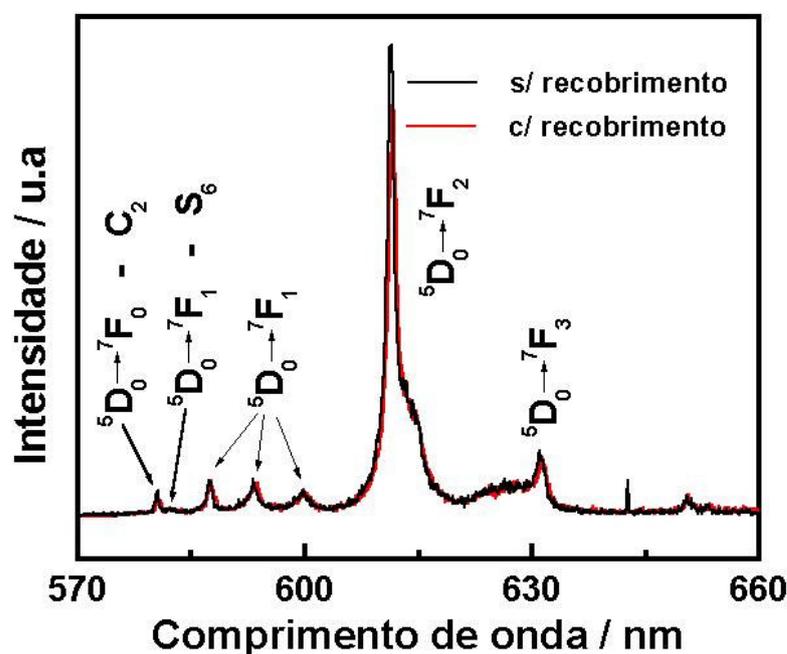


Figura II. 2 Espectros de emissão dos filmes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo Ag1% (produto de decomposição térmica da resina precursora obtida pelo método citrato, a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$  em atmosfera estática de ar) com e sem o recobrimento. Os espectros foram feitos à temperatura ambiente fixando-se excitação em 261 nm.

Os espectros de emissão apresentam as mesmas características antes e depois do recobrimento sendo também comparáveis aos espectros de emissão obtidos a partir dos pós. Esse comportamento no espectro de emissão também foi observado por Hirata, *et. al.*, (1997), embora esses obtiveram filmes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  por MOCVD (*metallorganic chemical vapor deposition*). A observação das transições 0-0 e 0-1 dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  localizados nas duas diferentes simetrias ( $C_2$  e  $S_6$ ), sugerem que o processo de preparação dos filmes não afetou a estrutura cristalina do material luminescente, o que era de se esperar.

O fato de que o material após o recobrimento apresenta menor intensidade de emissão já era esperada por dois motivos. O material utilizado para o recobrimento absorve na região utilizada para a excitação e operando como um filtro diminui a intensidade de excitação e conseqüentemente de emissão. Esse material de recobrimento também pode apresentar grupos  $\text{OH}^-$  em sua superfície, o que leva à supressão da luminescência pelo processo multifônon. Os filmes também foram excitados na região de 394 nm, na transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e observou-se que a emissão não é intensa ao se comparar com a emissão excitando-se em 261 nm. A excitação do filme na região de 261 nm confere ao sistema uma luminescência mais intensa, mesmo havendo absorção por parte do material de recobrimento. A Figura II.2 apresenta as fotos digitais obtidas a partir dos filmes antes e depois do recobrimento com siloxano, excitados no comprimento de onda de 261 nm exatamente na região de transferência de carga entre  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ .

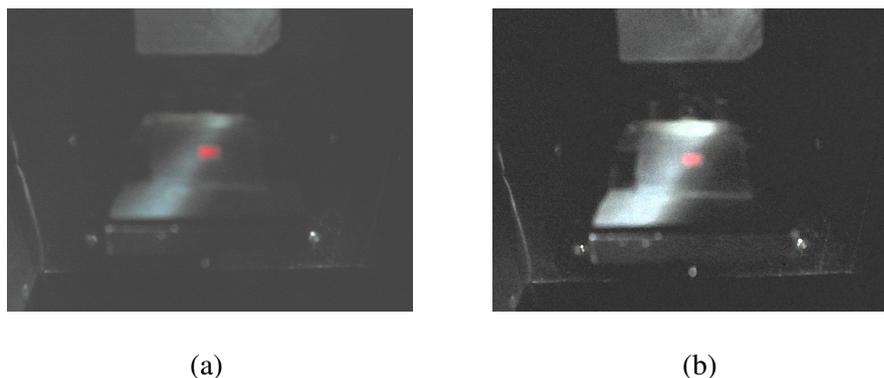


Figura II. 3 Fotos digitais obtidas a partir dos filmes (a) antes e (b) depois do recobrimento com filme de siloxano a partir MTMS, sob irradiação de luz UV em 261 nm.

Visualmente é possível constatar uma pequena diminuição na intensidade da cor vermelha emitida pelo filme que apresenta o recobrimento.

A transmitância dos filmes assim como do substrato utilizado também foi analisada. Os espectros de transmitância na região do UV-Vis dos filmes assim como do substrato são apresentados na Figura II.4.

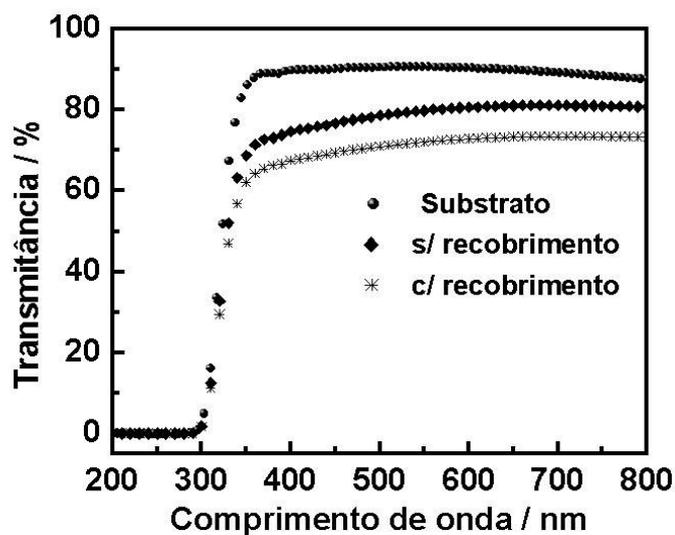
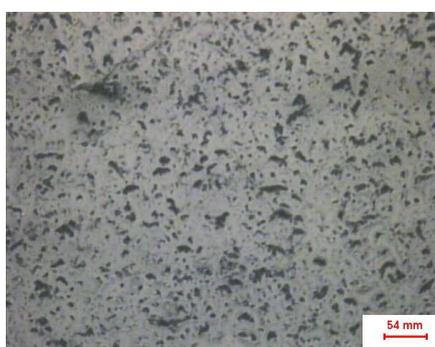


Figura II. 4 Espectro de absorção na região do UV-Vis do substrato e dos filmes obtidos com e sem recobrimento com filme de siloxano a partir de MTMS.

A transmitância na região do visível da lâmina Corning® usada como substrato é cerca de 90%. Quando recoberta com nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo 1% de Ag, há um decréscimo da transmitância, ficando entre 75% próximo aos 350 nm e 80% em 800 nm. Quando se faz o recobrimento com siloxano, a transmitância diminui ainda mais, caindo para cerca de 70% na região visível do espectro.

Essa menor transmitância observada no filme com recobrimento, está diretamente relacionada ao número de camadas do filme formado. O filme obtido sem recobrimento, apresenta somente a camada de partículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5% at. contendo 1% de Ag.

Para visualizar a morfologia do filme recoberto, realizou-se microscopia óptica (MO) desses, comparando-os com a morfologia dos substratos utilizados. Na Figura II.4, são apresentadas as fotomicrografias ópticas do filme e dos substrato.



(a)



(b)



(c)



(d)

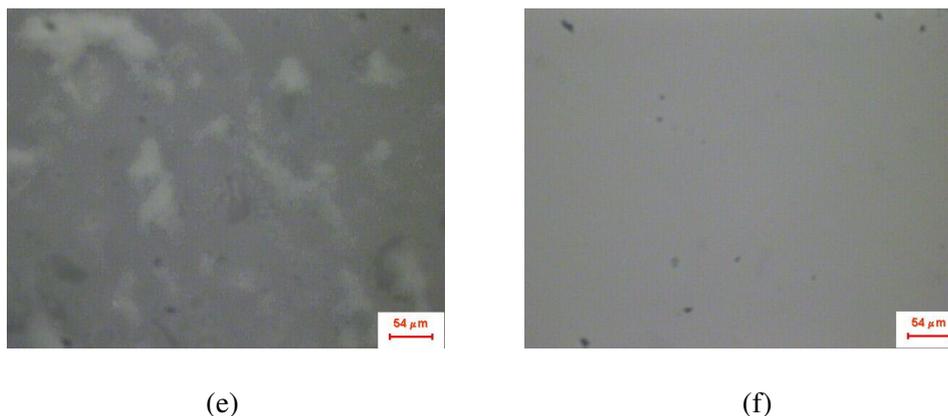


Figura II. 5 Fotomicrografias ópticas dos filmes recobertos (a)100 X, (c) 200 X e (e) 500 X e dos substratos utilizados (b)100 X, (d) 200 X e (f) 500 X.

Observa-se na Figura II.5 (a), (c) e (e) que o filme preparado com nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 1% de Ag produto obtido pelo método citrato a  $900\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ , não apresenta trincas. A ausência de trincas contribui de maneira significativa para as propriedades luminescentes do material.

A Figura II.5.a, apresenta uma certa uniformidade do filme embora aglomerados de partículas são observados. Esses aglomerados, podem estar relacionados com a interação das nanopartículas  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo 1% de Ag promovida durante o tratamento térmico de 6 h a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Pelo fato de serem nanopartículas a aglomeração pode ocorrer com maior facilidade porque a área superficial maior contribui com o aumento da reatividade.

## II.5 - CONCLUSÕES

Os filmes de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  5%at. contendo Ag 1% aqui preparados apresentam boas propriedades ópticas. A escolha desse material está relacionada às perspectivas de aplicações em dispositivos geradores de imagens que este apresenta em relação aos demais materiais obtidos por outros métodos de preparação durante a realização deste trabalho, embora não incluídos aqui.

A partir de análise dos filmes preparados por spin-coating aqui discutido, verifica-se que o método de preparação necessita ser otimizado, para que suas propriedades ópticas sejam ainda melhoradas, embora tenha sido observada uma emissão relativamente intensa. Foram realizados alguns experimentos, omitidos aqui, nos quais as partículas apresentavam má aderência sobre o substrato. Desta forma surgiu a alternativa de solucionar este problema com a deposição da solução preparada a partir de MTMS sobre as partículas depositadas sobre o substrato. O método utilizado para a preparação da suspensão das partículas de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5%at. Ag também apresenta características interessantes, como por exemplo, estabilidade da dispersão coloidal onde partículas se mantiveram suspensas por mais de 3 dias, o que é de grande interesse na preparação de filmes.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com a apresentação desse trabalho em seções separadas, é interessante a apresentação de considerações finais com o intuito de enfatizar alguns pontos mais importantes.

Embora grandes avanços tenham sido obtidos na preparação de filmes com propriedades ópticas para aplicação em dispositivos geradores de imagens, a busca por materiais alternativos, mais baratos e com alta estabilidade química e física continua crescendo. Dentre os materiais com essas aplicações, o  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  tem sido muito estudado devido à sua intensa emissão na região do vermelho atribuída ao íon  $Eu^{3+}$ . Neste trabalho é relatado o estudo da decomposição térmica em diferentes temperaturas da resina precursora obtida pelo método citrato, assim como as características estruturais e as propriedades ópticas dos materiais constituídos por  $Y_2O_3$  contendo  $Eu^{3+}$  em diferentes quantidades:  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. contendo Ag em 1, 3, 5 e 7% preparados a 750 °C/4 h e 900 °C/4 h. e também de  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  5% at. contendo Cu em 1 e 3% preparados a 750 °C/4 h. Dentro deste contexto, pode-se observar que o método escolhido para a preparação dos materiais pode ser

considerado viável para obtenção de partículas nanométricas, embora a temperatura de tratamento térmico da resina, 750 °C/4 h ou 900 °C/4 h, afete as propriedades estruturais. A queima da matéria orgânica não oferece condições de controle da morfologia das nanopartículas, a não ser o controle do pH da solução que antecede a formação da resina e a matéria orgânica residual ainda se faz presente quando o material é obtido a 750 °C/4 h.

Foi observado que há duas composições formadas do mesmo material que são dependentes da temperatura de tratamento térmico da resina. Na temperatura de 750 °C/4 h o tratamento térmico da resina resultou na formação do Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5%at contendo 1% de Ag metálica, com tempo de vida do estado excitado e intensidade relativa de emissão maior do que os outros materiais obtidos na mesma temperatura. Já no material com a mesma concentração de 1% de prata obtido a 900 °C/4h verifica-se a presença de prata na forma Ag<sup>+</sup>, com a intensidade relativa de emissão maior em comparação aos materiais obtidos a 900 °C ou a 750 °C/4h.

A caracterização dos materiais por DRX evidenciou que a Ag no sistema, independentemente das espécies Ag<sup>0</sup> ou Ag<sup>+</sup>, afeta a cristalinidade do material.

Pela reflectância dos materiais foi possível constatar que há um deslocamento da banda de absorção para comprimento de onda menor à medida que a temperatura é aumentada e prata é adicionada ao sistema. A prata no material de uma certa forma contribui com o aumento da cristalinidade proporcionando diminuição de defeitos, deslocando a banda de absorção para energias maiores. O aumento da temperatura de tratamento também favorece a formação de uma estrutura cristalina mais organizada, mais definida e com menos defeitos, que também desloca a banda de reflectância para energias maiores.

Já o material obtido a 750 °C/4 h sem prata que apresentou em sua composição matéria orgânica residual pode conter uma maior quantidade de defeitos localizados na banda proibida, deslocando assim a banda de absorção para energias menores.

De uma certa forma, a temperatura de obtenção dos materiais também demonstrou afetar a intensidade relativa de emissão uma vez que essa propriedade também é dependente da presença de defeitos localizados na banda proibida. Apesar de não haver nenhuma comparação deste tipo, é interessante um estudo minucioso e direto, dos efeitos desses defeitos sobre as propriedades luminescentes apresentadas.

Dentro desse contexto, este trabalho pôde promover estudos de sistemas com óxido de ítrio dopado com európio contendo Ag na forma de nanopartículas. As utilizações de técnicas microscópicas mais potentes e refinamentos estruturais podem fornecer informações mais detalhadas de como a Ag se localiza no sistema e conseqüentemente entender melhor o efeito da Ag sobre esse tipo de material.

No caso da suspensão preparada com álcool isopropílico para a obtenção dos filmes, essa apresenta propriedades satisfatórias com relação à estabilidade das partículas suspensas. A interação do álcool com a nanopartículas, assim como a facilidade de preparação faz com que seja de bastante interesse um estudo utilizando essa substância como meio de dispersão de materiais luminescentes para diversas aplicações.

O método escolhido de preparação da suspensão utilizada para o recobrimento das partículas do material luminescente proporciona excelente aderência desses no substrato. Nesse caso também, técnicas mais potentes de microscopia podem fornecer informações mais detalhadas da dispersão das partículas sobre o substrato a fim de melhorar as propriedades ópticas desse sistema.

Estudos sobre as propriedades ópticas e estruturais revelaram que a adição de 5% at. de Eu<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior intensidade relativa de emissão. Essa quantidade de Eu<sup>3+</sup> foi utilizada no estudo da decomposição térmica da resina precursora, observando que o material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. é obtido. Com base nesse resultado, o co-dopante Ag foi adicionado na preparação da resina, tratando-a em 750 °C/4 h e 900 °C/4 h para a obtenção

dos materiais. Entre os materiais obtidos a 750 °C/4 h foi observada a formação de nanopartículas de Ag<sup>0</sup>, comprovada por VC e por reflectância na região do UV-Vis, quando essa foi adicionada em 1%. Essa amostra apresentou intensidade relativa superior aos outros materiais. Já as adições de 3 a 5% de Ag impedem ou competem na alocação do íon Eu<sup>3+</sup> no sítio de simetria S<sub>6</sub>. Esse efeito foi observado pela diminuição da intensidade relativa de emissão da banda atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> do íon Eu<sup>3+</sup> localizado nesse sítio. O material Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> contendo Ag7% obtido a 750 °C/4 h apresentou a formação de fase cúbica e monoclinica da matriz Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e presença de Ag<sub>2</sub>O e AgO, resultando em uma diminuição da intensidade relativa de emissão. Entre os materiais aquecidos a 900 °C/4 h, não foi observada a formação de nanopartículas de Ag<sup>0</sup>, embora a melhor intensidade relativa de emissão na amostra Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> contendo 1% de Ag, mesmo comparando-a com os materiais obtidos a 750 °C/4 h. Portanto, esse material foi utilizado para a preparação do filme luminescente. Já nos materiais contendo Cu preparados a 750 °C/4 h foi observada a formação de fases expúrias como Cu<sub>2</sub>O e CuO. Posteriormente, esses materiais foram tratados térmicamente a 750 °C/4 h em atmosfera redutora observando a redução das fases expúrias a Cu<sup>0</sup>. O Cu<sup>0</sup> formado, detectado por XPS, provavelmente deve ocupar interstícios na matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não sendo detectado por DRX, devido ao limite de detecção da técnica. Esses materiais não apresentaram luminescência, sendo necessária a otimização do método de preparação. O filme preparado com nanopartículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 5% at. contendo 1% de Ag obtidas a 900 °C/4 h foi recoberto com silanol preparado a partir de solução de MTMS. O processo de preparação do filme não afetou os sítios de simetria do íon Eu<sup>3+</sup> na matriz de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentando boas propriedades ópticas e excelente aderência ao substrato vítreo. Sendo assim o método de preparação do material luminescente Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> contendo 1% de Ag preparado a 900 °C/4 h assim como os filmes, apresentaram uma intensidade relativamente alta de emissão e boa aderência ao substrato vítreo.

## **PERSPECTIVAS**

O método de preparação dos materiais obtidos neste trabalho apresentou boas características como, por exemplo, a facilidade na preparação da resina, assim como a própria queima, embora o controle de partículas não é possível controlá-lo.

A adição de Ag no material  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  pode ser um caminho viável na preparação desse material luminescente para a amplificação da luminescência assim como o aumento do tempo de vida do estado excitado.

A preparação do filme luminescente com a camada protetora de siloxano pode ser uma saída para a preparação de filmes guias de ondas, uma vez que o material luminescente fica entre duas camadas, o substrato e o siloxano.

## REFERÊNCIAS

- BAE, J. S.; YI, S. S.; KIM, J. H.; SHIM, K. S.; MOON, B. K.; JEONG, J. H.; KIM, Y. S. Crystalline-phase-dependent red emission behaviors of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> stop thin-film phosphors. **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, New York, v. 82, n. 2, p. 369-372, Feb. 2006.
- BAI, G. R.; ZHANG, H.; FOSTER, C. M. Preparation of YVO<sub>4</sub> thin films by metal organic chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Switzerland, v. 325, n. 1/2, p. 115-122, July 1998.
- BAZZI, R.; FLORES-GONZALEZ, M. A.; LOUIS, C.; LEBBOU, K.; DUJARDIN, C.; BRENIER, A.; ZHANG, W.; TILLEMENT, O.; BERNSTEIN, E.; PERRIOT, P. Synthesis and luminescent properties of sub-5nm lanthanides oxides nanoparticles. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 102, p. 445-450, May 2003.
- BEHRENS, E. G.; DURVILLE, F. M.; POWELL, R. C.; BLACKBURN, D. H. Properties of laser-induced gratings in Eu-doped glasses. **Physical Review B**, College Park, v. 39, p. 6076-6081, Mar. 1989.
- BIHARI, B.; EILERS, H.; TISSUE, B. M. Spectra and dynamics of monoclinic Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 75, p. 1-10, July 1997.
- BONDAR, V. Electrical properties of microstructural thin film oxide phosphors. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, Lausanne, v. 69, p. 510-513, Jan. 2000. Special Issue.
- BOU, M.; MARTIN, J. M.; MOGNE, T. L.; VOVELLE, L. Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 47, p. 149-161, Feb./Mar. 1991.
- BRIL, A.; DEJAGER, A. W. Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 122, n. 3, p. C88-C88, Feb. 1975.
- BRINKER, C. J. Sol-gel processing In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol –gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 2nd. San Diego: Academic Press, 1996. p. 2-27.

CANNAS, C.; CASU, M.; MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Synthesis characterization and optical spectroscopy of a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposite doped with Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 306, p. 193-199, Aug. 2002.

CAPOBIANCO, J. A.; VETRONE, F.; D'ALELIO, T.; TESSANI, G.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Optical spectroscopy of nanocrystalline cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> obtained by combustion synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 2, n. 14, p. 3203-3207, Feb. 2000.

COUTO, M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. Analysis of the fluorescence glasses containing silver particles. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 180, p. 215-221, Feb. 1992.

CHOE, J. Y.; RAVICHANDRAN, D.; BLOMQUIST, S. M.; MORTON, D. C.; KIRCHNER, K. W.; ERVIN, M. H.; LEE, U. Alkoxy sol-gel derived Y<sub>3-x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sub>x</sub> thin films as efficient cathodoluminescent phosphors. **Applied Physics Letters**, New York, v. 78, n. 24, p. 3800-3802, June 2001.

DUBIEL, M.; YANG, X.; SCHNEIDER, R.; HOFMEISTER, H.; SCHICKE, K. D. Structure of silver nanoparticles in silicate glass and of nanoparticles-glass interfaces. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v. 46, n. 4, p. 389-393, Aug. 2005.

EILERS, H.; TISSUE, B. M. Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 251, n. 1/2, p. 74-78, Mar. 1996.

ERNEST, K. H.; PATSCHEIDER, J.; HAUERT, R.; TOBLER, M. XPS Study of the a C:H/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Surface and Interface Analysis**, Olten, v. 21, p. 32-37, Jan. 1994.

FELICIANO, S. **Tratamento solvotérmico de óxido de ítrio e da mistura dos óxidos de ítrio e de Európio III**. 1996. 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

FLORY, P. J.; YOON, D. Y. Moments and distribution for polymer-charins of finite length. 1. Theory. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 61, n. 12, p. 5358-5365, Feb. 1974.

FLYNN, M.; KITAI, A. H. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphors for thin-film electroluminescent displays exhibiting improved brightness. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 10, p. 149/153, Oct. 2001.

GARNICA-ROMO, M. G.; YANEZ-LIMÓN, J. M.; VILLICANA, M.; PÉREZ-ROBLES, J. F.; ZAMORANO-ULLOA, R.; HERNÁNDEZ, G. Structural evolution of sol-gel SiO<sub>2</sub>

heated glasses containing silver particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 65, p. 1045-1052, June 2004.

GONÇALVES, A. S. **Estudo da sensibilização de filmes de óxido de zinco puro e dopado com gálio preparado pelo método pechini**. 2005. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

GONZALES-FLORES, M. A.; LEBBOU, K.; BAZZI, R.; PERRIA, P.; TILLEMENT, O.  $\text{Eu}^{3+}$  addition effect and the stability and crystallinity of fiber single crystal and nano-structured  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oxide. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 277, p. 502-508, Apr. 2005.

GORLLERWALRAND, C. G.; FLUYT, L.; CEULEMANS, A. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **Journal of Chemistry Physics**, New York, v. 95, n.5, p. 3099-3106, Sept. 1991.

HAO, J.; STUDENIKIN, S. A.; COCIVERA, M. Blue, green and red cathodoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor films prepared by spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 93, n. 4, p. 313-319, Aug. 2001.

HEPEL, M.; TOMKIEWICZ, M. Effects of morphology and thickness of the  $\text{Ag}_2\text{O}$  basal film on the nucleation and growth of  $\text{AgO}$  crystallites in alkaline media. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, New York, v. 188, p. 18-coll, Aug. 1984. Abstract.

HUHHEY, J. A.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Bonding models in inorganic chemistry: 1 ionic compounds. In: \_\_\_\_\_. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4nd. New York: HarperCollins, 1993. v. 1, p.114-117.

HUSSON, E.; PROUST, C.; GILLET, P.; ITI, J. P. Phase transition in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy. **Materials Research Bulletin**, Kindlington, v. 12-13, p. 2085-2092, Sept./Oct. 1999.

JANG, J. E.; GWAK, J. H.; JIN, Y. W.; LEE, S. J.; PARK, S. H.; JUNG, J. E.; LEE, N. S.; KIM, J. M. High resolution phosphor screening method for full-color field emission display applications. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, New York, v. 18, n. 2, p. 1106-1110, Mar./Apr. 2000.

JIA, M.; ZHANG, J.; LU, S.; SUN, J.; LUO, Y.; REN, X.; SONG, H.; WANG, X. UV excitation properties of  $\text{Eu}^{3+}$  at the  $\text{S}_6$  site bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 384, p. 193-196, Jan. 2004.

JORGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupolar transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, London, v. 8, n. 3, p. 281-&, Feb. 1964. Abstract.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, College Park, v. 127, n. 3, p. 750-&, Feb. 1962. In: Web of Science, 2006. Disponível em: <[http://prola.aps.org/abstract/PR/v/27/i3/p750\\_1](http://prola.aps.org/abstract/PR/v/27/i3/p750_1)>. Acesso em: 09 fev. 2006. Abstract.

KANG, S. W.; YOO, J. S.; LEE, J. D. Photolithographic patterning of phosphor screens by electrophoretic deposition for field emission display application. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, New York, v. 16, n. 5, p. 2891-2893, Sept./Oct. 1998.

KITAI, A. H. Principles of luminescence. In: \_\_\_\_\_. **Solid state luminescence**. London: Chapman & Hall, 1993. v. 1, p. 17.

KONRAD, A.; FRIES, T.; GAHN, A.; KAMMAS, F. Chemical vapor synthesis and luminescence properties of nanocrystalline cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 86, n. 6, p. 3129–3133, Sept. 1999.

KORZENSKI, M. B.; LECOEUR, P.; MERCEY, B.; RAVEAU, B. Nd: YVO<sub>4</sub> thin films grown by pulsed laser deposition: effects of temperature and pressure on the grain morphology and microstructure. **Chemistry of Materials**, New York, v. 13, n. 5, p. 1545-1551, May 2001.

LEE, M. H.; OH, S. G.; YI, S. C.; SEO, D. S.; HONG, J. P.; KIM, C. O.; YOO, Y. K.; YOO, J. S. Characterization of Eu-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared in nonionic reverse microemulsions in relation to their application for field emission display. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 147, p. 3139-3142, Aug. 2000.

LENGGORO, I. W.; ITOH, Y.; OKUYAMA, K.; KIM, T. O. Nanoparticles of a doped oxide phosphor prepared by direct-spray pyrolysis. **Journal of Materials Research**, Keystone, v. 19, n. 12, p. 3534-3539, Dec. 2004.

LIMA, S. A. M. **Fotoluminescência de óxido de zinco e óxido de zinco contendo európio. Eletroluminescência de dispositivos de óxido de zinco e de óxido de zinco contendo európio ou térbio ou túlio**. 2005. 252 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

LIN, J.; SANGER, D. U.; MANNIG, M.; BARNER, K. Sol-gel deposition and characterization of Mn<sup>2+</sup>-doped silicate phosphors films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 360, n. 1/2, p. 39-45, Feb. 2000.

LIVAGE, J.; LEMERLE, J. Transition-metal oxide gels and colloids. **Annual Review of Materials Science**, Palo Alto, v. 12, p. 103-122, Feb. 1982.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. Valência e ligação química: distâncias e energias de ligação. In: \_\_\_\_\_. **Química um curso universitário**. 4nd. São Paulo: Edgard Blücher, 1995. v. 1, p. 159.

MALTA, O. L.; ANTIC-FICANCEV, E.; LEMAITRE-BLAISE, M.; MILICIC-TANG, A.; TAIBI, M. The crystal field strength parameter and the maximum splitting of the <sup>7</sup>F<sub>1</sub> manifold of the Eu<sup>3+</sup> íon in oxides. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 228, p. 41-44, Sept. 1995.

MALTA, O. L. Theoretical crystal-field parameters for the YOC1-Eu<sup>3+</sup> system – A simple overlap model. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 353-356, Feb. 1982.

MALTA, O. L.; CRUZ, P. A. S.; SÁ, G. F.; AUZEL, F. Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu<sup>3+</sup> doped materials. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 33, n. 3, p. 261-272, May-June. 1985.

MALTA, O. L.; CRUZ, P. A. S.; SÁ, G. F.; AUZEL, F. Time evolution of the decay of the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> level of Eu<sup>3+</sup> in glass materials doped with small silver particles. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 116, n. 5, p. 396-399, May. 1985.

MALTA, O. L.; SANTOS, M. A. C. Theoretical-analysis of the fluorescence yield of rare-earth ions in glasses containing small metallic particles. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 13-18, Oct. 1990.

MARCUS, P.; BUSSEL, M. E. XPS Study of the passive films formed on nitrogen implanted austenitic steels. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 59, p. 7-21, May 1992.

MITSUNAGA, M.; UESUGI, N. Linear and nonlinear spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> in crystals. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 47-48, p. 459-462, Jan./Fev. 1991.

NABIKA, H.; DEKI, S. Enhancing and quenching functions of silver nanoparticles on the luminescent properties of europium complex in the solution phase. **Journal of Physical Chemistry B**, New York, v. 107, p. 9161-9164, Sept. 2003.

NAKAMOTO, K. Inorganic compounds In: \_\_\_\_\_. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 3nd. New York: Wiley, 1977. Part. II, p. 129-279.

NAZAROV, M. V.; KANG, J. H.; JEON, D. Y.; POPOVICI, E. J.; MURESAN, L.; TSUKERBLAT, B. S. Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide. **Solid State Communications**, Kindlington, v. 133, n. 3, p. 183-186, Jan. 2005.

MISHRA, C. K.; BERKOWITZ, J. K.; JOHNSON, K. H.; SCMIDT, P. C. Electronic structure and optical properties of europium-activated yttrium oxide phosphor. **Physical Review B**, College Park, v. 45, p. 10902-10906, May 1992.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, New York, v. 37, n. 3, p. 511-&, Feb. 1962. Abstract.

OOMEN, J. J. Up-conversion of red-light into blue light in thulium doped fluoroziconate glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 50, p. 317-332, Jan. 1992.

PANG, M. L.; LIN, J.; CHENG, Z. Y.; FU, J.; XING, R. B.; WANG, S. B. Patterning and luminescent properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor films by sol-gel lithography. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, Lausanne, v. 100, p. 124-131, July 2003.

PAPPALARDO, R. G.; HUNT, R. B. Dye-laser spectroscopy of commercial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 132, n. 3, p. 721-730, Feb. 1985.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating meted using the same to form a capacitor.** US n. 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

PENG, H.; SONG, H.; CHEN, B.; LU, S.; HUANG, S. Spectral difference between nanocrystalline and bulk Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 370, n. 3/4, p. 485-489, Mar. 2003.

PIRES, A. M.; SERRA, O. A.; DAVOLOS, M. R. Morphological and luminescents studies on nanosized Er-Yb yttrium oxide up-converter prepared from different precursors. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 113, n. 3/4, p. 174-182, June 2005.

PIRES, A. M. **Hidroxicarbonatos de terras raras como precursores de oxissulfetos e silicatos luminescentes.** 2001. 308 f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

RABINOVICH, E. M.; SHMULOVICH, J.; FRATELLO, V. J.; KOPYLOV, N. V. Sol-gel deposition of Tb<sup>3+</sup>Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> cathodoluminescent layers. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 66, n. 10, p. 1505-1509, Oct. 1987.

RAO, R. P. Growth and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor films by sol-gel process. **Solid State Communications**, Kindlington, v. 99, n. 6, p. 439-443, Aug. 1996.

RAVICHANDRAN, D.; ROY, R.; CHAKHOVSKOI, A. G.; HUNT, C. E.; WHITE, W. B.; ERDEI, S. Fabrication of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin films and powders for field emission display applications. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 71, n. 4, p. 291-297, May 1997.

RONDA, C. R. Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 72-74, p. 49-54, June 1997.

ROY, R. Aids in hydrothermal experimentation. 2 Methods of making mixtures for both dry and wet phase equilibrium studies. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 39, n. 4, p. 145-146, Feb. 1956.

SAKKA, S. Versatility of sol-gel science and technology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 6, n. 1, p. 5-5, Feb. 1996.

SANTOS, M. A. C. **Contribuição ao estudo de rendimentos quânticos 4f-4f em meios amorfos contendo partículas de prata**. 1992. f 78. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1992.

SCANDOLA, F.; BALZANI, V. Energy-transfer processes of excited states of coordination compounds. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 60, n. 10, p. 814-823, Oct. 1983.

SCHMECHEL, R.; KENNEDY, M.; SEGGERN, H. V.; WINKLER, H.; KOLBE, M.; FISCHER, R. A.; XAOMAO, L.; BENKER, A.; WINTERER, M.; HAHN, H. Luminescence properties of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> in different host materials. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 89, n. 3, p. 1679-1686, Feb. 2001.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Oxidation and reduction. In: \_\_\_\_\_. **Inorganic chemistry**. 3rd. New York: Oxford, 1999. v. 1, p. 195.

SIGOLI, F. A. **Compostos luminescentes em matrizes macroscópicas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex®**. 2001. 182 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

SILVER, J.; MARTINEZ-RUBIO, M. I.; IRELAND, T. G.; FERN, G. R.; WITHNALL, R. Yttrium oxide upconverting phosphors. 3. up-conversion luminescent emission from europium-doped yttrium oxide under 632.8 nm light excitation. **Journal of Physical Chemistry B**, New York, v. 105, p. 9107-9112, Sept. 2001.

STRANIK, O.; MCEVOY, H. M.; MCDONAGH, C.; MACCRAITH, B. D. Plasmonic enhancement of fluorescence for sensor applications. **Sensors and Actuators B-Chemical**, Lausanne, v. 107, n. 1, p. 148-153, May 2005.

SUN, Y. S.; CHEN, D.; WEL, K.; WU, F. Y.; GU, Z. Y.; CHEN, H.; LI, F. Synthesis of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  and study on spectral characteristics. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, Beijing, v. 21, n. 3, p. 339-342, June 2001.

SUZUKI, Y.; NAKAWA, T.; YOSHIDA, T.; OZAKI, T.; OHNUKI, T.; FRANCIS, A. J.; TSUSHIMA, S.; ENOKIDA, Y.; YAMAMOTO, I. Biodegradation of Eu(III) complexes by *Pseudomonas Fluorescens*. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 266, n. 2, p. 199-204, Nov. 2005.

TOHGE, N.; MACKENZIE, J. D. Preparation of  $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{B}_2\text{O}_3$  glasses by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, California, v. 68, p. 411-418, Feb. 1984.

UWAMINO, Y.; ISHIZUKA, T.; YAMATERA, H. X-ray photoelectron-spectroscopy of rare-earth compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Amsterdam, v. 34, n. 1, p. 67-78, Feb. 1984.

VETRONE, F.; BOYER, C. J.; CAPOBIANCO, J. A.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M. Effect of  $\text{Yb}^{3+}$  co-doping in the up-conversion emission in nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ . **The Journal of Physical Chemistry B**, New York, v. 107, n. 5, p. 1107-1112, Feb. 2003.

WICKERSHEIM, K. A.; LEFEVER, R. A. Luminescent behavior of the rare earths in yttrium oxide and related hosts. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 111, n. 1, p. 47-51, Feb. 1964.

YANG, H-S.; FEOPLOV, S. P.; WILLIAMS, D. K.; MILORA, J. C.; TISSUE, B. M.; MELTZER, R. S.; DENNIS, W. M. One phonon relaxation processes in  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals. **Physica B**, Amsterdam, v. 263, p. 476-478, Mar. 1999.

YI, S. S. Crystalline-phase-dependent luminescence behaviors of  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors grown on Si (100) substrates. **Journal of the Korean Physical Society**, Kangnam-KU, v. 45, n. 6, p. 1625-1628, Dec. 2004.

ZHANG, W. W.; ZHANG, W. P.; XIE, P. B.; YIN, M.; CHEN, H. T.; YUN-SHENG, L. J.; LOU, Z. L.; XIA, S. D. Optical properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  depending on its odd structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 262, p. 588–593, June 2003.

ZHANG, Y. B.; LI, S.; TAN, T. T.; PARK, H. S. Optical properties of bulk  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  magnetic semiconductors. **Solid State Communications**, Kindlington, v. 137, n. 3, p. 142-145, Jan. 2006.

ZHOU, L.; GUNTHER, S.; MOSZYNSKI, D.; IMBIHL, R. Reactivity of oxidized copper surfaces in methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 235, p. 359-367, Aug. 2005.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)