

Alison Abreu da Silva

*Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo
 $ZnAl_2O_4$ contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+}*

Dissertação apresentada no Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
mestre em Química

Orientadora: Prof^a Dr^a Marian Rosaly Davolos

Araraquara
2008

Dados pessoais

Nome: Alison Abreu da Silva

Data nascimento: 25/07/1983

Naturalidade: Apucarana/PR

Filiação: Everton Klienchem da Silva e Aparecida Ivonete de Abreu

Endereço: Rua Itália, 4155 – Santa Angelina – Araraquara/SP

Formação acadêmica/titulação

2006-2008: Mestrado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Título: Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios do tipo ZnAl_2O_4 dopados com Eu^{3+} e Tb^{3+} ,

Orientador: Marian Rosaly Davolos.

Bolsista do(a): FAPESP.

Grande área: Ciências Exatas e da Terra / *Área:* Química / *Subárea:* Química Inorgânica / *Especialidade:* Materiais Luminescentes.

2002-2005: Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Título: Estudo das propriedades ópticas e estruturais do material cintilador $(\text{Gd,Lu})_2\text{O}_2\text{S:Tb,Ce}$.

Orientador: Marian Rosaly Davolos.

Bolsista do(a): FAPESP

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

Da Silva, A. A.; Flor, J.; Davolos, M. R. Rhodamine B-containing silica films from TEOS precursor: Substrate surface effects detected by photoluminescence. **Surface Science**, v. 601, n. 4, p. 1118-1122, 2007.

Da Silva, A. A.; Cebim, M. A.; Davolos, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S: Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 7, p. 1165-1168, 2008.

Artigos aceitos para publicação

Da Silva, A. A.; Gonçalves, A. S.; Davolos, M. R. Al^{3+} environments in ZnAl_2O_4 and their effects on the luminescence properties. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 2008.

Da Silva, A. A.; Gonçalves, A. S.; Davolos, M. R.: Characterization of nanosized ZnAl_2O_4 spinel synthesized by the sol-gel method. **Journal of Sol Gel Science and Technology**. 2008

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente à minha mãe Ivonete, pelo carinho, amor e atenção que foi dado todos estes anos.

Ao meu irmão Francys, pela força e apoio para seguir com meus objetivos.

A todos que me ajudaram nesta caminhada.

Agradecimentos

À minha orientadora Marian pela confiança, paciência e atenção.

À minha família pela compreensão.

À todo pessoal do grupo de materiais luminescentes, Marco, Renata, Sheila, Agnaldo, Igor, João, Jorge e a Flávia.

Ao professor Miguel Jafeliccci Jr. e ao grupo de materiais magnéticos pela convivência nos seminários de grupo.

Aos docentes do instituto pela formação e empréstimo de equipamentos utilizados ao longo do trabalho.

Aos técnicos do instituto, em especial Irene e Ricardo, operadores de equipamentos indispensáveis ao trabalho.

Ao Instituto de Química – UNESP, pela formação e pelos melhores anos da minha vida.

À todos os amigos inesquecíveis que fiz nestes últimos anos.

Aos amigos da república Espanha 1515.

Ao CNPq e à Fapesp pelas bolsas concedidas.

**“...Em paz com a vida
E o que ela me traz
Na fé que me faz
Otimista demais
Se chorei ou se sorri
O importante é que emoções eu vivi”
(Roberto Carlos)**

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas propriedades ópticas e estruturais dos espinélios ZnAl_2O_4 e $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ puros e dopados com íons de terras raras através dos métodos sol-gel e Pechini visando aplicações em dispositivos emissores de campo, *field emission displays*, (FED). Ambos os métodos se mostraram eficientes na síntese das fases desejadas, destacando-se a metodologia sol-gel que proporcionou a obtenção de ZnAl_2O_4 nanoparticulado a partir de 300 °C. As técnicas FTIR e RMN de estado sólido indicam que a estrutura espinélio deve apresentar dois diferentes sítios de simetria AlO_6 , sendo um de alta simetria, e que a relação entre eles varia com a temperatura de síntese. Além disso, as amostras obtidas em baixas temperaturas apresentam inversão de estrutura, ou seja, íons Al^{3+} presentes em sítios tetraédricos. As amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por ambos os métodos apresentam luminescência dependente das condições de tratamento; tanto devido à formação de defeitos estruturais nas amostras obtidas por Pechini, como relacionadas a efeitos de confinamento quântico nas amostras obtidas via sol-gel. A fase $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ apenas foi obtida por Pechini. O material, de cor amarela, com caráter semicondutor (*bandgap* ~2,5 eV) não apresenta luminescência nas condições da medida. Nas amostras de ZnAl_2O_4 dopadas até 10 % em mol não foram observadas fases de óxidos de terras raras e o perfil do difratograma indica diminuição do tamanho de partícula com a concentração de dopantes. Nas amostras de $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ contendo terras-raras observa-se segregação de fase, formação de EuInO_3 ou TbInO_3 , a partir de 5% em mol de dopante. A dopagem de ZnAl_2O_4 com Eu^{3+} revelou a presença de pelo menos dois sítios sem centro de inversão e que a relação entre eles deve variar com a temperatura de tratamento ou a porcentagem de dopante. Um dos sítios (A) apresenta bandas largas indicando deformação da microestrutura. O outro sítio (B) possui características de ordenamento, porém de baixa simetria. Através dos espectros de excitação pôde-se relacionar o sítio A com caráter covalente mais acentuado do que o sítio B, comportamento de acordo com as medidas de tempo de vida. As curvas de decaimento de emissão foram ajustadas a um modelo de decaimento duplo de primeira ordem para possibilitar a investigação de ambos os sítios de forma simultânea. Como esperado o caráter iônico/covalente de cada sítio foi confirmado e a razão entre A e B pode ser estimada. As amostras de indato de zinco dopadas com Eu^{3+} não apresentaram luminescência provavelmente devido ao caráter semicondutor da matriz. Foram obtidos emissores azul, verde e vermelho aplicáveis em FEDs baseados na mesma matriz de aluminato de zinco.

Palavras-chave: Luminescência, Estrutura espinélio, Dopagem.

Abstract

Structural and spectroscopic investigations of pure and rare-earth doped ZnAl_2O_4 and $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ spinels obtained by the sol-gel and Pechini methods were carried out in order to be applied in the Field Emission Displays (FEDs) technology. Both methods were very efficient in the main phase preparation, specially the sol-gel route which promotes the synthesis of crystalline ZnAl_2O_4 at 300 °C. The aluminium microsymmetry changes with heat treatment temperature. The spinel structure might present two distinct AlO_6 sites with different symmetries in ZnAl_2O_4 and the ratio between them may change with temperature as evidenced by ^{27}Al solid-state magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectra. This behavior is in good agreement with the FTIR measurements, from which it was possible to distinguish different AlO_6 sites, being one of them endowed with a higher symmetry. The ZnAl_2O_4 samples presented luminescence dependence on the heat treatment temperature due to the structural defects formation in the samples prepared by Pechini or due to quantum size effects regarding the samples prepared by the sol-gel method. The $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ phase was obtained only by Pechini and presents a semiconductor character (~2,5 eV of bandgap). No luminescence could be detected from this phase in the measurement conditions. In the ZnAl_2O_4 doped samples, no impurities of any residual rare-earth phases could be observed up to 10 at.% of doping. Broad diffraction peaks indicate a small crystallite size with increase dopant concentration. For the $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ doped samples, adjacent phases (EuInO_3 or TbInO_3) could be observed when the doping level reaches 5% at. The luminescence spectroscopy of Eu^{3+} reveals that it may occupy at least two non-centrosymmetrical sites and that their ratio might be dependent on the heat treatment or doping level. One of them (site A) presents strongly inhomogeneous broadening and the fine structure obscuring the emission bands further indicates a formation of multisite distribution due to the presence of Eu^{3+} ions in a rather disordered environments. The other (site B) is characteristically of ordered low symmetry sites. From the excitation spectra it could be observed that site B is related to a high covalent environment while at site A the ionic character prevails. This behaviour is in agreement with the lifetime results. The decay curves were fitted to double first-order decay model in order to investigate both sites. As expected, the site B presents lower lifetimes (covalent character) than site A and their ratio could be estimated. Eu^{3+} -doped $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ do not present luminescence due to the semiconductor character of the lattice. Red, green and blue emitters based on ZnAl_2O_4 were obtained with potential application in FEDs.

Keywords: Luminescence, Spinel structure, Doping.

Lista de Figuras

Figura 1. Um segmento da cela unitária do espinélio normal (AB_2O_4) ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B.....	12
Figura 2. Densidade de estados total e parcial do $ZnAl_2O_4$	15
Figura 3. Esquema de funcionamento dos FEDs.....	18
Figura 4. Energias de ionização para oxidações das espécies gasosas de lantanídeos.....	22
Figura 5. Distribuição radial de probabilidade dos orbitais 4f, 5p e 5s, obtidos a partir das funções de onda correspondentes do átomo de hidrogênio.....	23
Figura 6. Estrutura eletrônica do íon Eu^{3+}	26
Figura 7. Diferentes possibilidades de produto entre as paridades das representações irredutíveis dos termos internos da integral envolvendo mecanismos de dipolo elétrico ou magnético.....	28
Figura 8. Espectro de emissão do composto $Cs_2Na(Y:Eu)$	29
Figura 9. Perfis de TG e DTA da resina precursora de $ZnAl_2O_4$ obtida pelo método Pechini.....	34
Figura 10. Perfis TG e DTA do gel precursor obtido pelo método sol-gel.....	35
Figura 11. Difrátogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.....	36
Figura 12. a) Difrátogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por sol-gel em diferentes temperaturas e b) dependência do tamanho de microcristalito com a temperatura..	37
Figura 13. Difrátogramas de raios X das amostras obtidas nas tentativas de síntese de $ZnIn_2O_4$ pelo método Pechini em 900 e 1100 °C e com igual proporção Zn:In.....	39
Figura 14. Difrátograma de raios X da amostra de $Zn_5In_2O_8$ obtida pelo método Pechini a 1100 °C e do padrão, JCPDS 201440.....	41
Figura 15. Fotomicrografias das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por Pechini em a) 700, b) 900, c) 1100 °C e d) alta resolução sobre partícula da amostra tratada em 900 °C.....	42
Figura 16. Fotomicrografias das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por sol-gel em a) 300, b) 500, c) 700 e d) 900 °C.....	43
Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas. a) 400 a 4000 cm^{-1} e b) região que compreende sinais das ligações Al-O.....	45
Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas. a) entre 400 a 4000 cm^{-1} e b) região que compreende sinais das ligações Al-O.....	46
Figura 19. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.....	48
Figura 20. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas.....	49
Figura 21. Espectros de excitação (a) e de emissão (b) das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.....	51
Figura 22. Diagrama esquemático de bandas para explicação das propriedades luminescentes das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.....	52
Figura 23. Espectros de excitação e de emissão das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas.....	53
Figura 24. Correlação entre os máximos de emissão e de excitação das amostras de aluminato de zinco obtidas via sol-gel sob diferentes temperaturas.....	54
Figura 25. a) Difrátogramas de raios X das amostras de $ZnAl_2O_4$ contendo Eu^{3+} em diferentes proporções, obtidas pelo método dos Pechini a 900 °C e b) dependência de <i>FWHM</i> com a porcentagem de Eu^{3+}	56

Figura 26. Difractogramas de raios X das amostras de $Zn_5In_2O_8$ contendo Eu^{3+} em diferentes proporções, obtidas pelo método Pechini a 1100 °C.....	57
Figura 27. Região de baixos ângulos dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_5In_2O_8$ puro e contendo Eu^{3+} em diferentes proporções, obtidas pelo método Pechini a 1100 °C.....	58
Figura 28. Fotomicrografias e EDX das amostras de $ZnAl_2O_4$ contendo a) 1% de Eu^{3+} , b) 5% de Eu^{3+} e c) 10% de Tb^{3+} , sendo todas obtidas pelo método Pechini a 900 °C.....	59
Figura 29. a) Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 613$ nm) e b) de emissão ($\lambda_{ex} = 393,6$ nm) à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu$ 0,1% obtido via Pechini em diferentes temperaturas...	61
Figura 30. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 678$ nm) e de emissão ($\lambda_{ex} = 500$ nm) à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu$ 0,1% obtido em 1100 °C contendo Cr^{3+} como impureza.....	62
Figura 31. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 619$ nm) à temperatura ambiente das amostras de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ obtidos via Pechini a 900 ° com diferentes porcentagens de dopante.....	63
Figura 32. a) Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 260$ nm) à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ obtidos via Pechini a 900 ° com diferentes porcentagens de dopante e b) ampliação da região correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	64
Figura 33. Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ 0,1 % obtida via Pechini a 900 ° C fixando-se nas diferentes linhas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	65
Figura 34. a) Espectros de emissão à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ 5% obtidos via Pechini a 900 ° e b) Região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ obtida a 77K ambos sob diferentes excitações.....	66
Figura 35. a) Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 260$ nm) à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ 5% obtidos via Pechini em diferentes temperaturas e b) ampliação da região correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	67
Figura 36. Espectros de excitação (a) e de emissão (b) à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Tb$ 1% obtido em 900 °C por Pechini.....	69
Figura 37. a) Espectros de emissão à temperatura ambiente de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ 1% obtidos via Pechini em diferentes temperaturas e b) correlação de intensidades (potência) com porcentagens de dopantes.....	70
Figura 38. Espectro de reflectância difusa das amostras de $Zn_5In_2O_8$ obtida a 1100 °C pelo método Pechini.....	71
Figura 39. Diagrama de cromaticidade das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas a 700 °C e $ZnAl_2O_4$ contendo terras raras na proporção de 1 % em mol obtidas em 900 °C, todas pelo método Pechini.....	72
Figura 40. Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por Pechini a 900 °C contendo a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+} em diferentes porcentagens.....	74
Figura 41. Curvas de decaimento de emissão linearizadas das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas por Pechini a 900 °C contendo a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+} em diferentes porcentagens.....	75

Lista de tabelas

Tabela 1. Fatores de ocupação λ de alguns espinélios.....	13
Tabela 2 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.....	21
Tabela 3. Número de subníveis j em uma dada simetria puntual dependente do número quântico j	25
Tabela 4. Produto direto entre as diferentes representações irredutíveis relacionadas com os níveis do Eu^{3+} em simetria O_h	29
Tabela 5. Posição dos picos de difração em 2θ e descrição das fases correspondentes às diferentes reflexões.....	40
Tabela 6. Raios iônicos para diferentes números de coordenação (NC) de Zn^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}	67
Tabela 7. Parâmetros de decaimento obtidos das amostras de ZnAl_2O_4 dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} em diferentes proporções.....	76

Lista de abreviaturas e siglas

λ - Fator de ocupação em espinélios
RMN - Ressonância magnética nuclear
BV - Banda de alência
BC - Banda de condução
ITO - Semicondutor ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)
 TR^{3+} - Íons de terras-raras
LCD - Liquid Cristal displays
PDP - Plasma Display Painel
CRT - Cathode Ray Tube
FED - Field emission display
Z - Número atômico
TG - Termogravimetria
DTA - Análise térmica diferencial
DRX - Difractometria de raios X
FTIR - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
FWHM - Largura a meia altura
 ΔH_c - Entalpia de cristalização
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
EDX - Energia dispersiva de raios X
TC - Transferência de carga
NC - Número de coordenação
UV - Ultravioleta

Sumário

I. Introdução.....	12
1.1. Estrutura espinélio e ZnAl ₂ O ₄	12
1.2. Field Emission Displays	17
1.3. Íons de terras-raras.....	20
1.3.1. Espectroscopia dos íons terras raras e Eu ³⁺	24
2. Objetivos.....	30
3. Procedimento experimental.	30
3.1. Síntese dos materiais pelo método Pechini.....	30
3.2. Síntese dos materiais por sol-gel	31
4. Caracterizações.	32
4.1. Difratomia de raios X (DRX)	32
4.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	32
4.3. Espectroscopia de fotoluminescência	32
4.4. Análise térmica	32
4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	33
4.6. Ressonância magnética nuclear de ²⁷ Al.....	33
5. Resultados e discussão.....	33
5.1. ZnAl ₂ O ₄ e Zn ₅ In ₂ O ₈	33
5.1.1. Análise Térmica.....	33
5.1.2. Difratomia de raios X (DRX)	36
5.1.3. <i>Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)</i>	42
5.1.4. <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</i>	44
5.1.5. <i>Ressonância magnética nuclear de ²⁷Al (RMN)</i>	47
5.1.6. <i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	50
5.2. ZnAl ₂ O ₄ e Zn ₅ In ₂ O ₈ contendo Eu ³⁺ ou Tb ³⁺	55
5.2.1. Difratomia de raios X (DRX)	55
5.2.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	59
5.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência	60
5.2.4. Coordenadas de cor.....	71
5.2.5. Tempo de vida de estado excitado	72
6. Conclusões	77
6.1. ZnAl ₂ O ₄	77
6.2. ZnAl ₂ O ₄ :TR ³⁺	78
6.3. Zn ₅ In ₂ O ₈	79

I. Introdução

1.1. Estrutura espinélio e $ZnAl_2O_4$.

Óxidos simples de metais do bloco *d* como Fe_3O_4 , Mn_3O_4 e Co_3O_4 e muitos outros óxidos metálicos mistos possuem interessantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Eles possuem uma estrutura relacionada ao mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, e podem ser generalizados pela fórmula AB_2O_4 . A estrutura tipo espinélio apresentada na figura 1 consiste de um arranjo cúbico de face centrada de íons O^{2-} , no qual os cátions divalentes A^{2+} residem em 1/8 dos interstícios tetraédricos e os cátions trivalentes B^{3+} ocupam metade dos interstícios octaédricos.

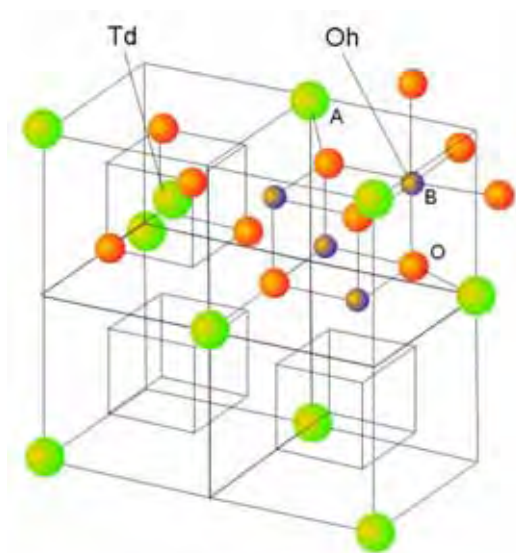


Figura 1. Um segmento da célula unitária do espinélio normal (AB_2O_4) ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B. [SHRIVER; ATKINS, 1994]

Na célula unitária existem 32 íons O^{2-} e 24 cátions (a_0 8,08-8,54 Angstroms e $Z=8$), onde 8 dos cátions estão em coordenação 4 (posições A) e 16 em coordenação 6 (posições B). Perpendicularmente ao eixo ternário, aparecem camadas de íons, as quais se alternam com camadas de cátions. Em alguns casos para enfatizar e diferenciar o arranjo dos cátions bi e trivalentes as estruturas são representadas como $A[B_2]O_4$, estando dentro dos colchetes os íons que ocupam sítios octaédricos.

Alguns compostos com composição AB_2O_4 possuem uma estrutura tipo espinélio inversa, na qual a distribuição catiônica se torna $B[AB]O_4$, onde parte dos cátions trivalentes (B^{3+}) troca de posição com os cátions divalentes (A^{2+}) e passam a ocupar sítios com número

de coordenação 4. Cálculos de entalpia de rede envolvendo métodos iônicos simples indicam que para A^{2+} e B^{3+} , a estrutura tipo espinélio normal, $A[B_2]O_4$, deve ser a mais estável [SHRIVER; ATKINS, 1994]. Observações de que alguns metais do bloco d não seguem esta expectativa têm sido relacionadas ao efeito das energias de estabilização do campo ligante no sítio preferencial dos íons.

O fator de ocupação λ de um espinélio é a fração de íons B^{3+} presentes em sítios tetraédricos. Então $\lambda=0$ para espinélios normais e 0,5 para um espinélio inverso, $B[AB]O_4$. Exemplos de fatores de ocupação λ dos cátions A^{2+} e B^{3+} em diferentes espinélios estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Fatores de ocupação λ de alguns espinélios.

	A	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
B		d ⁰	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰
Al ³⁺	d ⁰	0	0	0	0	0,38	0	0
Cr ³⁺	d ³	0	0	0	0	0	0	0
Fe ³⁺	d ⁵	0,45	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	0
Mn ³⁺	d ⁴	0						0
Co ³⁺	d ⁶					0		0

É notável que para configurações d^0 a estrutura normal é preferida como previsto por interações eletrostáticas. Quando o íon A^{2+} é d^6 , d^7 , d^8 , ou d^9 e o íon B^{3+} é o Fe^{3+} a estrutura inversa é geralmente favorecida. Esta preferência pode ser devida à energia de estabilização do campo ligante no íon Fe^{3+} (d^5) de alto spin tanto em sítios octaédricos como tetraédricos ser igual a zero e também pela estabilização dos outros íons d^n nos sítios octaédricos. É importante ressaltar também que o fator de ocupação é geralmente dependente da temperatura.

A ausência de clivagem, as densidades relativamente altas, a grande dureza refletem o empacotamento compacto, a ligação uniforme e a estrutura densa. Como todos os membros do grupo do espinélio são isoestruturais, a substituição iônica é comum dentro dos limites impostos pelo tamanho dos íons envolvidos. A substituição de um íon B^{3+} por outro depende do raio iônico e do poder polarizante, sendo incompleta a solução sólida relativa aos íons B^{3+} . As possibilidades de substituições (solução sólida parcial ou completa) dão origem a uma ampla faixa de variação nas propriedades dos minerais do grupo dos espinélios, tais como a cor e a densidade relativa que depende, principalmente da composição química. Já o hábito e

as propriedades dependentes da geometria interna e da natureza da ligação química são notavelmente constantes em todo o grupo.

Aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) ocorre naturalmente no mineral gahnita e é um membro da família dos espinélios. Este composto geralmente segue a estrutura tipo espinélio normal AB_2O_4 onde os íons Zn^{2+} ocupam as posições designadas pelo número de coordenação 4 e os íons Al^{3+} ocupam os interstícios octaédricos [SAMPATH et al., 1998]. Cristaliza com grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ assim como outros espinélios de zinco (ex. ZnGa_2O_4). A estrutura inversa com Al^{3+} ocupando tanto sítios octaédricos como tetraédricos também é possível e sua ocorrência depende diretamente da temperatura e do método de síntese empregado [MIMANI, 2001 e KASHII et al., 1999].

VAN DER LAAG et al., 2003 apresentaram estudos comparando diferentes métodos de síntese na obtenção de aluminato de zinco. As amostras preparadas por sol-gel, coprecipitação e reação de estado sólido foram caracterizadas por RMN de Al^{27} para investigação do grau de inversão da estrutura tipo espinélio. Independentemente do tipo de síntese ou da temperatura de tratamento, os autores não conseguiram obter a fase espinélio normal. É importante ressaltar também que o grau de inversão foi maior para os materiais obtidos via sol-gel, sendo que os autores atribuem este resultado ao fato de este material ser deficiente em Zn^{2+} , o que provoca a formação da fase γ -alumina que pode apresentar íons Al^{3+} em sítios tetraédricos.

Por outro lado MATHUR et al., 2001 conseguiu obter a fase espinélio normal de ZnAl_2O_4 através de uma síntese sol-gel, observando também uma dependência da temperatura de tratamento térmico no grau de inversão do espinélio. Análises por RMN de Al^{27} mostraram que após tratamentos do gel a $600\text{ }^\circ\text{C}$, o material contém íons Al^{3+} presentes em sítios com números de coordenação 4 e 6, sendo $\lambda = 1/3$. Após tratamentos de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, apenas os sítios octaédricos estão sendo ocupados pelos íons Al^{3+} e assim a fase normal do espinélio é obtida.

Em relação às propriedades elétricas e ópticas, o aluminato de zinco é caracterizado como um semicondutor de alto *bandgap* ($\sim 4\text{eV}$), indicando sua transparência na região visível do espectro eletromagnético. Possui uma forte absorção abaixo de 300 nm relacionada com transições do tipo $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$ (onde BV é banda de valência e BC banda de condução). Cálculos relacionados à estrutura eletrônica do material e densidade de estados foram realizados por KHENATA et al., 2005 e SAMPATH et al., 1998. De acordo com os autores, a banda de valência é praticamente composta por orbitais do oxigênio, sendo que o topo da BV possui tanto contribuições dos orbitais $2p$ do oxigênio como de orbitais $3d$ do zinco, resultado de uma forte hibridização entre os estados do Zn e O .

Já a banda de condução é basicamente composta pelos orbitais s e p do alumínio. A figura 2 abaixo apresenta a densidade de estados total e parcial do ZnAl_2O_4 .

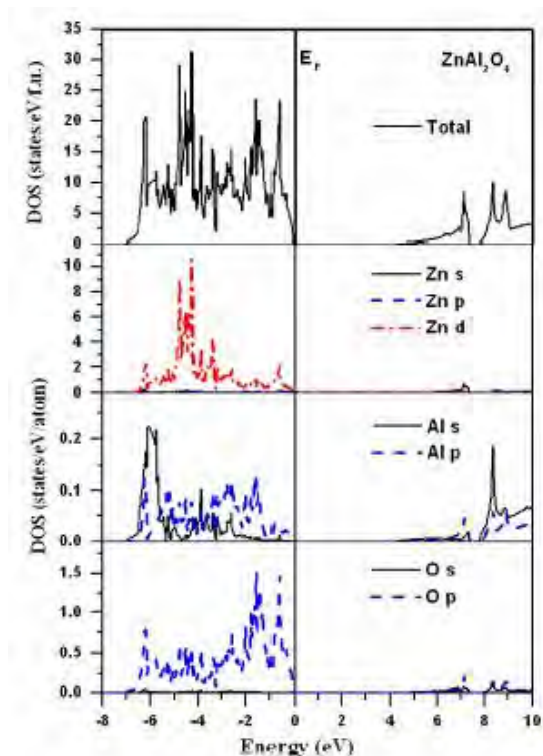


Figura 2. Densidade de estados total e parcial do ZnAl_2O_4 (Reproduzido de KHENATA et al., 2005).

Além da composição das bandas de valência e condução é possível observar um *bandgap* em torno de 4,1 eV, valor um pouco superior ao obtido por medidas experimentais, porém é preciso levar em conta que defeitos oriundos da síntese, os quais não foram levados em conta nos cálculos (ex. vacâncias de oxigênio, V_o^*) podem dar origem a níveis na banda proibida que causam uma diminuição no *bandgap*. Este tipo de defeito cria níveis doadores tipo n próximo à banda de condução e é bastante comum nestes espinélio e tem sido usado na melhoria da condutividade destes compostos.

OMATA et al., 1994 apresentou estudos sobre a variação da condutividade de ZnGa_2O_4 após tratamento em atmosfera redutora visando a formação de V_o^* . Os autores conseguem uma melhoria de mais de 10 vezes na condutividade inicial. Por outro lado pode-se também variar a cor de emissão destes compostos pelo controle da formação de defeitos. KIM et al., 2003 demonstraram a variação da emissão do galato de zinco através de tratamentos redutores e oxidantes sucessivos, sendo que a cor pode variar entre azul e verde.

Outros trabalhos têm sido publicados utilizando estes espinélios como filmes condutores através da inserção de íons pequenos como Li^+ . De acordo com KAWAZOE e UEDA, 1999 os poliedros de metais trivalentes formam um caminho linear livre para os elétrons sobressalentes do dopante monovalente ou para o próprio íon que substitui o metal II desde que aquele seja bastante pequeno. Neste mesmo trabalho foi investigado o material indato de magnésio dopado com lítio ($\text{MgIn}_2\text{O}_4:\text{Li}^+$), o qual apresentou um aumento de mais de 3000 vezes na sua condutividade após a inserção de lítio. Sua condutividade possui valores comparáveis ao ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) e foi indicado para aplicações como filmes condutores transparentes.

A alta estabilidade térmica e química, o caráter geralmente próximo a semicondutor e a maior facilidade de dopagem em relação a outros semicondutores como ZnO faz destes espinélios fortes candidatos à matrizes para íons luminescentes, visando a aplicação destes materiais como luminóforos.

No caso da dopagem do aluminato de zinco, podem ser substituídos tanto os íons Zn^{2+} como Al^{3+} . Raio iônico, carga e número de coordenação devem ser levados em conta na previsão de qual sítio será ocupado pelo dopante. Portanto espera-se que íons com valência II e números de coordenação menores substituam os íons divalentes de zinco e íons com valência III e números de coordenação maiores substituam Al^{3+} . A inserção de íons de metais de transição deve ocorrer com a substituição dos íons Zn^{2+} .

Aluminato de zinco dopado com Mn^{2+} apresenta uma emissão na região verde do espectro eletromagnético [MATSUI et al., 2004] referente à transições entre os níveis ${}^4\text{T}_1$ e ${}^6\text{A}_1$, sendo que o íon Mn^{2+} se apresenta num sítio de simetria tetraédrica ocupando o lugar do zinco na estrutura tipo espinélio. Este material tem sido estudado também na forma de filmes catodoluminescentes [LOU; HAO, 2005].

A dopagem com cobalto também foi explorada na literatura. DUAN et al., 2004 obtiveram $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ pelo método da decomposição de citratos metálicos. De acordo com os autores, o material apresenta emissões verde e vermelho e o íon Co^{2+} substitui o Zn^{2+} na rede cristalina.

No caso da dopagem com terras raras, é difícil prever qual íon será substituído, uma vez que os raios iônicos dos íons de terras raras são mais parecidos com Zn^{2+} e o número de coordenação e a valência estão mais próximos do Al^{3+} . A preparação de uma nova classe de nanocristais e cerâmicas porosas baseadas na alumina e também espinélios de aluminato de zinco dopado com íons térbio, foram estudados por ZAWADZKI et al., 2001, através de condições hidrotérmicas. Neste trabalho foi verificado que grandes porcentagens de dopantes

levam a uma segregação de fase, sendo que o Tb_2O_3 acaba se concentrando na superfície das partículas do $ZnAl_2O_4$. Aluminato de zinco contendo Eu^{3+} na superfície por ancoramento foi obtido por YANG et al., 2004 através da síntese hidrotérmica. O material não se apresentou dopado e as características luminescentes são muito inferiores à de outros materiais. Por outro lado GARCÍA-HIPÓLITO et al., 2003 obtiveram este mesmo material na forma de filmes dopados pela técnica de spray pyrolysis.

Recentemente luminóforos de galatos e aluminatos de zinco tem sido sugeridos para utilização em telas fluorescentes a vácuo (VFD), filmes finos eletroluminescentes (TFELD) e Field Emission Displays (FED), por exibirem maior estabilidade química com relação aos luminóforos de sulfeto atualmente aplicados e *bandgap* próximo ao de semicondutores.

1.2. Field Emission Displays

Atualmente as tecnologias de geração de imagem tendem ao desenvolvimento de dispositivos de telas planas e cada vez mais portáteis. Os LCDs (*Liquid Cristal displays*) tem dominado a maior parte do mercado de monitores e televisores, seguido por uma pequena fatia adepta aos PDP (*Plasma Display Painel*). Apesar de qualidade na formação das imagens, estas tecnologias possuem diversas desvantagens em relação ao CRT (*Cathode Ray Tube*). Os LCDs enfrentam muitos problemas em relação ao ângulo de visão e contraste, enquanto que os PDPs gastam muita energia e imagens estáticas e tarjas pretas nas laterais podem causar a queima da tela.

Os antigos CRT foram bastante desenvolvidos e apresentam ótimas condições de geração de imagem, porém o tamanho do tubo catódico limita o tamanho da tela e do dispositivo, o que o faz perder mercado atualmente. Pensando em aliar as vantagens da geração de imagens via raios catódicos e a necessidade de construção de dispositivos finos, leves e de diversos tamanhos surgiu a tecnologia dos FEDs (*field emission display*). A tecnologia dos Field Emission Displays faz uso do fenômeno da catodoluminescência (emissão de luz após excitação por raios catódicos) e vem ganhando destaque nas pesquisas de dispositivos emissores de luz. É considerado o grande avanço na substituição dos antigos dispositivos geradores de imagens por TRCs (tubos de raios catódicos).

Apesar de os resultados iniciais serem bastante satisfatórios, a implementação desta tecnologia ainda depende de estudos que possam proporcionar as melhores condições de utilização desta inovação. Em se tratando dos luminóforos empregados nos FEDs, a busca está voltada para materiais que apresentem alta estabilidade às tensões e correntes envolvidas

no processo de geração de imagem, baixos valores de tempo de vida, altos valores de rendimentos quânticos, emissão com pureza de cor e caráter semiconductor.

O esquema de funcionamento de um FED está representado na Figura 3 abaixo.

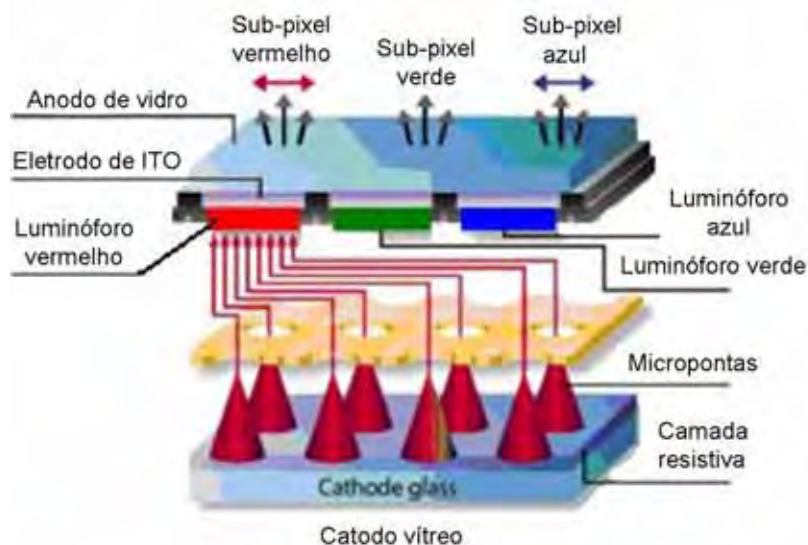


Figura 3. Esquema de funcionamento dos FEDs.

O catodo localizado na base de vidro, situado na parte inferior do desenho, suporta as micro-pontas que funcionam como micro-catodos, os quais liberam feixes de elétrons que ao atravessarem o vácuo excitam os luminóforos situados na superfície interna do eletrodo a base de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) causando a emissão de luz. Entre as vantagens apresentadas pelos FEDs em relação ao TRCs estão: melhor qualidade de visão da imagem formada (maior resolução), largo ângulo de visão, baixo consumo de energia (os micro-catodos, geralmente de carbono, atuam sob baixas tensões), alta velocidade de geração de imagem, painéis mais finos e leves e alto brilho (proporciona um melhor aproveitamento da radiação incidida).

Esta tecnologia exige o emprego de materiais catodoluminescentes resistentes a altas tensões e correntes e que possuam boa homogeneidade estrutural [LESKELÄ, 1998]. São necessários emissores das três cores primárias para a formação das imagens. Dos materiais atualmente aplicados, os emissores azul ($\text{ZnS}:\text{Ag},\text{Cl}$), vermelho ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$) e verde (ZnS) apresentam muitos problemas de estabilidade nos sistemas FED, principalmente relacionados ao ânion S^{2-} . As altas correntes empregadas e a presença de traços de oxigênio gasoso na cavidade interna causam degradação estrutural nos luminóforos, com a formação dos respectivos óxidos e a geração de vapor de enxofre deteriorando a qualidade do dispositivo [KAJIWARA, 2003]. É importante ressaltar também, que a proximidade do micro-catodo

com o luminóforo causa uma polarização do material, podendo desta forma alterar de maneira significativa a característica emissiva do composto. Desta forma íons de metais de transição que apresentam transições do tipo *d-d* altamente dependentes de interações externas não são recomendados como emissores. Um exemplo típico é o íon Mn^{2+} em $ZnSiO_4:Mn$, o qual foi largamente empregado como emissor verde em TRCs.

Na primeira fase dos dispositivos tipo FED os materiais aplicados eram os antigos catodoluminescentes, geralmente matrizes isolantes dopadas com terras-raras ou metais de transição. Estes materiais eram conhecidos como “*high voltage*” pois atuavam sob aplicação de grandes tensões, o que gerava grandes gastos energéticos. Na nova fase dos FEDs são utilizados materiais do tipo “*low voltage*” que atuam sob baixas tensões e altas correntes (as altas correntes são responsáveis pelos danos estruturais em sulfetos como relatado acima), para tanto estes materiais devem ser semicondutores [SHIGEO et al, 2004]. Neste momento as atenções estão voltadas à busca de materiais semicondutores dopados ou não e que possuam estabilidade às altas correntes aplicadas nos dispositivos “*low voltage*”.

Os semicondutores luminescentes formam uma importante classe de materiais com aplicações em telas de televisores, mostradores a base de filmes, eletroluminescência de camada fina, díodos de emissão, etc. Estes são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução separadas pela diferença de energia de alguns poucos eV. A excitação do material luminescente ocorre entre a banda de valência e a banda de condução. A emissão ocorre pela recombinação de pares elétron-buraco (e^-/h^+), usualmente próxima ou nos defeitos da matriz. Os semicondutores em escala nanométrica dopados com lantanídeos demonstraram significativa intensificação das transições radiativas. Observa-se um crescente interesse no estudo de materiais semicondutores, nanocristalinos dopados com lantanídeos com diâmetro das partículas inferiores a 100 nm. Esses materiais, segundo STREK et al, 2000 exibem novas propriedades físicas e químicas, e aplicações potenciais em telas convencionais, bem como em telas planas. Alguns compostos com estrutura de espinélio e com caráter próximo ao de semicondutor têm sido estudados como matriz hospedeira para a dopagem com íons terras raras.

Geralmente, semicondutores constituídos apenas de um metal e oxigênio como ZnO [LIMA et al, 2002 e KHOLS et al, 2002] são dificilmente dopados por terras-raras, principalmente pela diferença de raios iônicos e variações no número de coordenação, desta forma os parâmetros de luminescência do íon ativador se tornam de difícil controle. Como discutido anteriormente, materiais com a estrutura tipo espinélio, por apresentarem alta

estabilidade e caráter próximo ao de semicondutor, parecem ser interessantes para atuarem como matriz hospedeira destes íons terras-raras visando aplicações em FEDs.

O espinélio aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é amplamente utilizado como material catalítico, cerâmico (ou vitro-cerâmico) e eletrônico [VAN DER LAAG et al, 2004]. Ocorre na natureza no mineral gahnita e apresenta um *bandgap* em torno de 4,0 eV. Neste sistema os íons Zn^{2+} ocupam os interstícios tetraédricos enquanto que os íons Al^{3+} entram nos interstícios octaédricos. A fase inversa também pode ocorrer, de forma que parte dos Al^{3+} ocupem sítios tetraédricos. Como outros semicondutores de *bandgap* alto, exhibe uma emissão azul e também vermelha devida à ocorrência de vacâncias de oxigênio (V_o^*).

STREK et al., 2000 em seus estudos das propriedades de emissão do aluminato de zinco dopados com Eu^{3+} , deixou claro a complexidade do sistema, onde os íons trivalentes Al^{3+} e divalentes Zn^{2+} podem ser substituídos. Porém, outra possibilidade levantada é que o íon Eu^{3+} pode estar na superfície devido à porosidade do espinélio. No entanto, o método de preparação e os precursores por eles utilizados podem não conduzir a um processo ideal de dopagem. Outros métodos nos quais íons dopantes e da matriz formam precursores a partir de soluções em condições normais ou hidrotérmicas podem levar a uma dopagem mais efetiva. Os autores também acreditam que pelo número de coordenação, a possibilidade de substituição de Al^{3+} pelo íon terra rara é mais razoável e que distorções de rede devem ocorrer.

1.3. Íons de terras-raras

Os elementos terras-raras são compostos por dois membros do grupo IIIB (Escândio e Ítrio) e quinze membros da série dos Lantanídeos (do Lantânio ao Lutécio). A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na tabela 2. Nesta tabela, apenas os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe). Todos os outros elementos possuem a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento seqüencial da camada 4f.

Os elementos Yb e Lu são os únicos que possuem a camada 4f completa. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$. Entre os Lantanídeos, todos podem apresentar o estado de oxidação 3+. Alguns, no entanto, aparecem também em estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por

um único elemento, as propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e principalmente as propriedades óticas.

Tabela 2 - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

Elemento (Z)	Configuração	Elemento (Z)	Configuração
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²	Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²	Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²	Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²	Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		

A forte similaridade nas propriedades dos elementos de terras-raras é devida em parte à sua comum existência no estado trivalente. O estado de oxidação 3+ é resultado das energias relativas dos orbitais 4f, 5d, 6p e 6s na faixa de Z = 57 a 71. As energias de ionização podem ser utilizadas para estudar a energia dos orbitais em função do número atômico. A figura 4 abaixo representa as energias de ionização dos elementos para formarem íons gasosos mono, di, tri e tetravalentes.

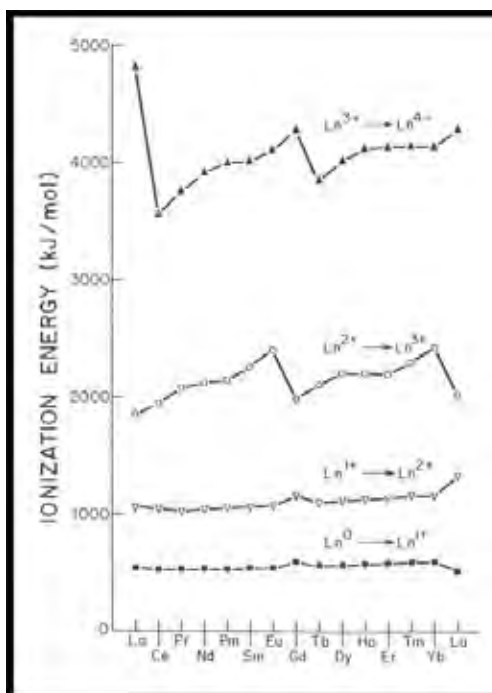


Figura 4. Energias de ionização para sucessivas oxidações das espécies gasosas de lantanídeos (Reproduzido de BUNZLI, 1989).

As energias requeridas nos processos de ionização dos elementos Ln^0 para formarem íons Ln^+ e Ln^{2+} são bastante baixas e não apresentam diferenças significativas entre os representantes do grupo. Por outro lado, as energias de ionização apresentam grandes variações entre os elementos quando são levados em conta os processos $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ e $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{4+}$. Estes comportamentos podem ser entendidos analisando-se as configurações eletrônicas dos íons lantanídeos. Ln^+ e Ln^{2+} são formados pela ionização dos elétrons no orbital 6s. A ionização do terceiro elétron para formar Ln^{3+} envolve em alguns casos a remoção de um elétron 5d, o que indica que os orbitais 4f apresentam energia menor do que 6s e 5d. Desta forma os íons trivalentes diferem de um padrão regular de ocupação dos orbitais 4f com o aumento de número atômico.

O efeito das regras de Hund é evidente nos grandes valores das energias de ionização de $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{La}^{4+}$, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Gd}^{4+}$ e $\text{Lu}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{4+}$. No caso do lantânio, a energia envolvida para tal processo é tão grande porque se trata da remoção de um elétron da configuração fechada tipo xenônio. No caso do gadolínio, o elétron deve ser removido da camada semi-preenchida da configuração $4f^7$, enquanto que na ionização de um elétron do lutécio é necessário destruir a camada completa de configuração $4f^{14}$. O efeito da estabilização das configurações $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$ pode ser observado também nos processos $\text{Ln}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ para Eu e Yb, onde os íons

divalentes Eu^{2+} e Yb^{2+} apresentam configuração $4f^7$ e $4f^{14}$ respectivamente, e podem ser obtidos neste estado de oxidação sem dificuldades. No caso de cério, a baixa energia de ionização relacionada ao processo $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ está relacionada com a configuração $4f^0$ apresentada pelo íon tetravalente. A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta.

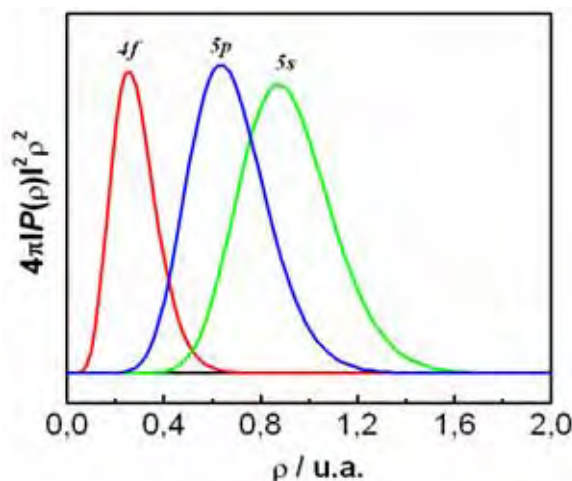


Figura 5. Distribuição radial de probabilidade dos orbitais 4f, 5p e 5s, obtidos a partir das funções de onda correspondentes do átomo de hidrogênio.

Esta camada é interna e além dela estão a 6s e 5d. Mesmo os orbitais 5p e 5s são mais externos que a 4f por terem uma extensão radial maior. As camadas que participam das ligações do elemento são as camadas mais externas 5d e 6s. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas como observada na figura 5 que expressa a distribuição radial das camadas.

Apesar de não participarem das ligações covalentes, os orbitais 4f sofrem interações com o campo ligante de forma a se distorcerem de acordo com a simetria ao redor do íon metálico. É importante ressaltar que apesar de pequena, essa interação é crucial e tem efeitos bastante interessantes nos níveis de energia do metal. A condição diminuta desta interação do campo externo com os orbitais 4f (responsáveis por absorções e emissões ópticas) implica numa peculiaridade interessante dos íons de terras raras, relacionada com a largura das bandas nos espectros de emissão e de absorção. Diferentemente dos metais de transição, os espectros dos TR^{3+} apresentam transições 4f-4f representadas por linhas finas, o que caracteriza, por exemplo, alta pureza de cor de emissão, fato este importantíssimo em aplicações tecnológicas que dependem da geração de imagens coloridas.

1.3.1. Espectroscopia dos íons terras raras e Eu^{3+}

No caso de íons de terras raras livres, os níveis de energia devem ser calculados levando em conta as interações entre os orbitais 4f. Para uma primeira aproximação, o efeito do preenchimento das subcamadas, as quais devem apresentar simetria esférica, é o mesmo para todos os termos da configuração $4f^N$. O Hamiltoniano assume a forma:

$$H_L = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (1)$$

O primeiro termo, também chamado de campo central, representa o hamiltoniano monoelétrônico tipo hidrogenóide, onde são levadas em conta apenas a energia cinética e a interação coulômbica com o núcleo. O segundo termo trata da repulsão intereletrônica entre os elétrons f e o último relacionado aos efeitos de acoplamento spin-órbita. Nos lantanídeos estes dois últimos termos tendem a se igualar em magnitude e um esquema de acoplamento intermediário deve ser levado em conta para descrever o acoplamento spin-órbita. Este pode ser descrito da seguinte forma:

$$\zeta(r_i) = (\eta^2 / 2m^2 c^2 r_i) / (dU(r_i) / dr_i) \quad (2)$$

Onde $U(r_i)$ é o potencial com que o elétron i está se movendo a distância r_i do núcleo. A interpretação dos dados experimentais em termos da mecânica-quântica é normalmente dividida em dois passos. A parte angular da função de onda é resolvida primeiro. Se a simetria é conhecida este processo pode ser realizado de forma exata e sem procedimentos complicados. Este passo dá informações sobre o número de níveis de energia e sua posição relativa. A segunda parte do cálculo consiste no desenvolvimento da parte radial da função de onda, o que requer o conhecimento exato da sua magnitude. Este cálculo é de difícil exequibilidade e para checar a consistência das interpretações, integrais radiais são utilizadas em conjunto com os parâmetros fenomenológicos que são ajustados para resolver a parte angular da função de onda com exatidão.

No caso que trata os íons de terras-raras em um ambiente químico, a simetria esférica dos íons na forma livre é destruída e cada termo espectroscópico é desdobrado dependendo da influência e da assimetria do campo elétrico produzido pelos ligantes. Este efeito é chamado de efeito de campo cristalino ou campo ligante. O Hamiltoniano de um íon que sofre a ação de um campo ligante V_{CL} pode ser representado da seguinte forma:

$$H = H_L + V_{CL} \quad (3)$$

Onde H_L é o Hamiltoniano do íon livre apresentado anteriormente e V_{CL} é o potencial elétrico gerado pelo ambiente químico ao redor do íon central. Conhecendo as funções de onda e os autovalores de H_F , a influência do potencial V_{CL} pode ser calculada pela teoria das perturbações. No caso dos íons Ln^{3+} a perturbação é pequena (por volta de centenas de cm^{-1}), tanto que este tipo de cálculo é relativamente fácil. O potencial V_{CL} pode ser expandido em termos de operadores tensores $(C_q^k)_i$ que se transformam como esféricos harmônicos:

$$V_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (4)$$

Onde a soma se estende pelos i elétrons da configuração. Os termos B_q^k são funções reais e são conhecidas como parâmetros de campo ligante [MALTA, 1982]. O primeiro termo da expansão ($k = q = 0$) é esféricamente simétrico e para uma primeira aproximação gera um deslocamento constante em todos os níveis de energia da configuração. Os valores de k e q são limitados pela simetria puntual do sítio no qual o íon Ln^{3+} se encontra desde que o Hamiltoniano seja invariável com as operações do grupo puntual. O número máximo de níveis de energia gerados sob vários grupos puntuais (níveis Stark) estão listados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Número de subníveis j em uma dada simetria puntual vs. o número quântico j .

Simetria	$J:0$	1	2	3	4	5	6
Icosaédrica	1	1	1	2	2	3	4
Cubica ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Baixa ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ O_h, O, T_d, T_h, T

² $D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$

³ $D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$

⁴ $D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$

⁵ $D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$

É importante observar também na tabela acima que o número de desdobramentos para os níveis que possuem J nulo é sempre 1. Esta peculiaridade é muito importante por facilitar a interpretação dos espectros de emissão e absorção. Esta informação justifica o uso maciço de

Eu^{3+} como sonda estrutural em diversas áreas da ciência (matrizes inorgânicas cristalinas, vidros, compostos de coordenação, macromoléculas, bioquímica entre outras).

O íon Eu^{3+} apresenta a configuração $[\text{Xe}] 4f^6$ sendo muito aplicado em dispositivos emissores de luz devido à intensa emissão na região vermelha do espectro eletromagnético. Esta emissão além de apresentar elevado valor de rendimento quântico possui alta pureza de cor, requisito muito importante em materiais luminescentes.

Neste íon, as transições na região visível ocorrem geralmente entre os níveis ^5D e ^7F , sendo que as mais importantes ocorrem a partir de $^5\text{D}_0$ para $^7\text{F}_j$. A figura 6 abaixo representa a estrutura eletrônica do íon európio(III) e os efeitos de cada contribuição apresentada no hamiltoniano da equação de Schrodinger no desdobramento dos níveis de energia.

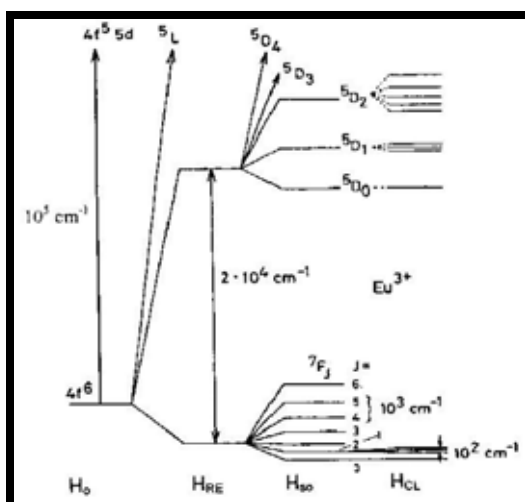


Figura 6. Estrutura eletrônica do íon Eu^{3+} .

Ao analisar cada uma das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ do íon európio separadas é possível entender o porque este íon é conhecido como sonda espectroscópica.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ocorre geralmente na região entre 575 e 585 nm, é induzida por mecanismos de dipolo elétrico e é proibida pelas regras de seleção, o que faz com esta ocorra sob baixa intensidade. A importância desta transição está relacionada com o fato dela ocorrer entre estados que não possuem degenerescência, o que resulta em um único sinal no espectro para cada ambiente ou sítio de simetria o qual este íon ocupe. Desta forma, o número de linhas observadas nesta transição corresponde ao número de diferentes sítios ocupados pelo Eu^{3+} . Além disso, é importante ressaltar que esta transição só ocorre quando o íon se apresenta num sítio sem centro de inversão, e a explicação de tal fenômeno será dada mais adiante quando for discutida a regra de seleção de Laporte.

Outra transição que possui uma peculiaridade interessante é a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Ocorre na região de 585 a 605 nm. Ao contrário da maioria das outras é induzida apenas por dipolo magnético, o que faz desta transição independente da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Baseado nisto ela é usada como padrão interno para medidas de intensidades absolutas e também em análise populacional quando houver diferentes sítios de simetria sendo ocupados. Nos casos em que é possível separar o espectro de emissão de cada sítio presente num dado composto, a relação entre as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de cada sítio é diretamente proporcional à população destes.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, também conhecida como hipersensitiva é a mais importante do íon Eu^{3+} no que se refere à aplicações como emissor de luz vermelha. Ocorre na região de 605 a 625 nm e é geralmente responsável pela emissão com pureza de cor e os altos valores de rendimento quântico apresentados pelos compostos que o contém. Assim como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, é induzida por mecanismos de dipolo elétrico, o que faz com que seja proibida quando o íon ocupa sítios centrossimétricos. Baseado nisto utiliza-se a razão entre as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como parâmetro de simetria.

Para entender como e quando as transições ocorrem nos íons de terras-raras é necessário conhecer o efeito das regras de seleção. Uma das regras mais importantes é a de Laporte ou regra da paridade.

Sabe-se que a intensidade de uma dada transição eletrônica é diretamente proporcional à força de oscilador f , a qual pode ser expressa por:

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} G \nu M^2 \quad (5)$$

onde M representa o momento de transição, o qual relaciona as funções de onda dos estados final e inicial, entre os quais ocorre a dada transição, com o operador de dipolo que atua sobre a transição (dipolo elétrico ou magnético, no caso de a transição ser induzida por luz). A relação é a seguinte:

$$M = \int \psi_m^* \hat{q} \psi_n d\tau \quad (6)$$

Sendo ψ^* e ψ as funções de onda dos estados excitado e fundamental respectivamente e q , o operador de dipolo. Para que uma dada transição eletrônica ocorra, a integral acima deve ser não nula.

Uma aproximação bastante simples para simular tal situação pode ser feita trocando os termos internos da integral pelas paridades das representações irreduzíveis correspondentes. Desta forma, para que a transição possua intensidade é necessário que o produto interno total

possua paridade par, ou que pelas regras de simetria, a representação irreduzível do operador de dipolo esteja contida no produto das representações irreduzíveis dos estados envolvidos. Na figura 7 abaixo estão representadas as diferentes possibilidades de produto envolvendo os mecanismos de dipolo elétrico ou magnético. As letras u e g representam respectivamente estados ímpares e pares.

$$M = \int \psi_n^* \hat{q} \psi_n d\tau$$

\downarrow
Dipolo elétrico (DE) T_{lu}
 $u \times u \times u = u$ $M=0$
 $g \times u \times g = u$ $M=0$
 $g \times u \times u = g$ $M \neq 0$

\downarrow
Dipolo magnético (DM) T_{lg}
 $u \times g \times u = g$ $M \neq 0$
 $g \times g \times g = g$ $M \neq 0$
 $u \times g \times g = u$ $M=0$

Figura 7. Diferentes possibilidades de produto entre as paridades das representações irreduzíveis dos termos internos da integral envolvendo mecanismos de dipolo elétrico ou magnético.

É possível observar que as transições permitidas pela regra de Laporte, são aquelas que possuem produto interno M diferente de zero. No caso de dipolo elétrico as transições com variação de momento angular de $+1$ ou -1 ($\Delta l = +1$ ou -1 , ex. transições entre orbitais $s \rightarrow p$, $f \rightarrow d$ e etc...) e para momento magnético aquelas com $\Delta l = 0$, ex. $f \rightarrow f$, $d \rightarrow d$, $s \rightarrow d$ e etc...

Um exemplo bastante interessante que ilustra a aplicação da regra de Laporte através de dados de simetria foi apresentado por SERRA; THOMPSON, 1976. Neste caso, o composto $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{Y}:\text{Eu})_6$ no qual o íon Eu^{3+} ocupa um sítio com simetria O_h , as representações irreduzíveis dos diferentes estados 5D_j e 7F_j são as seguintes:

Quando $j = 0$: A_{1g} , $j = 1$: T_{1g} , $j = 2$: $E_g + T_{2g}$, $j = 3$: $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$.

Ressalta-se que independente do valor de j , a representação irreduzível dos estados é sempre par (g) e desta forma a aplicação do produto interno utilizando dipolo elétrico como operador, dará sempre um resultado ímpar; sendo o momento de transição igual a zero, ou seja, na simetria O_h todas as transições são proibidas por dipolo elétrico, sendo que o mesmo raciocínio vale para qualquer simetria que possua um centro de inversão.

A aplicação do produto interno através do mecanismo de dipolo magnético leva aos resultados da tabela 4.

Tabela 4. Produto direto entre as diferentes representações irredutíveis relacionadas com os níveis do Eu^{3+} em simetria O_h .

${}^5D_j \rightarrow {}^7F_j$	Produto direto	Resultado	Transições permitidas por DM
0→0	$A_{1g} \cdot A_{1g}$	A_{1g}	---
0→1	$A_{1g} \cdot T_{1g}$	T_{1g}	$A_{1g} \rightarrow T_{1g}$
0→2	$A_{1g} \cdot (E_g + T_{2g})$	$E_g + T_{2g}$	---
1→0	$T_{1g} \cdot A_{1g}$	T_{1g}	$T_{1g} \rightarrow A_{1g}$
1→1	$T_{1g} \cdot T_{1g}$	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$T_{1g} \rightarrow T_{1g}$
1→2	$T_{1g} \cdot (E_g + T_{2g})$	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$T_{1g} \rightarrow E_g$ $T_{1g} \rightarrow T_{2g}$
2→3	$(E_g + T_{2g}) \cdot (A_{2g} + T_{1g} + T_{2g})$	$E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{1g} + T_{2g} + T_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$E_g \rightarrow T_{1g}$ $E_g \rightarrow T_{2g}$ $T_{2g} \rightarrow A_{2g}$ $T_{2g} \rightarrow T_{1g}$ $T_{2g} \rightarrow T_{2g}$

Observa-se que as transições permitidas por dipolo magnético são aquelas que atendem as regras de simetria, na qual o produto direto contém a representação irredutível do operador de dipolo magnético.

No caso de transições entre estados que possuem representação composta pela soma de mais de uma representação irredutível ($j > 1$), o produto é feito aplicando-se uma multiplicação distributiva e o número de vezes que aparecer a representação de dipolo magnético será igual ao número de componentes observadas para aquela transição no espectro. Isto pode ser confirmado na figura 8 abaixo que representa o espectro do composto para o qual foi mostrado o tratamento anterior.

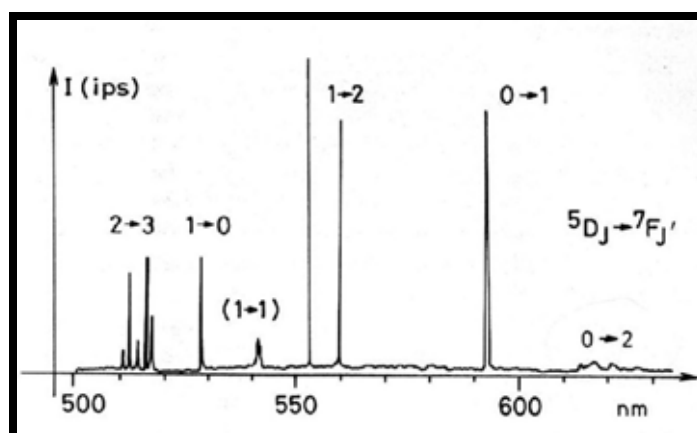


Figura 8. Espectro de emissão do composto $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{Y}:\text{Eu})$ (Reproduzido de SERRA; THOMPSON, 1976).

O espectro acima concorda perfeitamente com o tratamento dado, tanto nas transições observadas no espectro como no número de linhas obtidas em cada uma. É importante ressaltar que o resultado acima foi obtido em condições de baixa temperatura (~ 4k) que pode ser conseguido com hélio líquido.

Este desenvolvimento explica as afirmações feitas anteriormente acerca das transições mais importantes do íon Eu^{3+} e ressalta a importância deste íon na caracterização espectroscópica e estrutural de compostos.

Apesar de aluminatos de zinco contendo terras raras terem sido estudados amplamente nos últimos oito anos, a atenção tem sido voltada praticamente para a síntese de nanocristais, novas estruturas, ou desenvolvimento de métodos de síntese alternativos. Não há ainda na literatura estudos criteriosos que venham a entender a localização dos íons de terras raras e os efeitos provocados pela inserção destes na estrutura espinélio. O estudo das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} pode dar informações sobre ocupação e distorção de sítios de simetria e correlacionar esta informação com o tempo de vida dos estados excitados e a estrutura espinélio.

2. Objetivos

Estudar as propriedades ópticas e estruturais de espinélios de zinco (ZnM_2O_4 sendo $\text{M} = \text{Al}$ ou In) dopados com Eu^{3+} ou Tb^{3+} obtidos pelos métodos sol-gel e Pechini visando a aplicação em dispositivos luminescentes.

Obter emissores vermelho, verde e azul baseados na mesma matriz.

Estudar e correlacionar a espectroscopia do íon Eu^{3+} com a estrutura espinélio, entendendo os mecanismos de emissão de luz na matriz de ZnAl_2O_4 .

3. Procedimento experimental.

3.1. Síntese dos materiais pelo método Pechini

Soluções aquosas de alumínio e de zinco foram obtidas a partir da dissolução dos sais $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (RIEDEL-DE HADEN, 98,5%) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, 99%). As soluções de In^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} foram obtidas através da dissolução dos respectivos óxidos em

ácido nítrico diluído a quente. As soluções metálicas de zinco e índio foram tituladas segundo os procedimentos descritos a seguir. Zn^{2+} foi titulado com edta à pH 10 controlado com tampão e utilizando-se erioT como indicador. In^{3+} também foi titulado com edta, porém em pH 3 e usando-se alaranjado de xilenol como indicador. A solução de Al^{3+} foi titulada em triplicata por gravimetria através de evaporação, decomposição térmica a 900 °C por 2 horas e avaliação da massa de Al_2O_3 . A formação da fase de óxido de alumínio (γ -alumina) foi comprovada por difratometria de raios X. As soluções de Eu^{3+} e Tb^{3+} foram tituladas com xilenol orange em pH 6.

Inicialmente quantidades calculadas das soluções metálicas sob proporções 1:2 de Zn:Al (no caso do $ZnAl_2O_4$), 1:2 de Zn:In (no caso de $ZnIn_2O_4$) e 5:2 de Zn:In (no caso do $Zn_5In_2O_8$) foram deixadas sob agitação em béquer contendo uma massa previamente calculada de ácido cítrico (VETEC, 99,5%). No caso dos materiais dopados com európio ou térbio, as quantidades adicionadas foram calculadas levando-se em conta a substituição por Al^{3+} ou In^{3+} .

O sistema contendo os íons metálicos e ácido cítrico teve o pH ajustado em 5 (para $ZnAl_2O_4$) ou em 4 (no caso dos indatos de zinco) com NH_4OH diluído. Após o ajuste de pH a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 1 hora. Decorrido este tempo, um volume previamente estipulado de etilenoglicol (SYNTH, 98%) foi adicionado ao sistema, o qual foi mantido sob aquecimento até a evaporação do excesso de solvente e a formação de uma resina de coloração escura. A proporção utilizada entre íons metálicos, ácido cítrico e etilenoglicol foi de 1:3:16 em mols. A resina obtida foi dividida e tratada termicamente por um período de 4 horas sob diferentes temperaturas (500, 700, 900 e 1100 °C) no caso dos aluminatos de zinco puros ou dopados (com Eu^{3+} e Tb^{3+}) e a 1100 °C no caso dos indatos de zinco puro ou dopados com Eu^{3+} . Em seguida as amostras foram levadas à caracterização.

3.2. Síntese dos materiais por sol-gel

Proporções estequiometricamente calculadas (sendo Al:Zn igual a 2:1 em mol) dos sais $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $Zn(CH_3CH_2O)_2 \cdot 2H_2O$ (SYNTH, 98%) foram pesadas e colocadas em balão de fundo redondo contendo álcool etílico (SYNTH, 98,5%). Este sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos para dissolução dos sais e em seguida foi deixado sob refluxo por 4 horas utilizando manta como fonte de aquecimento. Como produto obteve-se uma solução límpida, a qual deveria conter os alcóxidos metálicos. Esta foi hidrolisada utilizando-se água

como doador de próton na proporção 85:1 em relação à quantidade total em mols de metais inicialmente utilizado. O sistema foi então mantido sob agitação a 70 °C por 4 horas para evaporação do excesso de solvente e complementação do processo de hidrólise. Após isso a solução foi resfriada em geladeira por 1 dia. Esta solução foi então evaporada a 110 °C resultando num gel viscoso e incolor, o qual foi tratado termicamente em diferentes temperaturas.

4. Caracterizações.

4.1. Difratomia de raios X (DRX)

As análises por difratometria de raios X foram obtidos no difratômetro Rigaku com ânodo de cobre rotatório, utilizando-se K_{α} do cobre (1,5418 Å) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com incremento de 0,02 graus por 2 segundos, no intervalo (2θ) de 20° a 80°.

4.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As fotomicrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas no microscópio Philips CM 200 usando grade de cobre como porta amostra. Inicialmente as amostras foram suspensas em etanol sob ultra-som por 5 min. Foram realizadas também medidas de difração de elétrons sob feixe com energia de 200 kV.

4.3. Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas, à temperatura ambiente, no espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, com fonte de radiação de lâmpada de xenônio contínua de 450W e fotomultiplicadora Hammamatsu R928. As amostras foram prensadas em suportes metálicos e as células contendo o pó compacto foram então colocadas no porta-amostra do fluorímetro.

4.4. Análise térmica

A resina precursora obtida pelo método Pechini e o gel precursor obtido por sol-gel foram caracterizados por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) num

SDT 2960 na faixa de temperatura de 30 – 900 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de ar utilizando cadinho de alumina.

4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais de absorção dos materiais obtidos no trabalho foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000. Pequenas porções das amostras foram diluídas em *KBr* e prensadas em prensa uniaxial com carga de aproximadamente 10 kbar para formação das pastilhas transparentes. A absorção foi analisada na região de 500 a 4000 cm^{-1} .

4.6. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al

Os espectros de ressonância magnética nuclear dos sólidos obtidos no trabalho foram registrados sob rotação no ângulo mágico (MAS-NMR) num INOVA Varian-300 Spectrometer a 78.16 MHz (^{27}Al). Os espectros foram obtidos sob a frequência de rotação de 6000 Hz, sendo utilizados pulsos de 2 μs e um tempo de repetição entre aquisições de 5 s. Como referência em 0 ppm foi utilizada uma solução de AlCl_3 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. Resultados e discussão.

Por facilidade, os resultados e a discussão foram separados em duas partes, sendo uma relacionada aos materiais aluminato e indato de zinco puros e a outra a estes compostos dopados com íons de terras-raras.

5.1. ZnAl_2O_4 e $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$

5.1.1. Análise Térmica

O comportamento em função da temperatura da resina precursora de ZnAl_2O_4 obtida pelo método Pechini está na figura 9 abaixo.

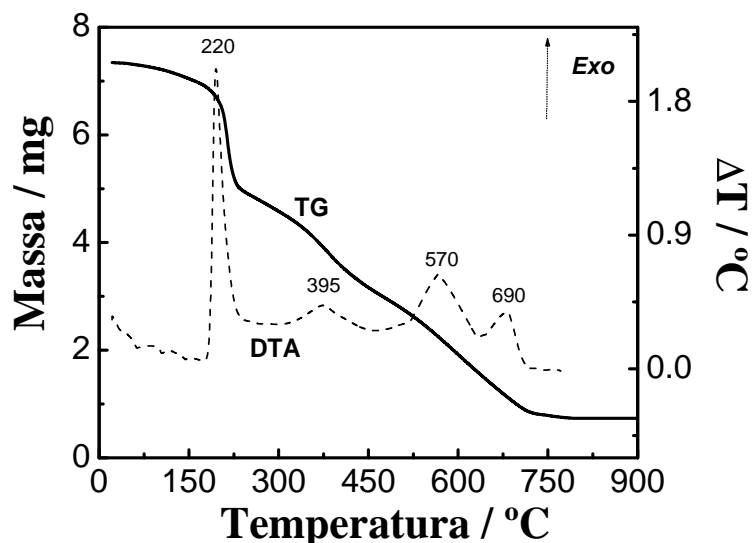


Figura 9. Perfis de TG e DTA da resina precursora de ZnAl_2O_4 obtida pelo método Pechini.

Por TG observa-se que a decomposição térmica total da resina em óxidos metálicos ocorre a partir de 700 °C aproximadamente. Até esta temperatura não são observados patamares, o que significa que não são formadas espécies estáveis durante a eliminação da matéria orgânica. A curva de DTA mostra 4 eventos exotérmicos. O primeiro em 220 °C é bastante intenso e está relacionado com uma grande perda de massa e pode ser referente à decomposição dos nitratos provenientes dos sais metálicos [PACEWSKA; KESHR, 2002]. O segundo evento em 395 °C deve estar relacionado com a combustão de excesso de etilenoglicol que pode não estar atuando na cadeia polimérica, enquanto que o terceiro em 570 °C deve-se à decomposição do gel polimérico que contém os íons metálicos. A decomposição do gel polimérico em seqüência ao excesso de etilenoglicol também foi observada por WEI; CHEN, 2006.

O pico exotérmico em 690 °C está relacionado com a cristalização dos óxidos metálicos e o início da formação da fase desejada como evidenciado na análise por difratometria de raios X que está discutida na seção seguinte. Desta forma espera-se que a fase de ZnAl_2O_4 deverá ser obtida com tratamentos térmicos da resina a partir de 700 °C, para que sejam eliminados os resíduos orgânicos e que ocorra o processo de cristalização.

Há também de ser considerado pequenos picos endotérmicos na região entre 70 e 120 °C provavelmente relacionados com a perda de água ainda presente no precursor mesmo após a evaporação da solução.

As curvas de TG e DTA do gel precursor de ZnAl_2O_4 obtido pelo método sol-gel estão apresentadas na figura 10.

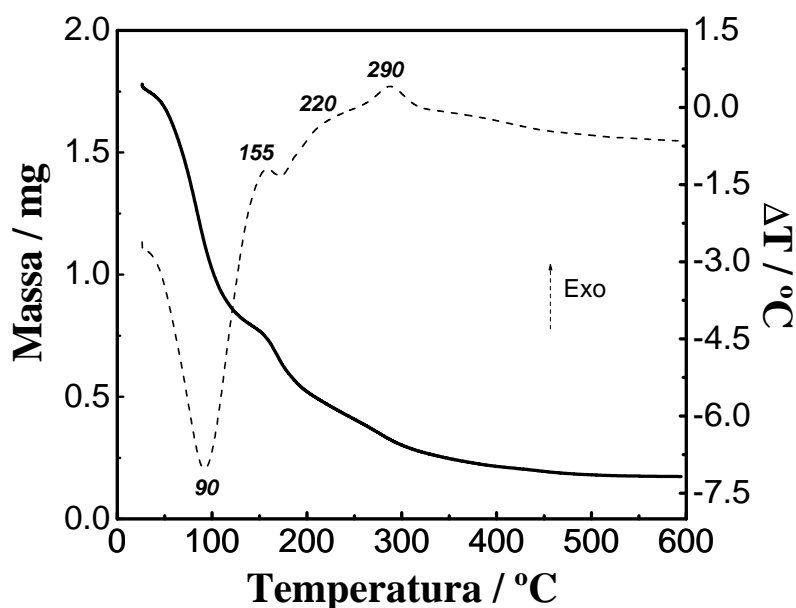


Figura 10. Perfis TG e DTA do gel precursor obtido pelo método sol-gel.

Através da TG é possível observar que o precursor obtido por sol-gel se decompõe em temperatura bem inferior ao precursor do Pechini. A massa mínima do sistema é alcançada em torno de 400 °C sem a ocorrência de espécies estáveis durante o tratamento. A curva de DTA apresenta um evento endotérmico e três exotérmicos. O pico endotérmico (~90 °C) está acompanhado por uma grande perda de massa e está relacionado com a evaporação de excesso de etanol utilizado como solvente. Os picos exotérmicos em 155 °C e 220 °C devem estar relacionados à decomposição de matéria orgânica e nitratos proveniente de sais metálicos [DUAN, et al., 2005]. Já o evento em 290 °C deve estar relacionado com a cristalização da fase ZnAl_2O_4 .

É importante destacar que 290 °C é uma das menores temperaturas observadas para a cristalização da fase ZnAl_2O_4 na literatura. Desta forma espera-se que através do método sol-gel proposto seja possível obter aluminato de zinco cristalino em condições brandas e de uma forma bastante simples. Além disso, este resultado indica este gel precursor como interessante para a obtenção de filmes finos condutores ou luminescentes.

Alguns trabalhos na literatura relatam à síntese de aluminato de zinco por sol-gel. A grande maioria deles parte de precursores de alcóxidos metálicos (ex. isopropóxido de alumínio) [DUAN, et al., 2005], enquanto que alguns de precursores inorgânicos (complexos

mistos de Al^{3+} e Zn^{2+}) [MATHUR et al., 2001]. Ambas as vias são de muito maior custo e dificuldade de exequibilidade do que a rota apresentada neste trabalho.

5.1.2. Difractometria de raios X (DRX)

Na figura 11 abaixo estão apresentados os difratogramas das amostras de aluminato de zinco obtidas pelo método Pechini sob diferentes temperaturas de tratamento da resina polimérica.

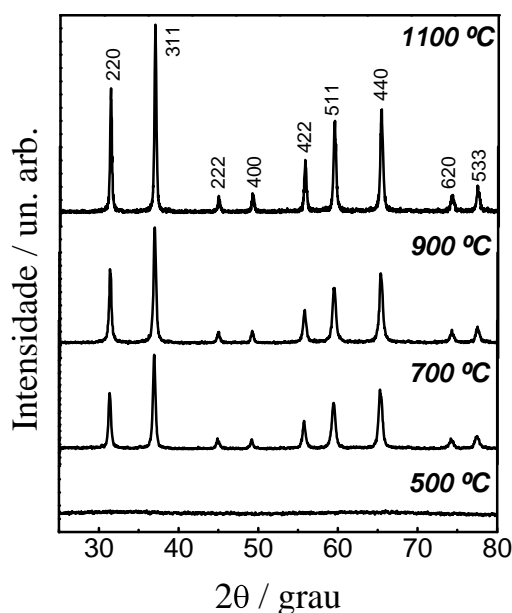


Figura 11. Difractogramas de raios X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.

Pelos difratogramas observa-se que o tratamento da resina a 500 °C não promove uma cristalização da fase ZnAl_2O_4 assim como observado através da análise térmica. A própria coloração marrom do pó indica a decomposição incompleta do precursor. Com o tratamento da resina a 700 °C, o pó obtido possui uma coloração branca e os picos de difração referentes à fase ZnAl_2O_4 (JCPDS 5-0669) ficam evidentes. É importante ressaltar que não são observados sinais referentes às fases de ZnO ou Al_2O_3 , o que justifica a obtenção do material com pureza de fase a partir de 700 °C. Tratamentos em temperaturas maiores resultam em picos mais intensos, o que é uma característica do aumento da cristalinidade do sistema. Além disso, o aumento da temperatura parece não alterar de forma significativa a largura a meia altura (FWHM) dos picos, o que pode ser uma evidência de que o tamanho das partículas do material não deve variar significativamente com a temperatura. O cálculo do tamanho de

microcristalito foi realizado pela equação de Scherrer (eq 7) e não foram observadas grandes diferenças entre os valores.

Na figura 12 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por sol-gel em diferentes temperaturas.

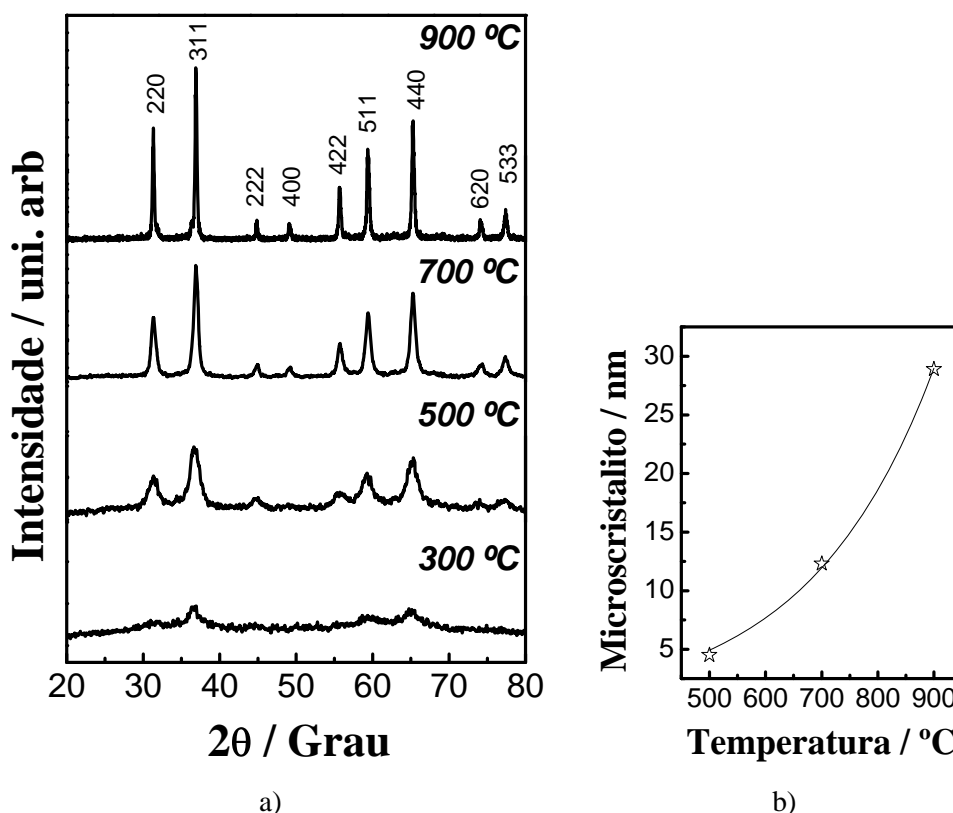


Figura 12. a) Difratogramas de raios X das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por sol-gel em diferentes temperaturas e b) dependência do tamanho de microcristalito com a temperatura.

É possível observar a formação de ZnAl_2O_4 cristalino a partir de 300 °C, o que corrobora com os dados de análise térmica e comprova a eficiência do método na obtenção de aluminato de zinco em baixas temperaturas.

Outra observação interessante está relacionada com a grande variação das FWHM com a temperatura, o que pode ser um indicativo de que o tamanho de partícula deve aumentar muito com a temperatura de tratamento térmico. A partir dos valores de FWHM foi calculado o tamanho médio de microcristalito utilizando-se o pico mais intenso referente ao plano 311 através da equação de Scherrer abaixo:

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{d \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

sendo λ o comprimento de onda da radiação X utilizada na difração, d a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo máximo da reflexão tomada.

É fácil de observar pelo gráfico b da figura 12 que os valores de tamanho de microcristalito possuem uma variação exponencial com a temperatura como prevista pela lei de Van't Hoff dependente da entalpia de cristalização (ΔH_c), segundo o qual, para cada aumento de 10° C na temperatura, a velocidade das reações químicas pode duplicar ou até triplicar resultando num crescimento quase que exponencial. MATHUR et al., 2001 obtiveram um comportamento parecido quando sintetizavam $ZnAl_2O_4$ através de precursores organometálicos.

Além de causar variações da FWHM, temperaturas maiores de tratamento promovem a formação de materiais mais cristalinos e não são observadas fases de ZnO ou Al_2O_3 . Outros métodos de síntese de aluminato de zinco relatados na literatura como reações de estado sólido e hidrotérmico [WEI et al., 2006 e IVAKIN et al., 2006] apresentam contaminações ZnO ou Al_2O_3 residuais. Tanto o método Pechini quanto o método sol-gel utilizados no trabalho são métodos em solução que facilitam a mistura em nível molecular e resultam em distribuições homogêneas de cátions na rede cristalina, evitando assim a formação de fases indesejadas.

Na tentativa da síntese do espinélio $ZnIn_2O_4$ foram observados alguns problemas relacionados à obtenção da fase. Os difratogramas de raios X das tentativas de síntese de $ZnIn_2O_4$ pelo método Pechini em 900 e 1100 °C estão na figura 13 juntamente com um teste utilizando igual proporção de Zn:In.

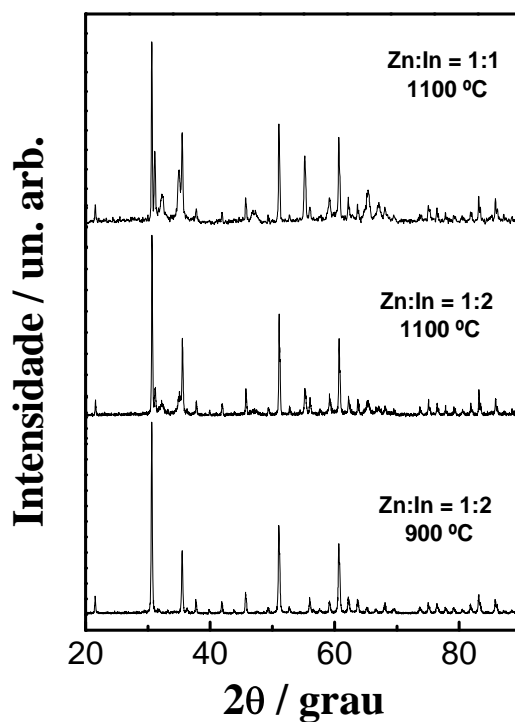


Figura 13. Difratogramas de raios X das amostras obtidas nas tentativas de síntese de ZnIn_2O_4 pelo método Pechini em 900 e 1100 °C e com igual proporção Zn:In.

Observa-se que, nas tentativas utilizando a proporção de Zn:In de 1:2 (estequiometria da provável fase espinélio ZnIn_2O_4), há uma variação no perfil dos difratogramas com a temperatura. A síntese em 900 °C deu origem às fases In_2O_3 e ZnO segregadas, enquanto que com o tratamento a 1100 °C, os sinais de ZnO não aparecem mais e picos novos são observados no difratograma referentes à fases homólogas de indatos de zinco com a estequiometria $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ onde $k = 2,4,5$ ou 7 . Para facilitar a análise, as posições dos picos está listada na tabela 5 e cada fase correspondente está representada por uma letra sobrescrita ao valor de 2θ .

Tabela 5. Posição dos picos de difração em 2θ e descrição das fases correspondentes às diferentes reflexões.

Proporção Zn:In de 1:2 e 900 °C			Proporção Zn:In de 1:2 e 1100 °C			Proporção Zn:In de 1:1 e 1100 °C		
21,51 ^a	56,00 ^a	77,78 ^a	21,51 ^a	52,73 ^a	68,00 ^a	21,51 ^a	51,04 ^a	67,10 ^e
30,60 ^a	56,61 ^b	79,16 ^a	30,60 ^a	55,25 ^c	69,50 ^a	30,60 ^a	52,73 ^a	68,00 ^a
31,80 ^b	57,56 ^a	80,51 ^a	31,16 ^c	56,00 ^a	73,66 ^a	31,16 ^c	55,25 ^c	69,50 ^a
35,50 ^a	59,17 ^a	81,82 ^a	32,30 ^e	57,56 ^a	75,04 ^a	32,30 ^e	56,00 ^a	73,66 ^a
36,26 ^b	60,69 ^a	83,16 ^a	34,98 ^d	59,17 ^a	76,37 ^a	34,98 ^d	57,56 ^a	75,04 ^a
37,70 ^a	62,15 ^a	85,84 ^a	35,50 ^a	60,69 ^a	77,78 ^a	35,50 ^a	58,73 ^e	76,37 ^a
39,84 ^a	63,70 ^a	88,50 ^a	37,70 ^a	62,15 ^a	79,16 ^a	37,70 ^a	59,17 ^a	77,78 ^a
41,85 ^a	65,14 ^a		39,84 ^a	63,70 ^a	80,51 ^a	39,84 ^a	60,69 ^a	79,16 ^a
43,80 ^a	66,60 ^a		41,85 ^a	63,90 ^c	81,82 ^a	41,85 ^a	62,15 ^a	80,51 ^a
45,68 ^a	68,00 ^a		43,80 ^a	65,14 ^a	83,16 ^a	43,80 ^a	63,70 ^a	81,82 ^a
47,55 ^b	69,50 ^a		45,68 ^a	65,40 ^e	85,84 ^a	45,68 ^a	64,45 ^e	83,16 ^a
49,28 ^a	73,66 ^a		47,00 ^d	66,60 ^a	88,50 ^a	46,90 ^f	65,00 ^d	85,84 ^a
51,04 ^a	75,04 ^a		49,28 ^a	66,70 ^e		47,26 ^d	65,14 ^a	87,95 ^e
52,73 ^a	76,37 ^a		51,04 ^a	67,10 ^e		49,28 ^a	66,60 ^a	88,50 ^a

^a Corresponde a fase In_2O_3 (JCPDS 6-416)

^b Corresponde a fase ZnO (JCPDS 36-1451)

^c Corresponde a fase $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (JCPDS 20-1442)

^d Corresponde a fase $\text{Zn}_4\text{In}_2\text{O}_7$ (JCPDS 20-1438)

^e Corresponde a fase $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ (JCPDS 20-1440)

^f Corresponde a fase $\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}$ (JCPDS 20-1441)

Fica evidente que a obtenção dos indatos de zinco ocorre em altas temperaturas, uma vez que ao tratar o sistema em 1100 °C não se observam sinais referentes a ZnO . Várias fases homólogas de $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+3}$ foram obtidas na amostra para a qual se utilizou proporção Zn:In igual a 1:2, mostrando que não há preferência de estequiometria quando se utiliza excesso de íons In^{3+} . Ao se utilizar mais Zn^{2+} os compostos de estequiometria $\text{Zn}_4\text{In}_2\text{O}_7$ e $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ são dominantes, dando origem a picos bastante intensos no difratograma.

MORIGA et al., 1998 apresentou estudos sobre o diagrama de fase da mistura dos óxidos ZnO e In_2O_3 . Neste trabalho os óxidos foram misturados sob diferentes proporções e tratados em diferentes temperaturas. A fase espinélio de ZnIn_2O_4 não foi obtida e de acordo

com os autores só deve cristalizar em temperaturas acima de 1750 °C. Porém outras composições foram obtidas com sucesso como $Zn_kIn_2O_{k+3}$ (com k variando de 3 a 15), sendo que estes compostos não pertencem ao sistema cúbico, mas sim ao sistema hexagonal. Os compostos com k ímpar cristalizam sob o grupo espacial $R\bar{3}m$, enquanto que os com k pares no grupo $p\bar{6}_3/mmc$. Estas estruturas são caracterizadas por pequenos valores para o eixo a (3,2 – 3,4 Å) e grandes valores em c (42,5 para $k = 3$). Baseados na microscopia eletrônica de alta resolução CANNARD; TILLEY, 1988 propuseram que nestas estruturas k camadas de ZnO estão separadas por camadas de $InO_{1,5}$.

Como o composto de interesse $ZnIn_2O_4$ não foi obtido com sucesso, uma das fases homólogas de indato de zinco foi escolhida para ser estudada. Optou-se então pela síntese de $Zn_5In_2O_8$ porque esta ter ocorrido com maior frequência nas tentativas de síntese, o que justificaria maior facilidade na sua obtenção.

A figura 14 que apresenta a amostra obtida a 1100 °C mostra picos que concordam com a ficha JCPDS 201440, referente à fase indato de zinco $Zn_5In_2O_8$.

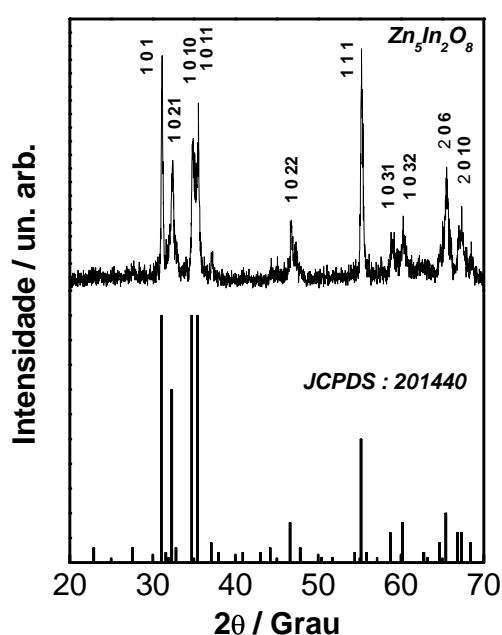


Figura 14. Difratoograma de raios X da amostra de $Zn_5In_2O_8$ obtida pelo método Pechini a 1100 °C e do padrão, JCPDS 201440.

Os planos estão indicados na figura e observa-se também um pequeno aumento de intensidade do sinal referente ao plano [111] indicando um provável crescimento preferencial

nesta direção. Adicionalmente não são observados picos referentes a outras fases residuais como ZnO ou In_2O_3 , o que comprova a obtenção do referido composto com pureza de fase.

5.1.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

As fotomicrografias das amostras de aluminato de zinco obtidas pelo método Pechini (contendo os respectivos padrões de difração de elétrons) em diferentes temperaturas estão dispostas na figura 15.

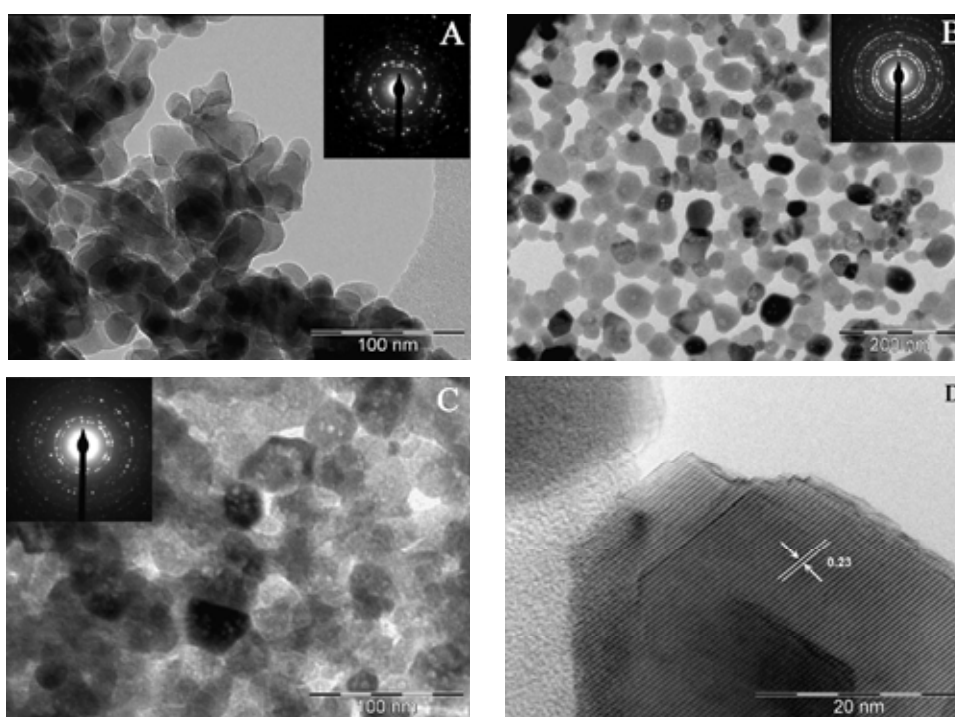


Figura 15. Fotomicrografias das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por Pechini em a) 700, b) 900, c) 1100 °C e d) alta resolução sobre partícula da amostra tratada em 900 °C.

Primeiramente pode-se observar a alta cristalinidade de todas as amostras, evidenciada pelas raias de difração que também relaciona o caráter policristalino dos materiais obtidos. Além disso, qualitativamente falando, observa-se um pequeno crescimento das partículas com a temperatura.

Um fator bastante interessante e peculiar está relacionado com a variação da conformação das partículas com a temperatura. A amostra tratada a 700 °C (A) é composta por grãos não uniformes que apresentam tamanhos de cerca de 30 nm parecendo um pouco aglomerados. Na fotomicrografia da amostra obtida em 1100 °C (B) é possível observar o

processo de sinterização entre as partículas, de modo que parece difícil distinguir os contornos dos grãos. Já a amostra obtida em 900 °C (C) apresenta um comportamento intermediário, no qual as partículas com diâmetro em torno de 50 nm parecem estar em estágio inicial de condensação, que antecede a sinterização.

Na figura 15d é apresentada uma análise de alta resolução, na qual é possível identificar distâncias interplanares de 0,23 nm que correspondem ao plano 311 [ZAWADZKI et al., 2001].

As partículas obtidas via método sol-gel apresentaram um comportamento diferente daquelas obtidas por Pechini, tanto no diâmetro como na variação do tamanho com a temperatura. As fotomicrografias das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por sol-gel em diferentes temperaturas estão apresentadas na figura 16.

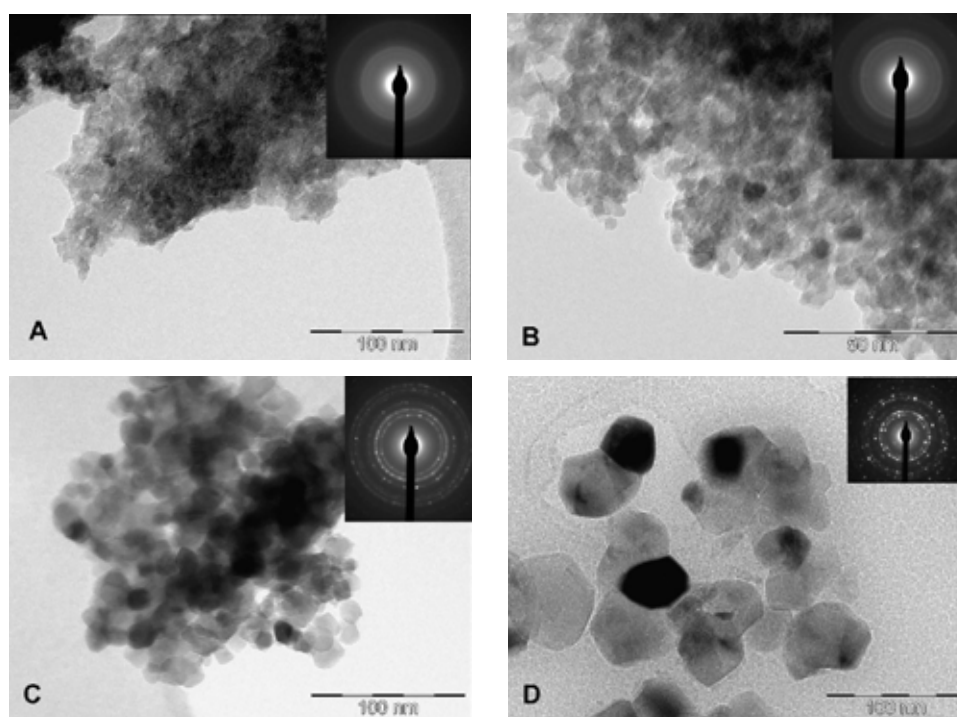


Figura 16. Fotomicrografias das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por sol-gel em a) 300, b) 500, c) 700 e d) 900 °C.

Pode-se observar que as partículas obtidas são bastante menores do que aquelas sintetizadas por Pechini. Além disso, observa-se o aumento pronunciado do tamanho médio das partículas com a temperatura de tratamento térmico, o que corrobora com as especulações apresentadas na análise dos difratogramas de raios X. A amostra obtida em 500 °C apresenta partículas com diâmetro de cerca de 5 nm, enquanto que tratamentos em 700 °C dá origem a

partículas com tamanho de cerca de 20 nm. Já com tratamentos em altas temperaturas (900 °C), os grãos aumentam muito de tamanho e parecem mais heterogêneos.

Pode ser notado também, pelos padrões de difração de elétrons, que mesmo o material obtido em 300 °C apresenta cristalinidade, e que a largura ou o preenchimento das raiais de difração indicam o aumento da cristalinidade com a temperatura.

No geral o tamanho das partículas obtidas pelo método sol-gel indica materiais com altos valores de área superficial, resultado este que, aliado à transparência do aluminato de zinco na região visível do espectro eletromagnético caracteriza estes compostos como aplicáveis em fotocatalise [ZOU et al., 2006].

5.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem se mostrado bastante sensível e importante na determinação do sítio de ocupação do íon Al^{3+} , uma vez que as bandas de deformação e estiramento ocorrem em diferentes posições se o íon estiver tetra ou hexacoordenado.

Em óxidos, o cation Al^{3+} pode estar coordenado de diversas maneiras. Se o alumínio estiver hexacoordenado (AlO_6), os modos de estiramento e deformação da ligação Al-O devem ocorrer entre $500-700\text{ cm}^{-1}$ e $330-450\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Entretanto se o cátion for tetracoordenado, as bandas de estiramento são esperadas na região de 700 a 850 cm^{-1} e os modos de deformação entre 250 e 320 cm^{-1} [MAZZA et al., 1992 e McMiLLAN et al., 1982].

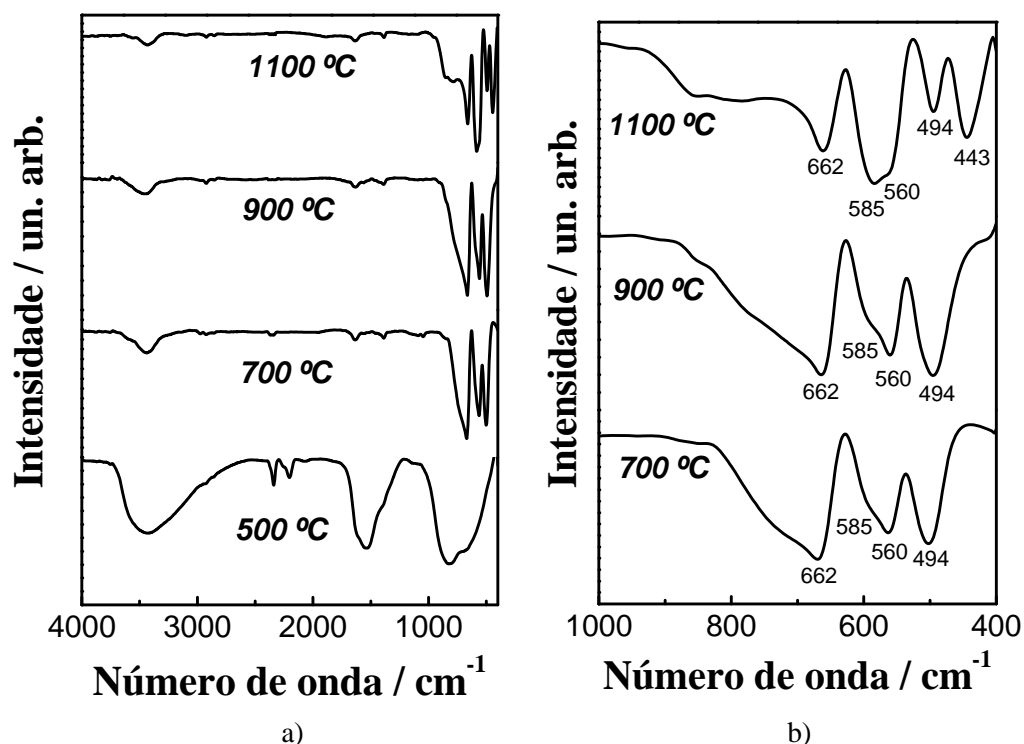


Figura 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas. a) 400 a 4000 cm^{-1} e b) região que compreende sinais das ligações Al-O.

Os espectros vibracionais das amostras obtidas por Pechini em diferentes temperaturas são apresentados na figura 17. As amostras tratadas em 700, 900 e 1100 °C mostram essencialmente uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} e uma banda fina em 1640 cm^{-1} (figura 17a), ambas relacionadas com os modos de estiramento $\nu(\text{OH})$ e deformação $\delta(\text{OHO})$, que podem ser de moléculas de água provavelmente adsorvidas na superfície dos materiais. Já a amostra tratada em 500 °C e caracterizada como não cristalina apresenta uma banda larga em torno de 1540 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ ou ν_4' devido à presença de matéria orgânica não decomposta.

A região entre 1000 e 400 cm^{-1} , a qual compreende os sinais das ligações Al-O, foi ampliada e está disposta na figura 17b.

Em comum a todas as amostras são observadas bandas em 662, 560 e 494 cm^{-1} . Tanto a banda em 662 cm^{-1} como a banda em 560 cm^{-1} estão relacionadas com modos de estiramento da ligação Al-O em poliedros onde o íon Al^{3+} se apresenta hexacoordenado (AlO_6). A banda em 494 cm^{-1} está associada à deformação angular de AlO_6 .

Um ombro na região de 750 cm^{-1} relacionado à Al^{3+} em coordenação tetraédrica aparece apenas nas amostras tratadas em 700 e 900 °C, o que sugere um pequeno grau de inversão na

estrutura espinélio. Por outro lado a amostra obtida em 1100 °C não apresenta qualquer sinal de AlO_4 , sendo este um indicativo da formação da fase espinélio normal.

Uma característica interessante a ser notada no espectro da amostra obtida em 1100 °C está relacionado com o aparecimento de duas novas bandas em 585 e 443 cm^{-1} . De acordo com a literatura, este comportamento está relacionado com a formação de sítios AlO_6 de alta simetria, da mesma forma que ocorre na transformação de fase γ para α -alumina [MO et al., 1993]. Há duas modos de interpretar estes resultados: 1) ou dois diferentes sítios AlO_6 estão presentes no ZnAl_2O_4 (sendo um deles mais simétrico que é favorecido em altas temperaturas); 2) ou altas temperaturas de tratamento promovem o aumento da simetria do único sítio do cátion Al^{3+} .

Os espectros vibracionais das amostras obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas são apresentados na figura 18 abaixo.

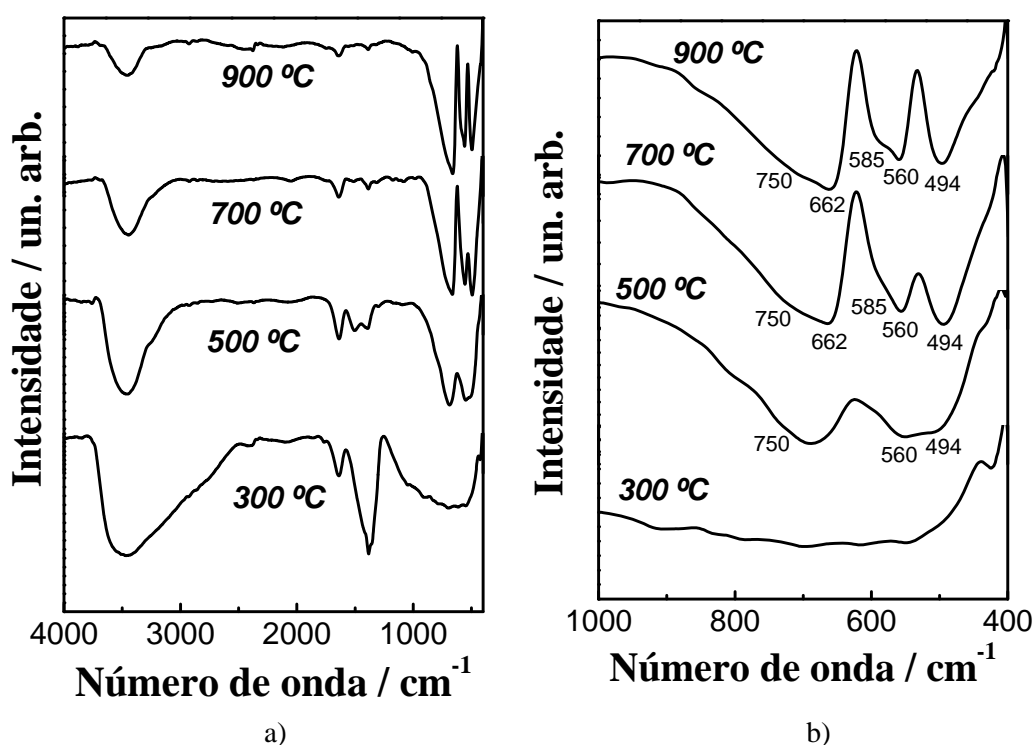


Figura 18. Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas. a) entre 400 a 4000 cm^{-1} e b) região que compreende sinais das ligações Al-O.

Nos espectros (figura 18a) de todas as amostras são observados sinais de água provavelmente adsorvida (bandas em 3500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1}). A amostra tratada em 300 °C apresenta uma banda larga em torno de 1400 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_2)$

ou ν_1' , a qual deve ser referente à presença de matéria orgânica não eliminada. A região entre 1000 e 400 cm^{-1} foi ampliada e está disposta na figura 18b.

Em comum a todas as amostras são observadas bandas em 662, 560 e 494 cm^{-1} relacionadas com modos vibracionais de Al^{3+} hexacoordenado.

O ombro na região de 750 cm^{-1} relacionado à Al^{3+} em coordenação tetraédrica aparece com grande intensidade nas amostras obtidas em baixas temperaturas, sugerindo que ZnAl_2O_4 sintetizado por sol-gel tem um grau de inversão considerável. Este grau de inversão da estrutura espinélio parece diminuir com a temperatura, uma vez que a banda em questão perde intensidade com o aumento de temperatura de tratamento.

Além disso, a banda em 585 cm^{-1} , relacionada à sítios AlO_6 de alta simetria, aparece inicialmente como um ombro na amostra obtida em 500 °C e ganha intensidade com o aumento da temperatura. Mais uma vez este é um indicativo da presença de dois sítios AlO_6 ou do aumento de simetria promovido pela temperatura.

5.1.5. Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN)

A análise por ressonância nuclear de ^{27}Al é uma ferramenta bastante importante na determinação da vizinhança do íon Al^{3+} , apesar da complicação na obtenção do sinal em sólidos devido ao desdobramento quadrupolar [McMiLLAN et al., 1982].

Felizmente o deslocamento químico do alumínio pode ser facilmente distinguido entre os diferentes números de coordenação apresentados. Como o equipamento é calibrado com soluções salinas, geralmente os sinais de Al^{3+} hexacoordenado devem aparecer em cerca de 0 ppm, enquanto que no caso de tetracoordenação espera-se sinais de 60-70 ppm.

Os espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas estão dispostos na figura 19 abaixo.

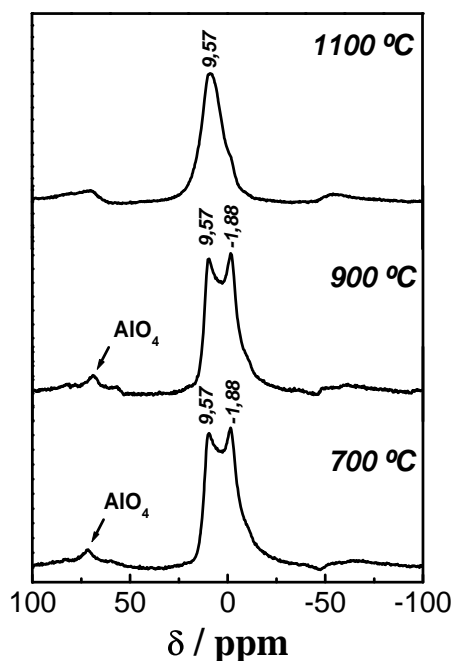


Figura 19. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.

Os sinais em torno de 0 ppm observados em todas as amostras são característicos de Al^{3+} hexacoordenado. As bandas que aparecem em igual posição de ambos os lados do espectro são as bandas laterais. Nas amostras obtidas em 700 e 900 °C pode ser observado uma pequena banda na região de 70 ppm sobreposta à banda lateral que está relacionada à presença de cátions Al^{3+} tetracoordenados, confirmando a ocorrência de um pequeno grau de inversão da estrutura espinélio como evidenciado pelas medidas de FTIR. Estes sinais de AlO_4 não aparecem no espectro da amostra obtida em 1100 °C caracterizando-a como espinélio normal.

Sabendo que ^{27}Al é um núcleo quadrupolar, é esperado que o formato da banda seja influenciado por interações núcleo-quadrupolo de primeira e segunda ordem, sendo que a presença de dois picos (dubleto) provém da interação de segunda ordem e é característico de sistemas com alta cristalinidade [ZOU et al., 2006].

É importante notar nos espectros que a forma da banda relacionada ao sinal de AlO_6 em 0 ppm se modifica com a temperatura, sendo observada a modificação de forma mais evidente no espectro da amostra tratada em 1100 °C, indicando uma mudança da vizinhança ao redor do íon Al^{3+} . Outro fator interessante é que no caso da amostra em questão a banda não ocorre como um dubleto, evidenciando um menor efeito do desdobramento quadrupolar, o que está relacionado com um aumento da simetria ao redor do alumínio. Este resultado também está de

acordo com as observações feitas através das medidas de FTIR que indicam a presença de sítios de alta simetria na amostra obtida em 1100 °C.

Novamente fica difícil saber se existem dois sítios diferentes de alumínio hexacoordenado, ou se acontece um aumento da simetria ao redor do Al^{3+} com a temperatura. Alguns autores reportam na literatura estudos de RMN de ^{27}Al em MgAl_2O_4 , relatando a ocorrência de dois sítios AlO_6 com diferentes simetrias e que a proporção entre ambos deve variar com a temperatura [MIMANI et al., 2001] ou com o tempo [KASHII et al., 1999] de tratamento térmico. Um dos sítios deve apresentar uma simetria bastante alta (Ex: Oh, D_{3d} e etc...) enquanto o outro é de baixa simetria.

Os espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas estão apresentados na figura 20 abaixo.

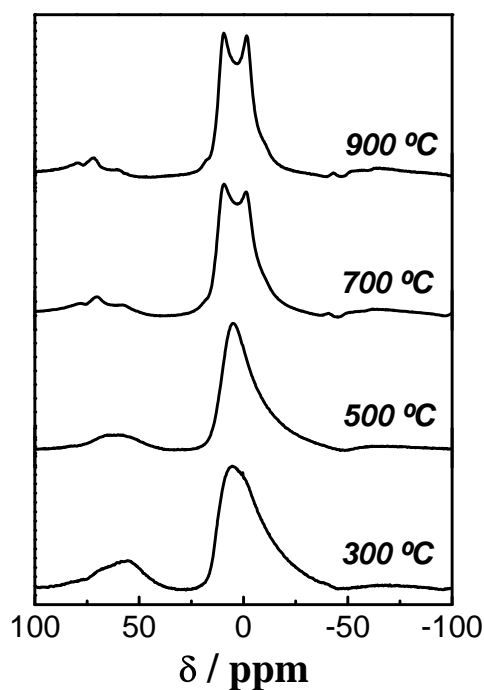


Figura 20. Espectros de RMN de ^{27}Al das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas.

Como observado durante a análise por FTIR, a análise por RMN mostra que as amostras obtidas via método sol-gel apresentam maior grau de inversão da estrutura espinélio do que aquelas obtidas por Pechini. Tal fato pode ser observado através das bandas referentes a sítios tetracoordenados de alumínio na região de 70 ppm. Além disso, é fácil de notar que a

intensidade desta banda diminui com a temperatura de tratamento térmico, porém não deixa de existir até 900 °C.

Em relação à banda em torno de 0 ppm relacionada ao alumínio hexacoordenado, a amostra obtida em 300 °C apresenta um sinal alargado característico de sítios desordenados, nos quais o efeito do desdobramento quadrupolar é grande. Tratamentos a partir de 700 °C revelam sinais em forma de dubleto, que estão relacionados com a alta cristalinidade do sistema [ZOU et al., 2006].

Infelizmente, ZnAl_2O_4 não foi sintetizado por sol-gel em 1100 °C, porém é de se esperar que este composto seria constituído de sítios altamente simétricos de Al^{3+} hexacoordenado da mesma forma como a amostra obtida em 1100 °C por Pechini, o que estaria de acordo com as medidas de FTIR.

A variação simétrica ao redor do Al^{3+} em aluminato de zinco têm sido comparado à transformação de fase γ para α -alumina desde a análise por FTIR, e MO et al., 1993, deixam claro que a transformação de fase na alumina ocorre sempre por volta de 1000 °C independente do método de síntese empregado.

Os resultados obtidos até aqui para ambos os métodos mostraram que a desordem catiônica no ZnAl_2O_4 depende fortemente da temperatura, tanto evidenciando a formação de sítios AlO_4 em condições brandas de síntese como de sítios altamente simétricos de AlO_6 em altas temperaturas.

5.1.6. Espectroscopia de fotoluminescência

Poucos trabalhos tratam da luminescência da matriz de aluminato de zinco e sua dependência com as condições de síntese. Alguns trabalhos foram publicados neste contexto apenas levando em conta o material ZnGa_2O_4 (galato de zinco) que é isoestrutural ao ZnAl_2O_4 . Espera-se um comportamento similar das propriedades ópticas entre os compostos e as propriedades espectroscópicas referentes à fase de ZnGa_2O_4 serão utilizados como base para a análise dos espectros de emissão e de excitação de ZnAl_2O_4 obtidos por Pechini e pelo método sol-gel.

Em relação às propriedades luminescentes, ZnGa_2O_4 possui emissão azul característica na região 430 nm sob excitação em 250 nm, emissão esta relacionada a processos de transferência de carga entre orbitais moleculares formados por orbitais do Ga^{3+} e O^{2-} , e portanto também definida como transições entre banda de condução e banda de valência (BC \rightarrow BV).] É sabido da literatura [KIM et al., 2003] que o máximo de emissão deste material é

dependente das condições atmosféricas de síntese. Após tratamento em atmosfera redutora, galato de zinco apresenta, sob excitação em 245 nm, a banda de emissão deslocada para 360 nm juntamente com outra emissão na região do vermelho (680 nm), sendo esta última relacionada com emissão provinda de vacâncias de oxigênio monocarregadas (V_o^*). Sob tratamento em atmosfera oxidante, os máximos de emissão e de excitação retornam as condições originais 430 e 250 nm respectivamente. Este tipo de comportamento foi relacionado às mudanças estruturais ocorridas no poliedro de gálio após a formação das vacâncias de oxigênio. As vacâncias de oxigênio monocarregadas distorcem a simetria octaédrica ao redor do metal e enfraquecem as interações entre este e os íons óxido (O^{2-}) devido à deslocalização da nuvem eletrônica ao redor do íon central. Isto acarreta no aumento da ionicidade do sistema e explica o deslocamento do máximo de emissão.

Esta variação das propriedades luminescentes com as condições de síntese infere a possibilidade de sintonização do máximo de emissão do material em função da formação de estados V_o^* .

A matriz de aluminato de zinco apresentou um comportamento parecido. Os espectros de excitação e de emissão das amostras obtidas por Pechini estão dispostos na figura 21, a e b respectivamente.

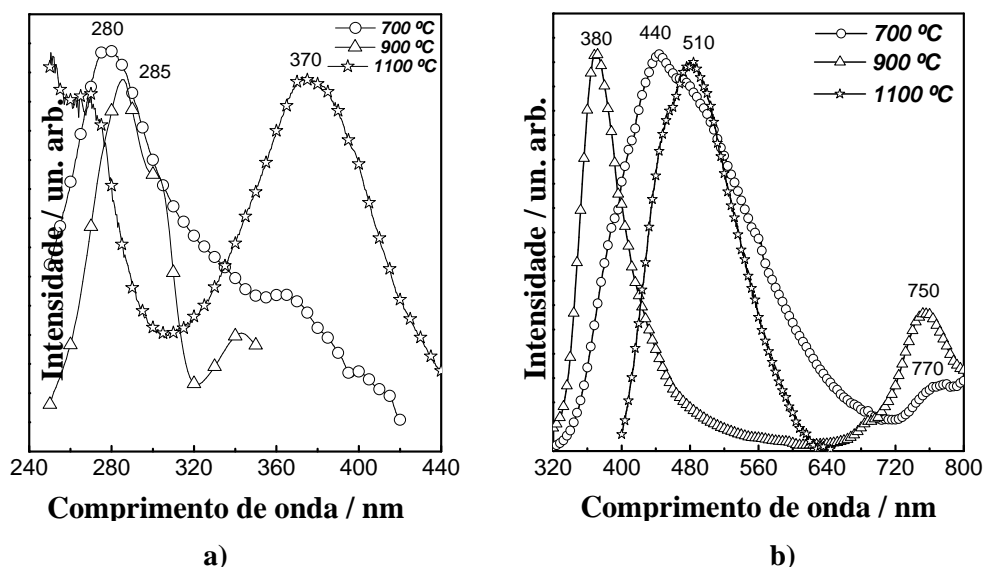


Figura 21. Espectros de excitação (a) e de emissão (b) das amostras de $ZnAl_2O_4$ obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos fixando os comprimentos de onda nos máximos das bandas correspondentes.

Pode-se observar que os máximos de emissão e de excitação das amostras variam com a temperatura de síntese. O material obtido em 1100 °C apresenta os máximos de emissão e de excitação em 510 e 370 nm respectivamente. A amostra obtida sob 700 °C apresenta bandas de emissão em 440 e 770 nm sob excitação em 280 nm, enquanto que a amostra tratada sob 900 °C apresenta luminescência em 380 e 750 nm sob excitação em 285 nm.

As bandas de emissão na região vermelha estão relacionadas à níveis criados na banda proibida oriundos da formação de vacâncias monocarregadas de oxigênio. A ocorrência destes defeitos já era esperada devido à característica redutora da atmosfera de decomposição da resina do Pechini.

Baseando-se nas características mencionadas anteriormente para ZnGa_2O_4 e os resultados espectrais obtidos no presente trabalho com ZnAl_2O_4 , foi construído um diagrama qualitativo de bandas para explicar as variações observadas. Este é apresentado na figura 22 a seguir.

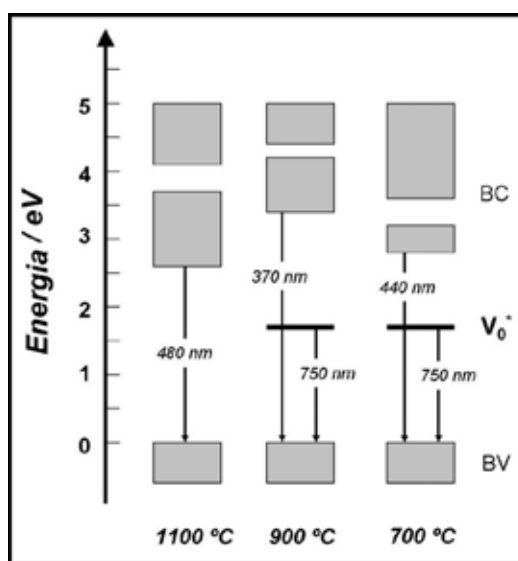


Figura 22. Diagrama esquemático de bandas para explicação das propriedades luminescentes das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método Pechini em diferentes temperaturas.

Para todos os casos, as bandas de emissão localizadas em energia maior (480, 370 e 440 nm) estão relacionadas à processos de transferência de carga $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$. A formação de vacâncias de oxigênio monocarregadas gera níveis V_o^* posicionados na banda proibida, os quais possuem a largura dependente da concentração dos defeitos e, por conseguinte tem efeito na largura e na intensidade da banda de emissão. A formação de tais defeitos diminui a densidade eletrônica na banda de valência, favorecendo o aumento do *bandgap* e assim produzindo bandas deslocadas para energias maiores.

Além disso, ao se criar uma vacância de oxigênio monocarregada, uma ligação química Al-O é trocada por uma interação entre o íon Al^{3+} e uma carga negativa. Este fenômeno tem efeito sobre o aumento do caráter iônico do material, o que causa uma elevação energética nos níveis provindos do metal contribuindo ainda mais para o aumento do *bandgap* e o conseqüente deslocamento da banda de emissão para energias maiores.

Estes resultados comprovam que é possível sintonizar o máximo da banda de emissão do ZnAl_2O_4 da mesma forma que apresentado na literatura para ZnGa_2O_4 [KIM et al., 2003].

No caso dos materiais obtidos via sol-gel, não há a possibilidade de ocorrência de vacâncias de oxigênio na mesma quantidade observada nas amostras obtidas por Pechini pela ausência da atmosfera redutora, porém outro comportamento interessante pode ser identificado. Os espectros de emissão e de excitação das amostras obtidas via sol-gel e obtidas sob diferentes temperaturas estão apresentados na figura 23.

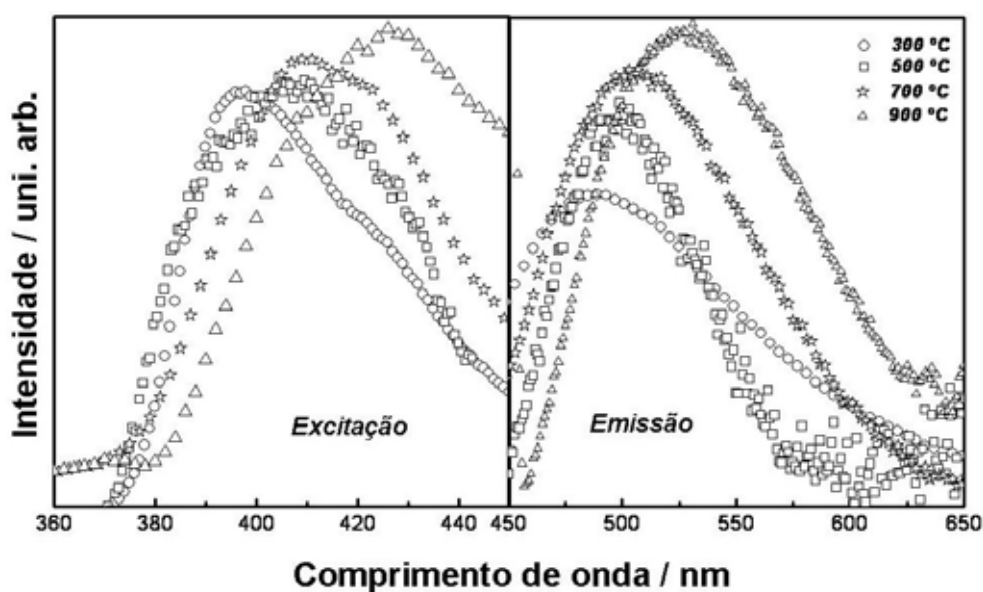


Figura 23. Espectros de excitação e de emissão das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas pelo método sol-gel em diferentes temperaturas. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos fixando os comprimentos de onda nos máximos das bandas correspondentes.

É possível observar que as amostras de aluminato de zinco obtidas pelo método sol-gel também apresentam os máximos das bandas de emissão e de excitação dependentes da temperatura de tratamento térmico. A amostra obtida em 300 °C possui o máximo de emissão em 488 nm e de excitação em 395 nm. A amostra obtida em 500 °C apresenta emissão com máximo em 499 nm sob uma excitação em 405 nm. Já a amostra obtida em 700 °C emite com

máximo em 504 nm sob excitação em 409 nm e a amostra tratada em 900 °C apresenta os máximos de emissão e excitação em 525 e 426 nm respectivamente.

È importante notar que a variação entre os comprimentos de onda de excitação e emissão segue uma relação linear entre si, como mostrado na figura 24.

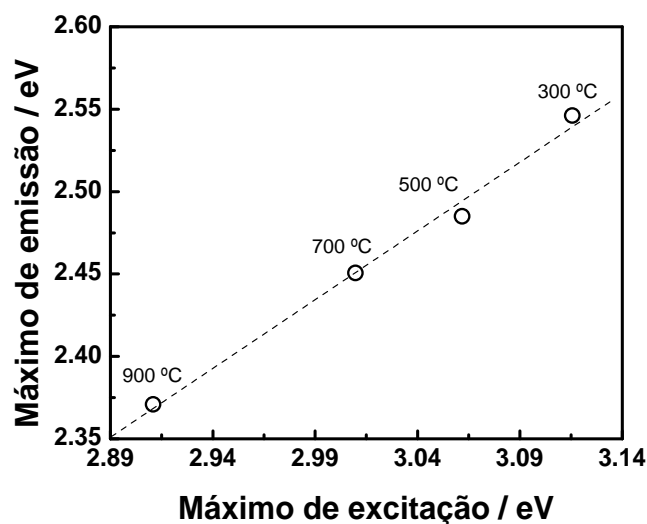


Figura 24. Correlação entre os máximos de emissão e de excitação das amostras de aluminato de zinco obtidas via sol-gel sob diferentes temperaturas.

Neste caso o deslocamento não deve estar associado à criação de vacâncias de oxigênio, mas sim a efeitos de confinamento quântico.

Como observado pela técnica de MET, as partículas obtidas via sol-gel variam muito de tamanho, sendo que as menores estão por volta de 5 nm. A medida que o tamanho médio de partícula diminui a densidade de estados eletrônicos das bandas de valência e condução também diminui. A medida que o tamanho do cristalito diminui, este se aproxima do raio de Bohr do no bulk e desta forma o efeito de confinamento quântico é esperado por ocorrer causando o aumento do *bandgap* do cristal (KIM et al., 2004 e BRUS , 1986). Assim quanto menor forem as partículas do material, maior será o *bandgap* e, portanto o processo relacionado à emissão de luz ocorrerá em energia maior. Isto explica o deslocamento observado nos espectros de emissão e de excitação.

De acordo com VAN DJIKEN et al., 2000, o fato de os máximos de excitação seguirem o mesmo padrão dos máximos de emissão suporta este tipo de fenômeno. Um comportamento similar foi obtido pelos mesmos autores com as bandas de emissão de suspensões de partículas de ZnO.

FLOR et al., 2004 observaram no mesmo sistema (ZnO) deslocamentos nos máximos de absorção e emissão dependentes do tamanho de partícula e atribuíram este fenômeno à

aproximação do tamanho das partículas ao valor do raio de Bohr do éxciton para ZnO ($r \sim 29$ nm)

Apesar de os mecanismos de emissão em ZnO não estarem bem esclarecidos e serem diferentes de ZnAl_2O_4 , as propriedades luminescentes apresentam uma dependência com o tamanho de partícula muito parecida com o caso em questão.

5.2. ZnAl_2O_4 e $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+}

5.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X dá informações a respeito da estrutura de materiais e é de grande importância neste trabalho na confirmação das fases cristalinas obtidas, observação de outras fases em relação ao produto de interesse bem como o estudo dos materiais dopados com terras raras.

Os resultados a seguir são de amostras de aluminato de zinco obtidas via Pechini a 900 °C. A proporção de íons de terras raras foi variada de 1 a 10% em mol de Al^{3+} . Os difratogramas de raios X das amostras de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} sob diferentes proporções estão dispostos na figura 25 abaixo.

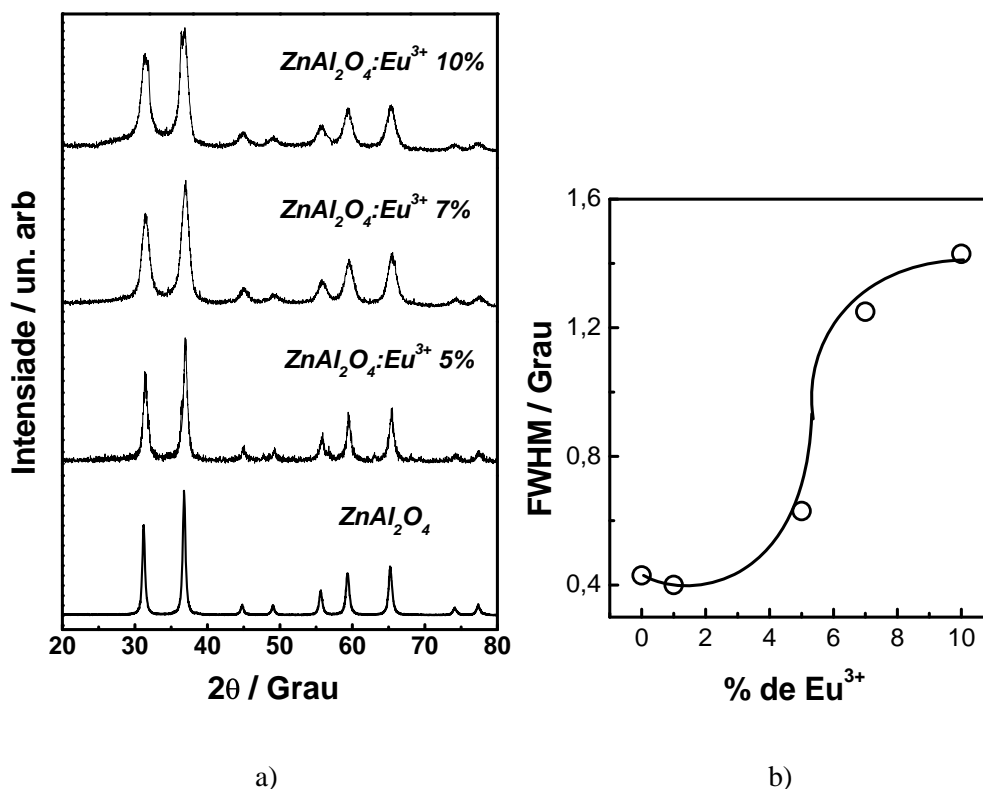


Figura 25. a) Difratogramas de raios X das amostras de ZnAl₂O₄ contendo Eu³⁺ em diferentes proporções, obtidas pelo método dos Pechini a 900 °C e b) dependência de *FWHM* com a porcentagem de Eu³⁺.

Primeiramente na figura 25a observa-se que a inserção de európio em até 10 % em mol não produz sinais de novas fases, nem mesmo do respectivo óxido (Eu₂O₃). Este resultado pode ser um indicativo de que o íon Eu³⁺ pode estar inserido no retículo cristalino, caracterizando uma dopagem efetiva. Por outro lado a diminuição da relação sinal/ruído com o aumento da porcentagem de Eu³⁺ pode estar dificultando a observação do difratograma e, portanto mascarando outras possíveis fases.

Outra observação importante está relacionada forma do difratograma. Com o aumento da concentração de európio, os picos se tornam mais alargados e com intensidade e relação sinal/ruído baixas. As diminuições das intensidades juntamente com o aumento do ruído podem estar relacionadas com perda da cristalinidade ou com a diminuição do tamanho de partícula. A largura dos picos de difração tem relação inversa com o tamanho de partícula, evidenciando que com a inserção de Eu³⁺, o tamanho dos grãos do material deve diminuir bastante. Este comportamento indica que o íon Eu³⁺ pode estar se situando na superfície da partícula impedindo seu crescimento. Os valores de *FWHM* foram medidos e relacionados com a porcentagem de Eu³⁺.

A variação dos valores de largura a meia altura (FWHM) tende a aumentar de forma exponencial com até 7 % em mol de Eu^{3+} como evidenciado pela figura 25b, sendo que o grau de aumento se atenua em concentrações muito altas de dopante (~10%), formando um comportamento próximo a de uma curva de titulação. O efeito dos dopantes na superfície da partícula parece ter um limite, a partir do qual se observa um comportamento constante.

Observa-se, porém uma diminuição do FWHM na amostra de ZnAl_2O_4 contendo 1% de Eu^{3+} . Esta pode estar relacionada com um abaixamento da temperatura de formação da fase, o que resultaria numa melhor cristalização na temperatura indicada. Isto pode acontecer quando a porcentagem de dopantes é pequena e pode ser uma indicação de que a estrutura está diferente nesta condição caracterizando uma possibilidade de dopagem efetiva.

No caso dos indatos de zinco contendo Eu^{3+} como dopante em diferentes proporções, os difratogramas das amostras obtidas estão representados na figura 26.

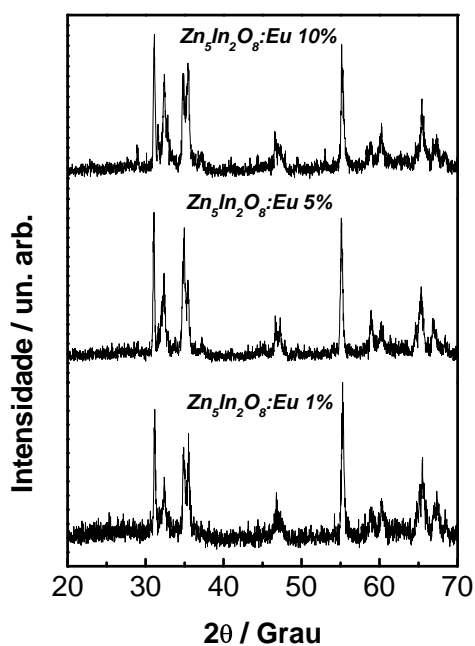


Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras de $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ contendo Eu^{3+} em diferentes proporções, obtidas pelo método Pechini a 1100 °C.

Com a inserção de Eu^{3+} praticamente não se observa grandes mudanças, nem mesmo o aparecimento de novos picos. Porém, a relação sinal ruído está um pouco baixa e dificulta a análise dos difratogramas. A região em torno de 35 graus referente ao sinal do plano [1021] parece aumentar de intensidade com a porcentagem de dopante. Para entender melhor este

efeito, uma amostra contendo 20% de európio foi sintetizada e teve esta região do difratograma comparada com as outras amostras. A figura 27 mostra os resultados.

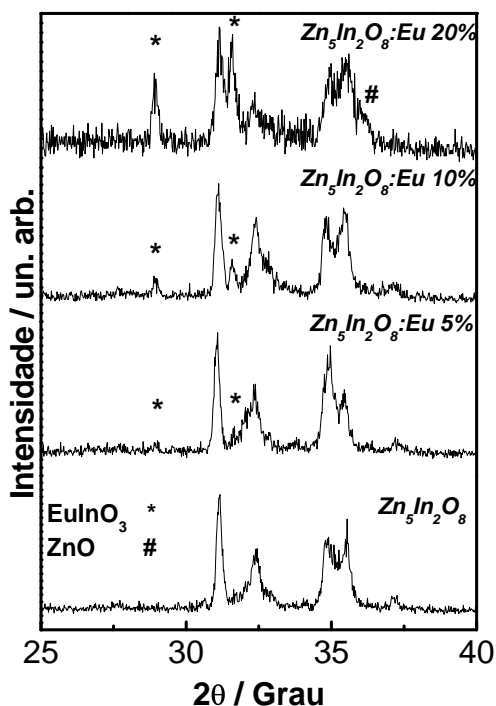


Figura 27. Região de baixos ângulos dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_5In_2O_8$ puro e contendo Eu^{3+} em diferentes proporções, obtidas pelo método Pechini a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se nas amostras contendo 5, 10 e 20% de Eu^{3+} o aparecimento de três novos picos nesta região do difratograma. O sinal em torno de 36 graus está relacionado com o plano [101] da fase de ZnO (zincita, JCPDS 36-1451). Já os sinais em 29 e 31 graus são devidos respectivamente aos planos [102] e [101] da peroviskita $EuInO_3$ (JCPDS 14-148). Isto indica que na presença de grandes quantidades de dopante há a segregação de fases, provavelmente mostrando que o limite de solubilidade dos íons de terras raras nesta matriz de indato de zinco está abaixo de 5 % em mol. Os difratogramas das amostras contendo 1 e 3% de európio possuem perfil representado pela amostra sem dopantes.

5.2.2. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

Como observado na técnica de DRX, a dopagem de aluminato de zinco com terras raras parece ter efeito direto no tamanho de partícula do material. As fotomicrografias das amostras de ZnAl_2O_4 contendo diferentes porcentagens de Eu^{3+} estão na figura 28.

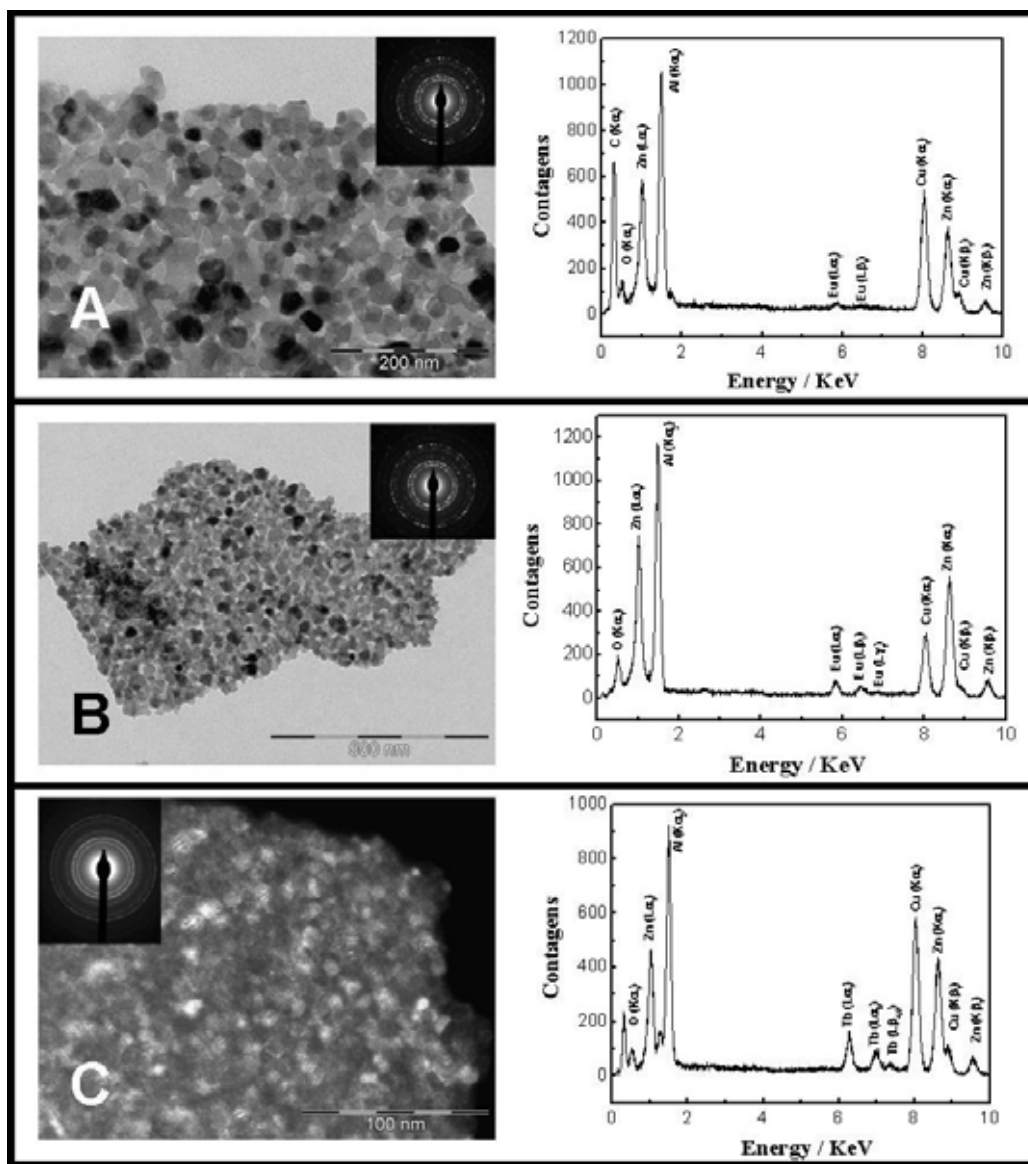


Figura 28. Fotomicrografias e EDX das amostras de ZnAl_2O_4 contendo a) 1% de Eu^{3+} , b) 5% de Eu^{3+} e c) 10% de Tb^{3+} , sendo todas obtidas pelo método Pechini a 900 °C.

A morfologia das partículas que compõe os materiais influencia diretamente na interação destes com a radiação incidida e, portanto está diretamente relacionado com os

processos luminescentes envolvidos neste trabalho. Tanto o efeito do método de síntese, temperatura de obtenção como da dopagem podem ser estudados.

Primeiramente pode-se observar pelas raias de difração de elétrons que os materiais são bastante cristalinos, evidenciando que o efeito da perda de intensidade dos difratogramas de raios X com a inserção de íons de terras raras é, neste caso, dependente da variação no tamanho de partícula do material. Observa-se que ao aumentar a proporção de dopante as partículas diminuem de tamanho e tendem a se aglomerar cada vez mais. Qualitativamente, sob 1% de Eu^{3+} as partículas apresentam diâmetro por volta de 35 nm, com 5% de Eu^{3+} o tamanho diminui para aproximadamente 15 nm, enquanto que sob 10% de Tb^{3+} as partículas se aglomeram bastante e possuem um tamanho por volta de 10 nm. Novamente fica evidente o efeito dos dopantes na superfície das partículas, evitando o crescimento dos grãos e favorecendo sua aglomeração.

Os espectros de EDX foram realizados em diferentes regiões para detectar a presença de diferentes fases nos materiais. Independente da região escolhida para a realização da análise o perfil dos espectros foram sempre os mesmos, sendo que os gráficos apresentados são representativos. Em todos os espectros são observados sinais referentes aos metais Zn^{2+} , Al^{3+} e TR^{3+} na mesma partícula. No caso da amostra contendo apenas 1% de európio, os sinais deste íon se apresentam muito pouco intensos devido ao limite de detecção da técnica estar em torno de 1%. A presença de sinais de cobre é justificada pela grade metálica usada como porta-amostra assim como os sinais de carbono referentes às moléculas de CO_2 adsorvidos na superfície das partículas ou também devido à rede polimérica usada para suportar a amostra.

5.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência

Devido às propriedades únicas e a característica de sonda espectroscópica, o estudo do íon Eu^{3+} terá um aprofundamento maior do que Tb^{3+} . Como tanto os materiais obtidos via sol-gel como aqueles via Pechini apresentam o mesmo comportamento espectroscópico nas condições de medida utilizadas, as amostras analisadas são representativas para ambos os métodos.

É importante deixar claro que as condições de análise utilizadas na caracterização por luminescência podem não revelar de forma bem clara o comportamento do sistema em questão. Talvez medidas em temperaturas bastante baixas (~4K) ou a utilização de excitação via LASER de corante poderiam acrescentar bastante ao trabalho.

Primeiramente foram analisados os aluminatos de zinco contendo pequenas quantidades de Eu^{3+} . Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 0,1% obtido via Pechini em diferentes temperaturas estão dispostos na figura 29.

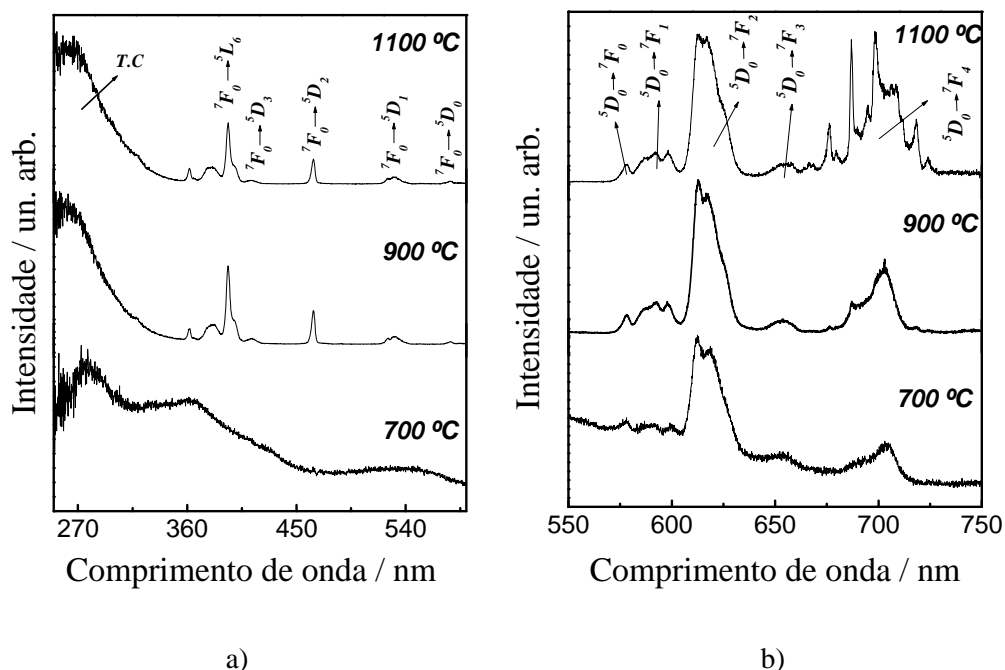


Figura 29. a) Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613$ nm) e b) de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 393,6$ nm) à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 0,1% obtido via Pechini em diferentes temperaturas

Nos espectros de excitação são observadas as transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} além de uma banda larga na região de 260 nm atribuída às transições permitidas de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. No caso da amostra obtida em 700 °C as bandas de excitação da matriz são mais evidentes do que as transições do Eu^{3+} pois o comprimento de onda fixado em 613 nm também corresponde ao final da banda larga de emissão $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$.

Os espectros de emissão do íon Eu^{3+} apresentam transições entre níveis ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ (sendo $j = 0, 1, 2, 3$ e 4) características na região vermelha do espectro eletromagnético. Estas transições intraconfiguracionais são bastante conhecidas na literatura por serem finas, porém no caso em questão elas possuem um alargamento provavelmente decorrente da desordem a curto alcance dos sítios ocupados pelo íon de terra rara.

Outra observação interessante está relacionada com a ocorrência de linhas finas bastante intensas e sobreposta à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ na amostra obtida a 1100 °C. Estas linhas são características da emissão tipo LASER do rubi, referentes a íons Cr^{3+} localizados em sítios octaédricos na matriz de Al_2O_3 . Isto indica uma possível contaminação do material com Cr^{3+} .

Essa contaminação provavelmente adveio do sal de alumínio de origem RIEDEL-DE-HADEN, 98,5%. Foram testados sais de alumínio da MERCK e também apresentavam o mesmo problema com a contaminação por Crômio. Além disso, a observação desta transição apenas na amostra tratada em 1100 °C comprova as especulações sobre a variação da simetria do íon Al^{3+} com a temperatura na técnica de RMN de ^{27}Al . A amostra obtida em 1100 °C foi caracterizada como tendo sítios AlO_6 altamente simétricos e só nesta condição, esta emissão do íon crômio pode ser observada.

Através da seleção dos comprimentos de onda de excitação e emissão (em 500 nm o íon Eu^{3+} não é significativamente excitado e em 678 sua emissão é de baixa intensidade) foi possível separar as transições do íon Cr^{3+} das do Eu^{3+} . Os espectros de excitação e emissão do Cr^{3+} estão dispostos na figura 30 abaixo.

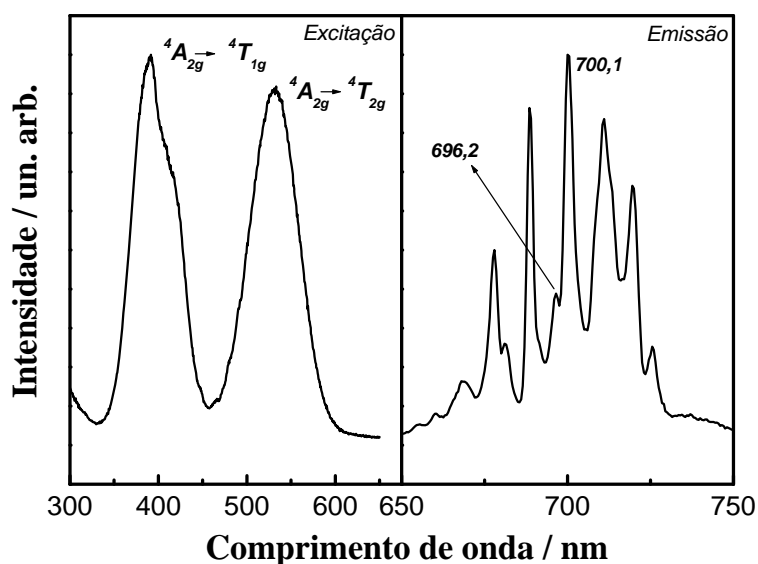


Figura 30. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 678$ nm) e de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm) à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 0,1% obtido em 1100 °C contendo Cr^{3+} como impureza.

O espectro de emissão de Cr^{3+} apresenta uma série de dubletos originados de efeitos de acoplamento spin-orbita das transições proibidas por spin derivadas do estado excitado $^2\text{E}_g(\text{G})$ para o estado fundamental $^4\text{A}_{2g}$. O dubleto mais intenso ocorre em 696,2 e 700,1 nm. Este tipo de emissão em dubleto é observada no rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) e as linhas finas são conhecidas como linhas R [BURNS et al, 1993].

Outra observação interessante está relacionada à diferença de energia constante ($\sim 220 \text{ cm}^{-1}$) entre os dubletos. Isto é devido a fenômenos de acoplamento eletrônico-vibracional entre os níveis de energia do Cr^{3+} e os níveis de vibração da rede (fônons).

Como apresentado na seção experimental a pureza do reagente não era tão alta (98,5 %) e, além disso, outros autores apresentaram o mesmo problema ao sintetizarem óxido de alumínio por exemplo [MONTEIRO et al., 2007]. Apesar de o íon Cr^{3+} ter acontecido como uma impureza não desejada ele foi útil na elucidação de que o íon Al^{3+} apresenta sítios de alta simetria no ZnAl_2O_4 quando obtido em altas temperaturas.

Partindo deste pressuposto uma análise detalhada da espectroscopia do íon Eu^{3+} pode trazer resultados interessantes em relação à ocupação deste íon no retículo cristalino. O efeito da concentração de dopantes pode ser observado nos espectros a seguir. Os espectros de excitação das amostras com diferentes porcentagens de Eu^{3+} apresentam diferenças dependentes da concentração de dopante. Estão dispostos na figura 31.

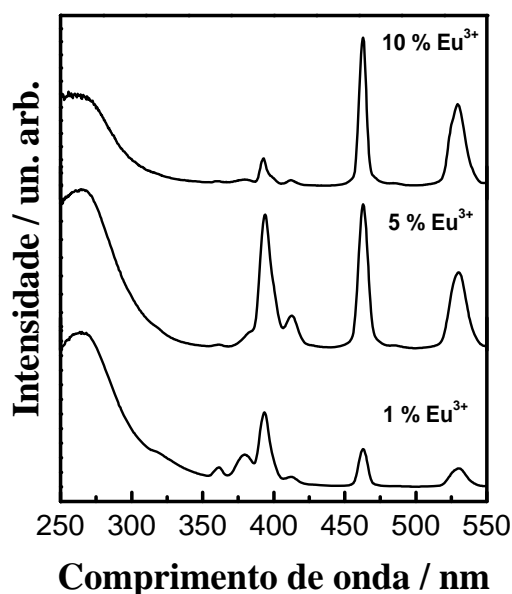


Figura 31. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$) à temperatura ambiente das amostras de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos via Pechini a 900° com diferentes porcentagens de dopante.

Fica evidente a variação na relação entre as intensidades das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} e a banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ com a concentração de dopante. O aumento da porcentagem de Eu^{3+} promove um aumento relativo das intensidades das transições $f-f$, comportamento este característico do aumento de covalência do sistema, uma vez que a mistura dos orbitais promove a relaxação das regras de

seleção. Além disso, observa-se que as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ são favorecidas em relação à ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em altas concentrações de dopante.

No caso da emissão também são observadas variações de perfil com a concentração de dopante. Os espectros de emissão das amostras de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes proporções são apresentados na figura 32.

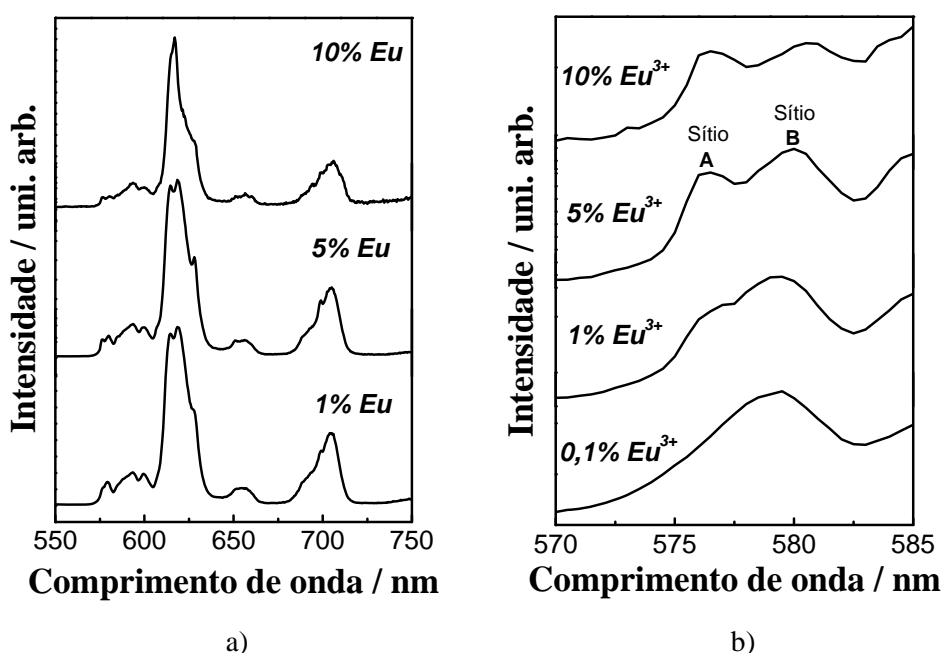


Figura 32. a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 260$ nm) à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos via Pechini a 900° com diferentes porcentagens de dopante e b) ampliação da região correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Primeiramente a inserção de grandes quantidades de Eu^{3+} promove variação no perfil das linhas de emissão. As transições que em condições de baixa concentração de dopante se apresentam largas acusando desordem da microestrutura ao redor do íon, com o aumento da porcentagem de Eu^{3+} se mostram finas, característica esta da ocupação de sítios com simetrias mais definidas, ou seja, que possuam certa ordem a curto alcance. Além disso, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ que ocorre entre 570 e 585 nm apresenta variação significativa com a porcentagem de dopante (figura 32b).

É sabido que por ocorrer entre níveis que não apresentam degenerescência, cada linha observada nesta região está relacionada com a ocupação de um sítio (sem centro de inversão) diferente. Desta forma pode se dizer que no ZnAl_2O_4 o íon Eu^{3+} deve estar ocupando pelo menos dois sítios não centrossimétricos diferentes, denominados aqui neste trabalho como A

e B, (nos quais a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ocorre em 576 e 579,5 respectivamente) e que a concentração de dopante tem efeito direto na relação entre eles. Ao aumentar a concentração de Eu^{3+} o sítio A, que não era visível na amostra contendo 0,1%, é favorecido em relação ao B.

Na tentativa de separar os sítios foram registrados espectros de excitação e emissão fixando-se λ_{em} e λ_{ex} e em posições especiais (seletiva). Os espectros obtidos estão dispostos na figura 33.

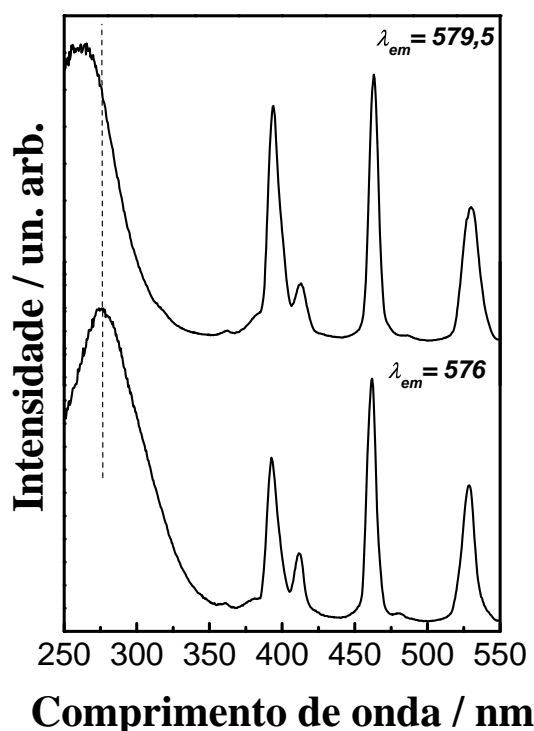


Figura 33. Espectros de excitação à temperatura ambiente da amostra de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 0,1 % obtida via Pechini a 900°C fixando-se nas diferentes linhas da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

A emissão fixada em 576 nm corresponde ao sítio A e a em 579,5 ao sítio B. Observam-se diferenças principalmente na posição da banda de transferência de carga. O deslocamento da banda TC para energias menores no espectro referente ao sítio A implicam que este possui um caráter covalente mais acentuado que o sítio B, o que corrobora os resultados apresentados, que mostram que com o aumento da concentração de Eu^{3+} o sítio A é favorecido [PIRES et al, 1997].

Selecionando o comprimento de onda de excitação é possível obter espectros com características mais próximas de A ou B. Os espectros da figura 34 abaixo ilustram este comportamento.

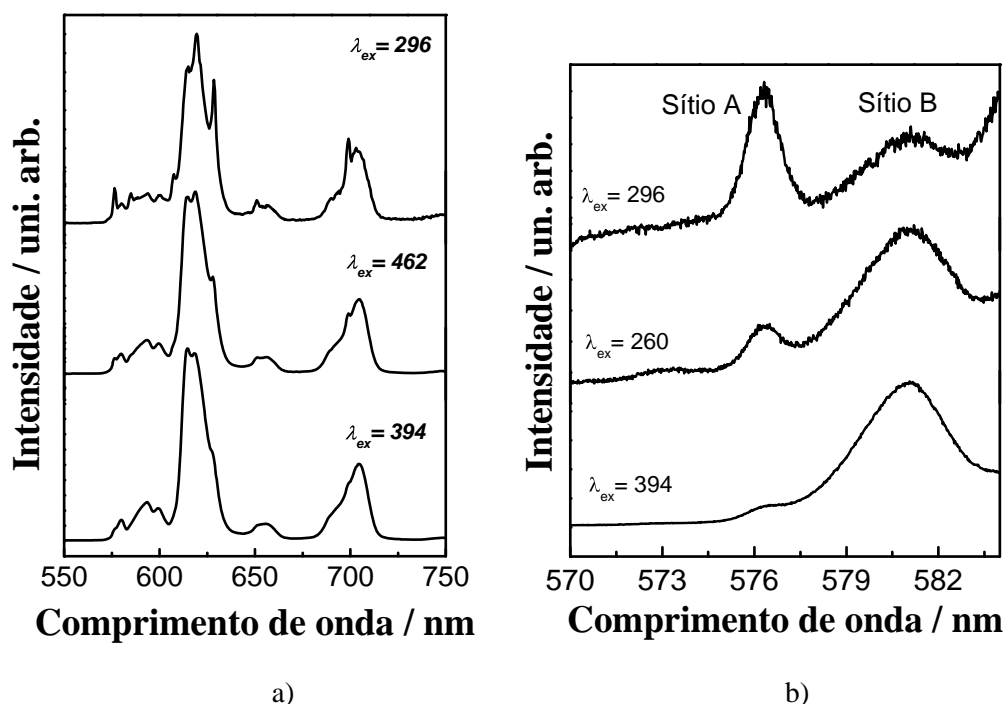


Figura 34. a) Espectros de emissão à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 5% obtidos via Pechini a 900° e b) Região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ obtida a 77K ambos sob diferentes excitações.

Observa-se que as emissões dos sítios são favorecidas em diferentes excitações, porém é praticamente impossível separá-las totalmente. O espectro de emissão que possui um caráter mais acentuado do sítio A (excitando-se em 296 nm) apresenta transições mais finas e linhas mais definidas enquanto que aqueles com caráter do sítio B são constituídos de linhas alargadas. Novamente esta observação implica que o sítio A possui uma simetria definida e o sítio B está relacionado com uma desordem a curto alcance ou grande distorção da microssimetria.

O efeito do tratamento térmico na população dos sítios pode ser observado nos espectros da figura 35. Para a mesma porcentagem de Eu^{3+} e sob as mesmas condições de medida observa-se que a temperatura de tratamento possui efeito sobre a população entre os sítios A e B e, por conseguinte no perfil do espectro de emissão.

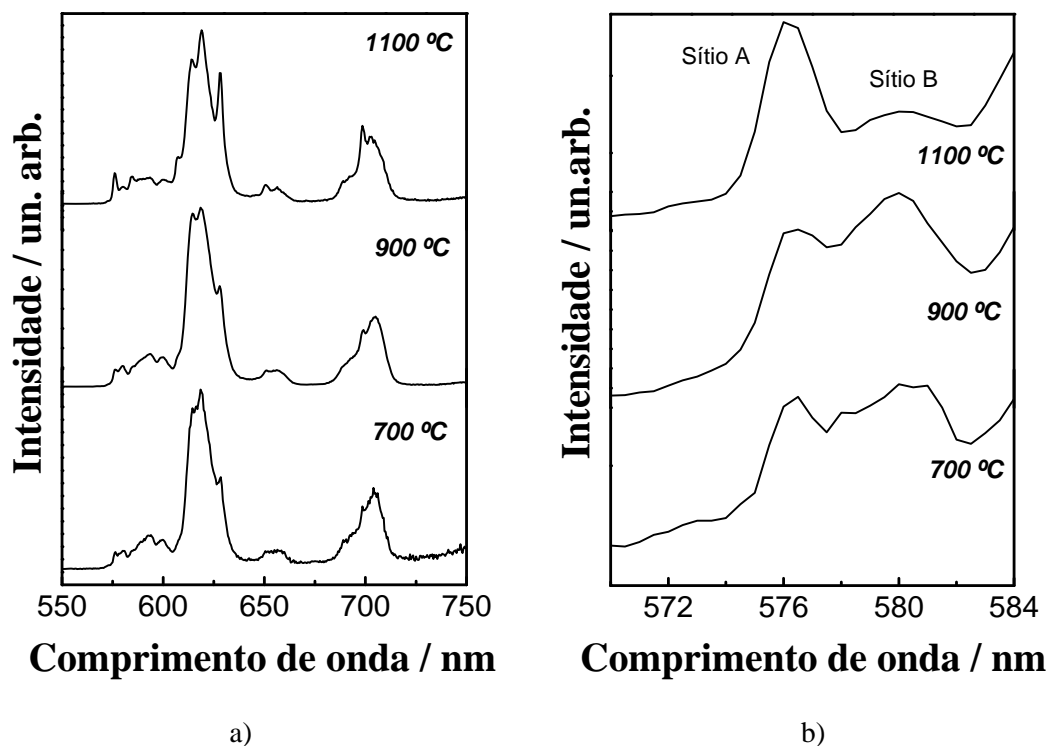


Figura 35. a) Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 260 \text{ nm}$) à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 5% obtidos via Pechini em diferentes temperaturas e b) ampliação da região correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Em relação à população dos sítios é possível notar (figura 35b) que praticamente não há variação na relação entre A e B quando os materiais são obtidos em 700 ou 900 °C, porém tratamentos em 1100 °C faz com que o sítio A prevaleça sobre a população de B. É importante ressaltar que ao se analisar o sítio de ocupação de Al^{3+} no aluminato de zinco, supôs-se a existência de dois diferentes sítios de AlO_6 e que a população destes sítios possui uma relação muito parecida com a observada agora para os dois sítios de Eu^{3+} ; só foram observadas variações quando o material era obtido em 1100 °C. Este resultado pode ser um indício de que o íon Eu^{3+} substituiu o Al^{3+} apesar da diferença nos valores de raios iônicos. A tabela 6 relaciona valores de raios iônicos sob diferentes números de coordenação (NC) para Zn^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Tabela 6. Raios iônicos para diferentes números de coordenação (NC) de Zn^{2+} , Al^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Raio (pm)	Zn^{2+}	Al^{3+}	Eu^{3+}	Tb^{3+}
NC = 4	74	53	–	–
NC = 6	88	67,5	108,7	106,3

Os materiais obtidos via Pechini são caracterizados com tendo a estrutura espinélio normal, ou seja, os íons Zn^{2+} se localizam nos sítios tetraédricos enquanto que os Al^{3+} nos octaédricos. Apesar da maior proximidade entre os raios iônicos de Eu^{3+} , Tb^{3+} com Zn^{2+} os íons de terras raras dificilmente aceitam números de coordenação pequenos e a diferença de carga (3+ para 2+) não seria facilmente estabilizada pelo campo cristalino e, portanto a substituição do zinco(II) pelo Eu(III) e a entrada nos sítios tetraédricos pode ser descartada. Por outro lado, a substituição dos íons Al^{3+} por de terras raras é viável considerando-se o NC e a carga, mas não previsível devido à grande diferença nos valores dos raios iônicos.

Outro ponto importante a ser considerado é a probabilidade de a introdução de íons de terras-raras estar provocando uma inversão da estrutura espinélio. Desta forma parte dos íons trivalentes passa a ocupar sítios tetracoordenados enquanto que os íons Zn^{2+} entram nos sítios hexacoordenados. Esta indagação abre a possibilidade de que os íons TR^{3+} entrem nos sítios tetracoordenados ou ainda de que os íons Zn^{2+} abram os octaedros de forma a aceitar a presença de um íon TR^{3+} .

Em outros compostos com estrutura espinélio e que possuem íons divalentes de grandes raios iônicos como $BaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ e $CaAl_2O_4$, a inserção de Eu^{3+} faz com que o íon de terra-rara substitua o metal divalente [RYU; BARTWAL, 2008 e CHENG et al., 2008 e ANJOS et al., 2005]. Nestes casos ocorre uma redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ e o material apresenta emissão larga geralmente na região azul de espectro eletromagnético. Baseado nisto é de se esperar que uma substituição de Eu^{3+} por Zn^{2+} em $ZnAl_2O_4$ deveria levar a uma redução do európio, fato este que não foi observado.

Outros trabalhos na literatura [ZAWADZKI et al., 2001] relatam terras raras na matriz de $ZnAl_2O_4$, fases segregadas foram formadas, porém os métodos utilizados por estes autores podem não ter conduzido ao processo ideal de dopagem. Os métodos em solução como o Pechini facilitam a mistura dos cátions a nível molecular podendo facilitar tal processo. Nas diferentes análises realizadas até aqui não foram observadas a formação de fases de óxidos de terras raras segregadas à fase principal $ZnAl_2O_4$, a dopagem tem efeito no tamanho de partícula e o comportamento espectroscópico do íon Eu^{3+} informa condições muito parecidas àquelas obtidas para o Al^{3+} . Além disso, a alta simetria (D_{3d}) esperada para o sítio de alumínio pode ser quebrada facilmente com a entrada do íon de terra rara, o que explicaria a característica de baixa simetria observada pelo perfil da emissão do Eu^{3+} . Outra observação que infere dopagens efetivas é de que os materiais obtidos no trabalho, tanto dopados com Eu^{3+} como com Tb^{3+} , apresentam emissões bastante intensas, visíveis a olho nu sob excitação com lâmpada de emissão ultravioleta.

Baseado nas discussões anteriores acredita-se que ao se dopar aluminato de zinco com íons de terras raras, a substituição por Al^{3+} é mais razoável e não se pode descartar a possibilidade de os dopantes também se localizarem na superfície do material de forma diluída.

Aluminatos de zinco dopados com térbio foram obtidos e os espectros de emissão e excitação não apresentaram diferenças significativas em relação à concentração de ativador, sendo que na figura 36 a seguir estão os espectros apenas de uma amostra contendo 1% em mol de Tb^{3+} que serve como representativa.

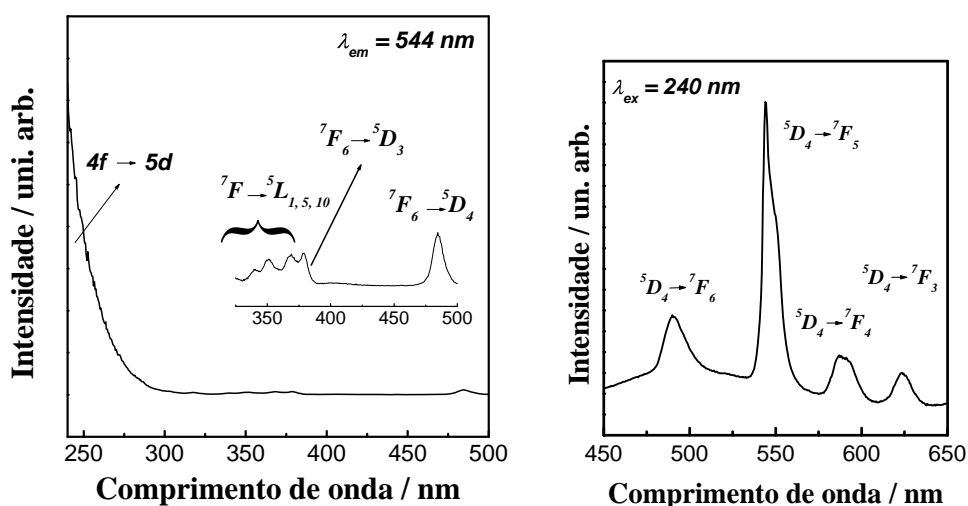


Figura 36. Espectros de excitação (a) e de emissão (b) à temperatura ambiente de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}$ 1% obtido em 900°C por Pechini.

O espectro de emissão é composto por transições intraconfiguracionais características do íon Tb^{3+} na região verde do espectro eletromagnético que podem ser atribuídas a decaimentos do nível $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_j$ (com $j = 3, 4, 5$ e 6). No caso do espectro de excitação são observadas tanto transições de caráter $f-f$ como a parte de menor energia da banda relacionada às transições $4f \rightarrow 5d$. As transições intraconfiguracionais apresentam intensidade baixa e foram ampliadas como um *inset* no gráfico. A banda larga na região UV não pôde ser completamente detectada pela ausência de intensidade da fonte de excitação abaixo de 240 nm (lâmpada de xenônio *ozone free*).

Os efeitos da temperatura de tratamento térmico e da concentração de dopantes na intensidade de emissão dos materiais podem ser observados na figura 37. Nota-se um aumento da intensidade de emissão com a temperatura de tratamento, resultado do ganho de

cristalinidade do sistema e as menores concentrações de defeitos estruturais que podem causar perdas não radiativas.

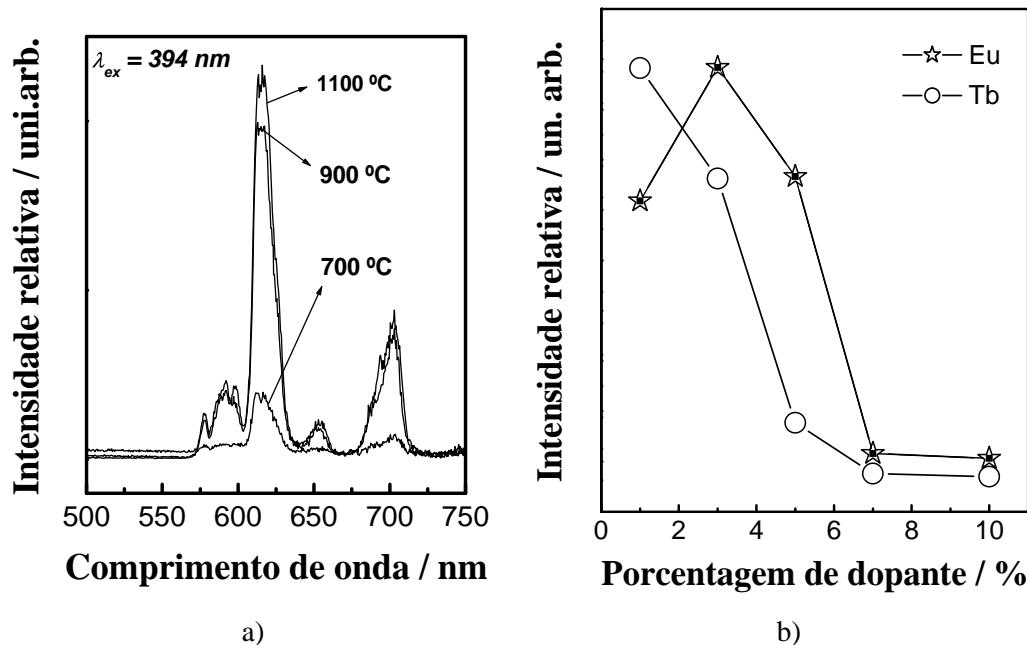


Figura 37. a) Espectros de emissão à temperatura ambiente de ZnAl₂O₄:Eu³⁺ 1% obtidos via Pechini em diferentes temperaturas e b) correlação de intensidades (potência) com porcentagens de dopantes.

Tanto para Tb³⁺ como para Eu³⁺ observa-se que a partir de uma dada concentração de dopante a intensidade de radiação emitida cai, fato este conhecido como supressão por concentração e ocorre pela proximidade entre os centros ativadores que possibilita transferências de energia entre os íons emissores ao invés do decaimento radiativo. A concentração ótima de dopante no caso de Eu³⁺ deve estar por volta de 3%, enquanto que para o Tb³⁺ em torno ou abaixo de 1%.

Os indatos de zinco foram propostos justamente para servir como padrão de comparação aos aluminatos de zinco. Como ambos apresentam a estrutura espinélio era esperado correlacionar a espectroscopia do Eu³⁺ na matriz de Zn₅In₂O₈, a qual deveria aceitar melhor a dopagem com terras raras, com o comportamento deste íon em ZnAl₂O₄ e sugerir assim explicações acerca da ocupação de íons de terras raras nestes compostos. Porém não foi possível obter espectros de emissão ou de excitação de európio na matriz de Zn₅In₂O₈. Foram feitas várias tentativas com todas as amostras dopadas e também com a amostra pura.

Uma explicação provável pode estar relacionada ao fato de o indato de zinco obtido apresentar um caráter semicondutor como pode ser observado na figura 38 que representa o espectro de reflectância difusa da amostra sem dopagem.

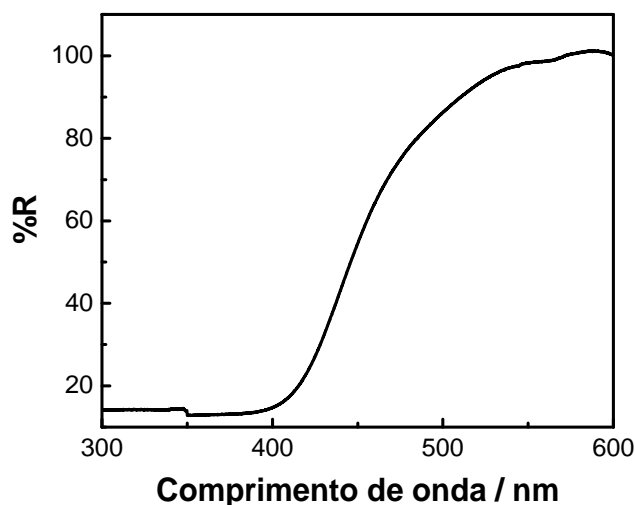


Figura 38. Espectro de reflectância difusa das amostras de $Zn_5In_2O_8$ obtida a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método Pechini.

$Zn_5In_2O_8$ absorve a partir de 500 nm e o cálculo a partir da reta tangente à borda de absorção revela um *bandgap* em torno de $2,5\text{ eV}$. A própria coloração amarela das amostras de indato de zinco está de acordo com esta medida que revela alta absorção na região azul do espectro eletromagnético. O fato de a matriz absorver nesta região pode dificultar a análise da luminescência do Eu^{3+} justamente pelo fato de ao se incidir a radiação que deveria excitar o íon de terra rara, esta ser absorvida antes de incidir no centro luminescente.

5.2.4. Coordenadas de cor

O objetivo do trabalho em questão é obter luminóforos baseados no mesmo composto que emitam as três cores-luz primárias, verde, vermelho e azul com alta intensidade para serem aplicados em FEDs. É importante, portanto analisar as características emissivas dos compostos no que diz respeito à cor e a pureza da luz emitida pelos materiais. O diagrama de cromaticidade que representa os materiais obtidos no trabalho está representado na figura 39. Este diagrama é obtido através de cálculos realizados pelo *software* Spectralux[®] cedido pela RENAMI.

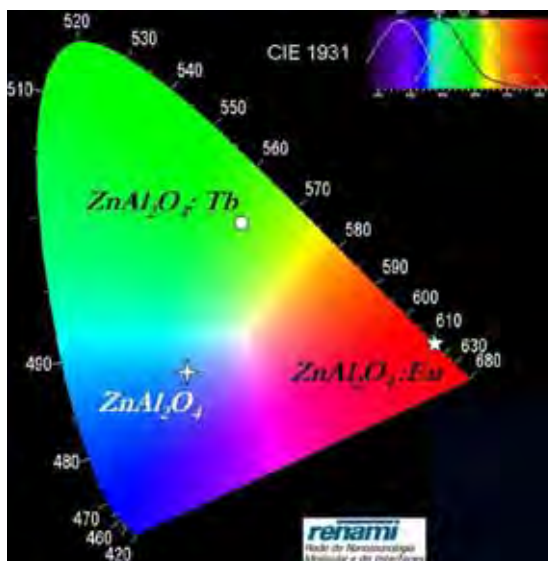


Figura 39. Diagrama de cromaticidade das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e ZnAl_2O_4 contendo terras raras na proporção de 1 % em mol obtidas em $900\text{ }^\circ\text{C}$, todas pelo método Pechini.

As amostras baseadas em aluminato de zinco apresentam emissão na região azul ($x = 0,255$ e $y = 0,275$), verde ($x = 0,347$ e $y = 0,528$) e vermelho ($x = 0,672$ e $y = 0,325$). É importante ressaltar o composto que contém Eu^{3+} que apresentou altíssima pureza de cor (a pureza de cor é analisada pela proximidade com a borda do diagrama). No caso do composto que apresenta emissão azul (ZnAl_2O_4 puro), a pureza de cor relacionada com a transição de transferência de carga $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ fica prejudicada devido à contribuição da emissão vermelha relacionada com vacâncias de oxigênio.

5.2.5. Tempo de vida de estado excitado

Outro parâmetro importante a ser investigado é o tempo de vida de estado excitado. Como no trabalho em questão são observados dois diferentes sítios de terras raras, resultados interessantes podem ser extraídos destas análises.

O tempo de vida do estado emissor é calculado a partir da medida de decaimento de luminescência. Considerando-se que N_{j0} é o número de espécies no estado excitado j no tempo $t=0$, e que por emissão espontânea de um fóton essas espécies decaem para o estado fundamental i , segundo um processo de primeira ordem, pode-se escrever:

$$d \frac{N_j}{dt} = k \cdot N_{j0} \quad (8)$$

ou

$$N_j(t) = N_{j0} \cdot e^{-k_j t} \quad (9)$$

Como a intensidade de luminescência é proporcional a N , a relação acima pode ser descrita como:

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-k_j t} \quad (10)$$

onde $K_j = 1/\tau_0$ e K_j é a constante de velocidade do decaimento $j \rightarrow i$, t_0 o tempo de vida da transição radiativa, $I_j(t)$ é a intensidade de emissão no tempo t e $I_{j0}(t)$ é a intensidade de emissão no tempo $t=0$. Experimentalmente quando há apenas um único tipo de decaimento, a intensidade de emissão decai exponencialmente,

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-t/\tau} \quad (11)$$

sendo que τ é o tempo de vida medido ou tempo de vida médio e representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair $1/e$ da população original. Este τ não deve ser confundido com τ_0 . Para τ_0 supõe-se que o único processo de decaimento é a luminescência. Depois de obtidas as curvas de decaimento de emissão para um dado material, estas curvas devem ser linearizadas pela aplicação do logaritmo neperiano e então se assume que o coeficiente angular da reta obtida é o inverso do tempo de vida de decaimento do material.

Medidas de tempo de vida e de decaimento de emissão foram realizadas para amostras de aluminatos de zinco (obtidos por Pechini) dopados com európio e térbio em diferentes concentrações. A excitação foi fixada em 260 nm (transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ no caso de európio e transição $4f \rightarrow 5d$ no caso de térbio) e as emissões fixadas em 619 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) para materiais com Eu^{3+} e 544 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) para Tb^{3+} .

Outras condições utilizadas foram:

- Delay after flash: 0,04 ms
- Delay increment: 0,05 ms
- Sample window: 1 ms
- Time between flashes: 0,04 s
- Number of flashes: 30

As curvas de decaimento das amostras de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ e $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ contendo diferentes porcentagens de ativador estão dispostas na figura 40.

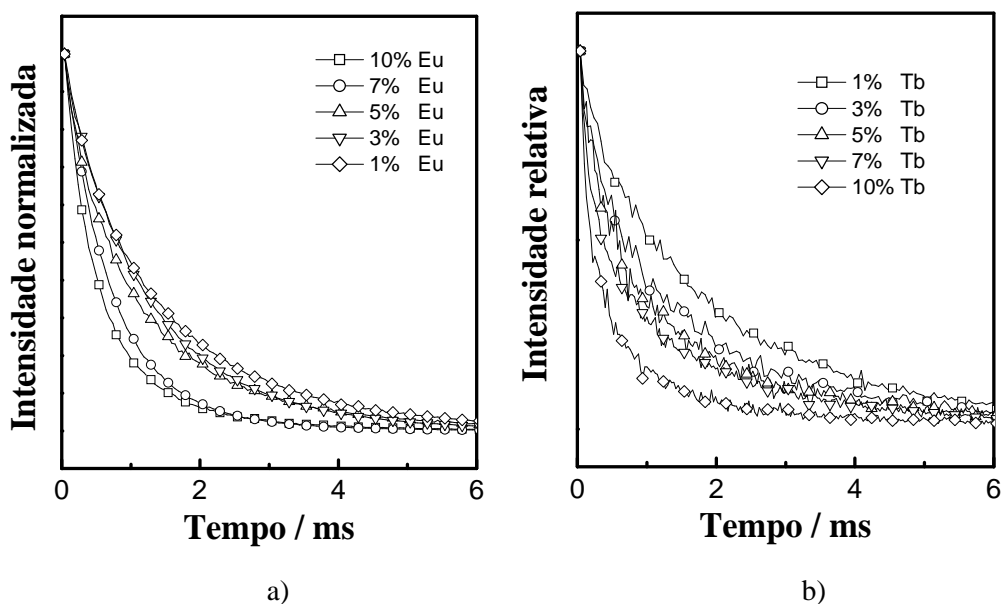


Figura 40. Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por Pechini a $900\text{ }^\circ\text{C}$ contendo a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+} em diferentes porcentagens.

Para ambos os dopantes é possível identificar decaimentos exponenciais dependentes da concentração de ativador. O tempo de vida de decaimento, o qual também pode ser estimado pelo ponto que corresponde à perda de $2/3$ da intensidade inicial, possui um decréscimo com a porcentagem de ativador. Este efeito já é esperado uma vez que transições não radiativas de transferência de energia devem ocorrer com maior frequência, dada a proximidade dos sítios emissores. Além disso, foi observado pelos espectros de emissão que quanto maior a porcentagem de dopante mais covalente se torna o sistema e portanto menor é o tempo de vida. A linearização das curvas de decaimento para ambos os sistemas está representada na figura 41.

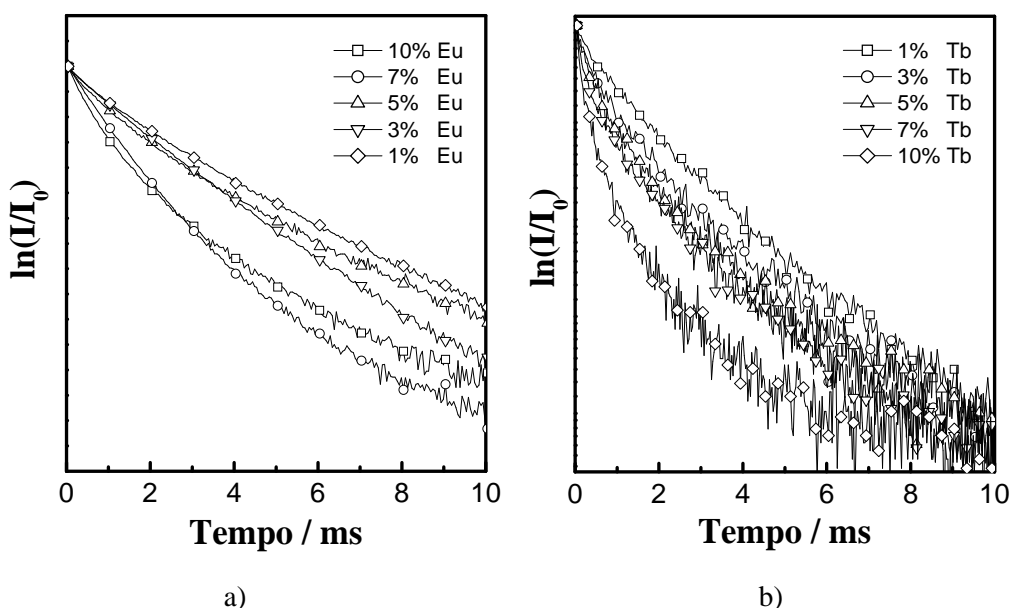


Figura 41. Curvas de decaimento de emissão linearizadas das amostras de ZnAl_2O_4 obtidas por Pechini a $900\text{ }^\circ\text{C}$ contendo a) Eu^{3+} e b) Tb^{3+} em diferentes porcentagens.

Novamente o comportamento de ambos os sistemas é parecido. A linearização das curvas de decaimento não produziu uma reta propriamente dita, caracterizando que o decaimento dos sistemas não segue uma exponencial simples de primeira ordem, o que impede o cálculo do tempo de vida apenas pelo coeficiente angular. O perfil da linearização mostra que deve haver dois decaimentos, sendo um de menor tempo de vida, que provoca a curvatura em torno de 4 ms. Ressalta-se também que esta curvatura é mais acentuada quanto maior a porcentagem de dopante.

Como observado nas análises dos espectros de emissão do Eu^{3+} , pelo menos dois sítios diferentes em termos de arranjo são possíveis na estrutura e também que o sítio A prevalece com o aumento da concentração de ativador. Provavelmente este está relacionado com o decaimento em menor tempo de vida, o que também concorda com o maior caráter covalente do sítio A.

Para que o tempo de vida de cada sítio possa ser analisado deve-se assumir que o sítio A não interage com B e vice-versa, e adotar assim uma situação de decaimento bi-exponencial de primeira ordem, caracterizado pela soma de duas exponenciais como se segue.

$$I = I_0 + P_A \exp\left(-\frac{T}{\tau_A}\right) + P_B \exp\left(-\frac{T}{\tau_B}\right) \quad (12)$$

Sendo que τ_A e τ_B representam os tempos de vida referentes a emissão do ativador no sítios A e B respectivamente e os parâmetros P_A e P_B estão relacionados com a intensidade inicial da emissão proveniente de cada sítio, ou seja, a intensidade da curva no tempo zero é uma soma de P_A e P_B . Desta forma, se a curva de decaimento for normalizada tomando como intensidade máxima igual a 1, os valores de P_A e P_B poderão ser considerados como proporcionais a população de cada sítio.

Através do *software* Origin[®] 5.0 esta equação foi associada aos decaimentos obtidos e um conjunto de parâmetros (P_A , P_B , τ_A e τ_B) cuja curva possui um alto fator de correlação com os pontos inseridos foi calculado. A tabela 7 mostra os parâmetros de decaimento obtidos para as amostras de aluminatos de zinco obtidas por Pechini a 900 °C contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} em diferentes porcentagens.

Tabela 7. Parâmetros de decaimento obtidos das amostras de ZnAl_2O_4 dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} em diferentes proporções.

% Eu^{3+}	P_A	τ_A	P_B	τ_B	R^2
1	0,30	0,48	0,72	1,72	0,999
5	0,47	0,43	0,61	1,24	0,999
10	0,70	0,34	0,38	1,08	0,999
% Tb^{3+}	P_A	τ_A	P_B	τ_B	R^2
1	0,21	0,31	0,79	2,09	0,998
5	0,52	0,34	0,50	1,83	0,995
10	0,76	0,12	0,43	0,95	0,993

Os dados obtidos na tabela são bastante coerentes, uma vez os valores de tempo de vida diminuem com o aumento da concentração de dopantes para ambos os sítios e também porque a população entre eles varia da forma como foi prevista anteriormente, sendo que o sítio A prevalece em altas proporções de ativador e possui tempos de vida sempre menores que o sítio B, provavelmente por apresentar maior covalência. Os fatores de correlação obtidos do processo de ajuste são bastante altos e dão confiança aos resultados obtidos.

Observa-se claramente que quanto maior a concentração de dopantes, a soma de P_A e P_B difere cada vez mais da unidade. Isto pode estar relacionado ao fato de que sob grandes proporções de dopantes fica mais difícil assumir que ambos os sítios não interajam entre si e também que outros efeitos como supressão por concentração devem estar presentes.

6. Conclusões

6.1. $ZnAl_2O_4$

Os resultados de análise térmica mostraram que as amostras obtidas pelo método sol-gel apresentam decomposição e cristalização da fase $ZnAl_2O_4$ em temperaturas mais baixas que aquelas obtidas por Pechini, o que viabiliza o método sol-gel desenvolvido como precursor de filmes.

As amostras obtidas por ambos os métodos apresentaram pureza de fase sem contaminações com ZnO ou Al_2O_3 residuais. No caso do método Pechini o material só pode ser obtido a partir de 700 °C, enquanto que por sol-gel tratamentos a partir de 300 °C os DRX já dão indícios de cristalização da fase de $ZnAl_2O_4$. Para as amostras obtidas por sol-gel, o tamanho médio de microcristalito apresenta crescimento exponencial com a temperatura, comportamento característico como previsto pela lei de Van't Hoff.

As partículas de $ZnAl_2O_4$ obtidas por ambos os métodos se apresentaram na escala nanométrica, sendo que o método sol-gel propiciou a síntese de grãos menores (~ 5 nm).

Em relação às análises da microssimetria ao redor do íon Al^{3+} , as medidas de FTIR acusaram presença ou de dois sítios AlO_6 sendo um com alta simetria e outro com baixa ou de aumento de simetria promovido pela temperatura, além da presença de pequenas quantidades de AlO_4 indicando a presença da fase de espinélio invertido quando os materiais são obtidos em baixas temperaturas. Estes resultados parecem ter sido comprovados pelas medidas de RMN de ^{27}Al , onde se observou também a ocorrência de espinélio invertido em baixas temperaturas como também a presença de dois sítios de AlO_6 ou do aumento da simetria com a temperatura.

No caso da luminescência, a emissão de aluminato de zinco deve ocorrer devido a transições entre banda de condução e banda de valência geralmente na região azul do espectro eletromagnético. O máximo da banda de emissão dos compostos obtidos via Pechini pode ser modificado dependendo de condições de síntese que promovam a formação de vacâncias de oxigênio. As amostras sintetizadas pelo método sol-gel também apresentaram variação nos máximos da banda de emissão, porém referentes a efeitos de confinamento quântico.

6.2. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$

Nas amostras de ZnAl_2O_4 dopadas, não foram observadas fases de óxidos de terras raras nas análises de DRX utilizando até 10 % em mol de dopantes e o perfil do difratograma indica diminuição do tamanho de partícula com a concentração de dopantes. A variação dos valores de largura a meia altura (FWHM) tende a aumentar de forma exponencial com até 7 % em mol de Eu^{3+} sendo que o grau de aumento se atenua em concentrações muito altas de dopante (~10%),

Nas partículas de ZnAl_2O_4 contendo íons de terras raras foi detectada a presença dos dopantes na amostra e foi observada a diminuição do tamanho de partícula e o aumento no grau de aglomeração das mesmas com a proporção de Eu^{3+} ou Tb^{3+} , indicando a possibilidade de que os íons de terras-raras se situem na superfície dos grãos impedindo o crescimento das partículas.

Através de medidas de luminescência de Eu^{3+} foi possível identificar contaminação das amostras com Cr^{3+} provavelmente devida ao sal de alumínio. Estas impurezas ajudaram de certa forma na caracterização da simetria ao redor do Al^{3+} .

Em relação ao Eu^{3+} foi observada a presença de pelo menos dois sítios sem centro de inversão e que a relação entre eles deve variar com a temperatura de tratamento ou a porcentagem de dopante. Ressalta-se que o comportamento dos sítios se assemelha com a caracterização da simetria ao redor do íon Al^{3+} , o que foi discutido como possibilidade de substituição pelo íon de terra rara dentro do retículo cristalino, além da localização na superfície das partículas.

A associação das medidas de tempo de vida de estado excitado como decaimentos bi-exponenciais de primeira ordem geraram resultados bastante coerentes, tanto relacionados à população dos sítios como o tempo de vida de cada um, mostrando que este tratamento pode ser realizado.

As amostras de indato de zinco dopadas com Eu^{3+} não apresentaram luminescência provavelmente devido ao caráter semicondutor da matriz.

Foram obtidos emissores azul, verde e vermelho aplicáveis em FEDs baseados na mesma matriz de aluminato de zinco, sendo que o composto que apresenta dopagem com európio apresenta alta pureza de cor.

6.3. $Zn_5In_2O_8$

A fase de $ZnIn_2O_4$ com estrutura tipo espinélio não foi obtida, porém em contrapartida foram identificadas fases hexagonais da série homóloga de indatos de zinco com estequiometria $Zn_kIn_2O_{k+3}$. A fase indato de zinco $Zn_5In_2O_8$ foi obtida com sucesso pelo método Pechini a 1100 °C e indicada como provável bom semicondutor devido à sua absorção na região visível. Amostras contendo altas quantidades de Eu^{3+} (maior que 5%) apresentaram sinais de fases de ZnO e $EuAlO_3$.

O fato de a matriz absorver nesta região pode dificultar a análise da luminescência do Eu^{3+} justamente pelo fato de ao se incidir a radiação que deveria excitar o íon de terra rara, esta ser absorvida antes de incidir no centro luminescente.

Referências

- BURNS, R. G. **Mineralogical applications of crystal field theory**. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- CANNARD, P. J.; TILLEY, R. J. D. New intergrowth phases in the ZnO-In₂O₃ system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 418-426, 1988.
- DUAN, X.; YUAN, D.; SUN, Z.; LUAN, C.; PAN, D.; XU, D.; LV, X. Preparation of Co²⁺-doped ZnAl₂O₄ nanoparticles by citrate sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 386, n. 1-2, p. 311-314, 2005.
- GARCÍA-HIPOLITO, M.; HERNANDEZ-PEREZ, C. D.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTINEZ, E.; GUZMAN-MENDOZA, J.; FALCONY, C. Characterization of europium doped zinc aluminate luminescent coatings synthesized by ultrasonic spray pyrolysis process. **Optical Materials**, v. 22, n. 4, p. 345-351, 2003.
- KASHII, N.; MAEKAWA, H.; HINATSU, Y. Dynamics of the cation mixing of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1844-1848, 1999.
- KAWAZOE, H.; UEDA, K. Transparent conducting oxides based on the spinel structure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3330-3336, 1999.
- KHENATA, R.; SAHNOUN, M.; BALTACHE, H.; RERAT, M.; RESHAK, A. H.; AL-DOURI, Y.; BOUHAFS, B. Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ compounds. **Physics Letters A**, v. 344, p. 271-279, 2005.
- KIM, J. S.; KANG, H. I.; KIM, W. N.; KIM, J. I.; CHOI, J. C.; PARK, H. L.; KIM, G. C.; KIM, T. W.; HWANG, Y. H.; MHO, S. I.; JUNG, M. C.; HAN, M. Color variation of ZnGa₂O₄ phosphor by reduction-oxidation processes. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 13, p. 2029-2031, 2003.
- IVAKIN, Y.; DANCHEVSKAYA, M.; OVCHINNIKOVA, O.; MURAVIEVA, G. Thermovaporous synthesis of fine crystalline gahnite (ZnAl₂O₄). **Journal of the Materials Science**, v.41, n. 5, p. 1377-1383, 2006.
- LOU, Z.; HAO, J. Cathodoluminescent characteristics of green-emitting ZnAl₂O₄:Mn thin-film phosphors. **Applied Physics A**, v. 80, n. 1, p. 151-154, 2005.
- MATHUR, S.; VEITH, M.; HAAS, M.; SHEN, A.; LACERF, N.; HUCK, V.; HUFNER, S.; HABERKORN, R.; BECK, H. P.; JILAVI, M. Single-source sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnAl₂O₄: structural and optical properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 1921-1928, 2001.
- MATSUI, H.; XU, C.; LIU, Y.; TATEYAMA, H. Origin of mechanoluminescence from Mn-activated ZnAl₂O₄: triboelectricity-induced electroluminescence. **Physical Review B**, v. 69, n. 23 p. 51091-51097, 2004.

- MAZZA, D.; VALLINO, D. M.; BUSCA, G. Mullite-type structures in the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (Me = Na, K) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 7, p. 1929-1934, 1992.
- McMILLAN, P.; PIRIOU, B. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. **Journal of the Non-Crystalline Solids**, v. 53, n. 3, p. 279-298, 1982.
- MIMANI, T. Instant synthesis of nanoscale spinel aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 315, n. 1-2, p. 123-128, 2001.
- MO, C.; YUAN, Z.; ZHANG, L.; XIE, C. Infrared absorption spectra of nano-alumina nanostructured materials. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 1, p. 47-54, 1993.
- MONTEIRO, M. A. F.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, G. E. S.; TEOTONIO, E. E. S.; VICHI, F. M.; STEFANI, R. Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1-3, p. 237-246, 2007.
- MORIGA, T.; EDWARDS, D. D.; MASON, T. O. Phase relationships and physical properties of homologous compounds in the zinc oxide-indium oxide system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 5, p. 1310-1316, 1998.
- OMATA, T.; UEDA, N.; UEDA, K. New ultraviolet-transport electroconductive oxide, ZnGa_2O_4 spinel. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 9, p. 1077-1078, 1994.
- PACEWSKA, B.; KESHR, M. Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate. **Thermochimica Acta**, v. 385, n. 1-2, p. 73-80, 2002.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- STREK, W.; DEREN, P.; BEDNARKIEWICZ, A.; ZAWADZKI, M.; WRZYSZCZ, J. Emission properties of nanostructured Eu^{3+} doped zinc aluminate spinels. **Journal Alloys and Compounds**, v. 300-301, n. 1-2, p. 456-458, 2000.
- VAN DER LAAG, N. J.; SNEL, M. D.; MAGUSIN, P. C. M. M.; DE UIT, G. Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate (ZnAl_2O_4). **Journal of European Ceramic Society**, v. 24, p. 2417-2424, 2004.
- WEI, X.; CHEN, D. Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol-gel technique. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 823-827, 2006.
- YANG, C. C.; CHEN, S. Y.; CHENG, S. Y. Synthesis and physical characteristics of ZnAl_2O_4 nanocrystalline and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{Eu}$ core-shell structure via hydrothermal route. **Powder Technology**, v. 148, n. 1, p. 3-6, 2004.

ZAWADZKI, M.; WRZYSZCZ, J.; STREK, W.; HRENIAK, D. Preparation and optical properties of nanocrystalline and nanoporous Tb doped alumina and zinc aluminate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323-324, n. 1-2, 279-282, 2001.

ZAWADZKI, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave–hydrothermal synthesis of ZnAl_2O_4). **Solid State Sciences**, v. 8, n. 1, p. 14-18, 2006.

ZOU, L.; LI, F.; XIANG, X.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Self-generated template pathway to high-surface-area zinc aluminate spinel with mesopore network from a single-source inorganic precursor. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 25, p. 5852-5859, 2006.