UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química - Campus de Araraquara

ANDREZA CRISTINA SOUZA SILVA

"$Zn_7Sb_2O_{12}$ CONTENDO Ce(III), Pr(III) ou Eu(III): INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS PARA POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CINTILADOR"

Araraquara

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química - Campus de Araraquara

ANDREZA CRISTINA SOUZA SILVA

"$Zn_7Sb_2O_{12}$ CONTENDO Ce(III), Pr(III) ou Eu(III): INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS PARA POTENCIAL APLICAÇÃO COMO CINTILADOR"

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "*Júlio de Mesquita Filho*", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: ***Profa. Dra. Ana Maria Pires***
Co-Orientadora: ***Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos***

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S586z

Silva, Andreza Cristina Souza

$Zn_7Sb_2O_{12}$ contendo Ce(III), Pr(III) ou Eu(III) : investigação de suas propriedades estruturais e ópticas para potencial aplicação como cintilador / Andreza Cristina Souza Silva. - Araraquara : [s.n], 2012

112 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: Ana Maria Pires

Coorientador: Marian Rosaly Davolos

1. Luminescência. 2. Sonda estrutural. 3. Cintiladores. 4. Espinélio. 5. Semicondutores. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

ANDREZA CRISTINA SOUZA SILVA

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

Araraquara, 12 de março de 2012.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Ana Maria Pires (Orientadora)
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente

Profª Drª Silvania Lanfredi
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente

Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Martines
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS, Campo Grande - MS

DADOS CURRICULARES

Nome: Andreza Cristina Souza Silva
Filiação: Nivaldo Bezerra da Silva e Maria Zélia de Souza Gomes
Nascimento: 01/06/1984 - Guarulhos/SP - Brasil
Endereço eletrônico: andrezacristin@gmail.com / andrezacristin@iq.unesp.br

I. Formação Acadêmica

2010 - 2012 ***Mestrado em Química***
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", UNESP.
Título: "$Zn_7Sb_2O_{12}$ contendo Ce(III), Pr(III) e Eu(III): Investigação de suas propriedades estruturais e ópticas para potencial aplicação como cintilador".
Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pires
Co-orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos
Bolsista da: CAPES e FAPESP

2005 - 2009 ***Graduação em Licenciatura em Química.***
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.
Trabalho de Iniciação Científica: "Íons Terras-Raras como Sondas Estruturais: Investigação da Influência de Íons Terras Raras na Dopagem do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$".
Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires
Co-orientador: Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre
Bolsista da: FAPESP

II. Produção Bibliográfica

SILVA, A. C. S.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L.; PIRES, A. M. Synthesis and structural characterization of Eu(III)-doped $Zn_7Sb_2O_{12}$. **Journal of Materials Science**. v.45, p.4216-4223, 2010.

III. Prêmios e Títulos

2011 Prêmio de Destaque na área de Química de Materiais pela apresentação de trabalho durante o XVIII Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista "Waldemar Saffioti".

2010 Menção Honrosa da Apresentação de Pôster, XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - XV BMIC.

2010 Prêmio CRQ IV - Química de Nível Superior, Conselho Regional de Química - IV Região.

2008 Prêmio de melhor pôster relativo ao Simpósio G pelo trabalho G180 no VII Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

2007 Prêmio destaque relativo à Seção de Química Inorgânica durante o XV SBQ SUL.

2007 2° Colocado na premiação de melhor trabalho apresentado na V Semana de Química do Centro Oeste Paulista, Universidade Estadual Paulista - IBILCE

IV. Apresentação de Trabalhos em Congressos

1. SILVA, A. C. S.; SOBRINHO, J. A.; RODRIGUES, J. C. F.; COSTA, F. M.; MONTEIRO, T.; NOBRE, M. A. L.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M. **Espalhamento Raman na Investigação da Ocupação de Eu(III) em Semicondutor com Estrutura do Tipo Espinélio Inverso**, 2011. *Cidade: Florianópolis - SC; Evento: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ).*

2. SILVA, A. C. S.; SOBRINHO, J. A.; NOBRE, M. A. L.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M. **Estudo das Fases α e β- $Zn_7Sb_2O_{12}$ Dopada com íons Eu(III) e Pr(III) Através das Técnicas de Luminescência e Cintilação**, 2011. *Trabalho Premiado na Sessão de Painéis da área de Química de Materiais. Local: IBILCE . UNESP. Cidade: São José do Rio Preto - SP. Evento: 18º Encontro da SBQ Regional Interior Paulista.*

3. SILVA, A. C. S.; SOBRINHO, J. A.; NOBRE, M. A. L.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.; PIRES, A. M. **Site-Selective Luminescence Spectroscopy of Eu^{3+} in a Structure Type Inverse Spinel**, 2011. *Cidade: Gramado - RS. Evento: X Encontro da SBPMat.*

4. SILVA, A. C. S.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L.; PIRES, A. M. **Efeito da Inserção de Íons Eu(III) na Estrutura do Tipo Espinélio Inverso do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2010. *Cidade: Águas de Lindoia - SP; Evento: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ).*

5. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; NOBRE, M. A. L. **Influence of Doping Ion Concentration in the Band Gap of $Zn_7Sb_2O_{12}$ Semiconductor**, 2010. *Cidade: Angra dos Reis - RJ. Evento: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (XV BMIC) and II Latin American on Biological Chemistry (II LABIC).*

6. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L. **Eu(III) como Sonda Estrutural do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2009. *Cidade: São José do Rio Preto; Evento: XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP.*

7. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L. **Spectroscopyc Investigation on Different Site Occupation by Eu(III) doped Spinel Inverse $Zn_7Sb_2O_{12}$ Network**, 2009. *Cidade: Santo André - SP. Evento: 4th International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures.*

8. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L. **Synthesis and Structural Characterization of $Zn_7Sb_2O_{12}$ Nanostructured Semiconductor doped with Eu(III) (1- 5%)**, 2009. *Local: Hotel Windsor, Barra da Tijuca. Cidade: Rio de Janeiro – RJ. Evento: 11th International Conference on advanced Materials (ICAM) and VIII Encontro da SBPMat.*

9. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L. **Efeito da Dopagem com Íons Eu(III) e Atmosfera de Preparação nas Propriedades Estruturais e Espectroscópicas da Matriz Hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2008. *Cidade: São José dos Campos – SP. Evento: XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP.*

10. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; SOUZA, G. G.; NOBRE, M. A. L. **Efeito da Dopagem com Íons Eu(III) e Atmosfera de Preparação Sobre o Tamanho de Cristalito da Estrutura Hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2008. *Cidade: Águas de Lindóia - SP. Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ).*

11. SOUZA, G. G.; SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Investigação do Comportamento de Íons Eu(III) na Estrutura Hospedeira $Zn_7Sb_2O_{12}$ a Partir da Análise Detalhada de Espectros de Luminescência**, 2008. *Cidade: Águas de Lindóia - SP. Evento: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ).*

12. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L.; SOUZA, G. G. **Low Temperature Luminescence Spectroscopy Analysis os Local Structure of Nanostructured Eu(III) doped $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2008. *Cidade: Guarujá - SP. Evento: VII Encontro da SBPMat 2008.*

13. SILVA, A. C. S.; NOBRE, M. A. L.; PIRES, A. M. **Efeito da Presença de Eu(III) em Nanopós do Espinélio Inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2007. *Local: Colégio Marista Pio XII. Cidade: Ponta Grossa – PR. Evento: XV ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL - SBQ-Sul.*

14. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Estudos Espectroscópicos Sobre a Influência de Íons Eu(III) Como Dopante em Nanopós do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2007. *Local: FCT- UNESP- Campus de Presidente Prudente. Evento: XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP - XIX CIC - área de Exatas.*

15. SILVA, A. C. S.; SOUZA, G. G.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Europium(III) as a Structural probe in the inverse spinel $Zn_7Sb_2O_{12}$ host structure**, 2007. *Cidade: Natal - RN. Evento: 6th Brazilian MRS Meeting.*

16. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Íons Terras Raras Como Sondas Estruturais: Investigação da Influência de Íons Terras Raras na Dopagem do Semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$**, 2007. *Local: Campus da UNESP. Cidade: São José do Rio Preto; Evento: IV Semana de Química Ambiental e V Semana do Centro-Oeste Paulista.*

17. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Rare Earths Cations as Structural Probes in the Inverse Spinel Type Semiconductor $Zn_7Sb_2O_{12}$ Host Lattice**, 2007. *Local: USP - São Carlos. Cidade: São Carlos. Evento: 2nd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures.*

18. SILVA, A. C. S.; PIRES, A. M.; NOBRE, M. A. L. **Íons Terras Raras Como Sondas Estruturais**, 2006. *Local: Campus da UNESP. Cidade: Bauru. Evento: XVIII CIC - Congresso de Iniciação Científica. Faculdade de Ciências – UNESP.*

V. Organização de evento

1. SILVA, A. C. S. **VI Semana de Química do Centro-Oeste Paulista e I Semana de Química de Presidente Prudente**, 2008.

À Dona Zélia, minha querida mãezinha que não está mais fisicamente entre nós, mas seus ensinamentos e seu amor me acompanharão por toda a vida.

AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora, mãe científica e amiga ***Profa. Dra. Ana Maria Pires***, pela paciência, confiança, credibilidade e atenção.

À ***Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos*** e ao ***Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim*** pela ajuda nos momentos de dúvida e por terem me recebido com carinho no Grupo de Materiais Luminescentes.

Ao ***Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre*** pela ajuda e motivação nos primeiros passos deste trabalho.

À todos os colegas do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML) pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, companhia e momentos de café.

Aos meus amigos do Grupo de Pesquisa de Nanomarcadores e Sondas Luminescentes (NaMSoL) dos quais sinto muitas saudades, mas que a distância não foi capaz de destruir a amizade.

À ***Josiane Aparecida Sobrinho*** pela ajuda, amizade e pelas discussões científicas de extrema importância e fundamentais para a execução deste trabalho.

À ***Profa Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi*** e ao ***Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr.*** pelo apoio e aos colegas dos seminários dos Grupos de Materiais Magnéticos e de Materiais Luminescentes.

À ***Profa. Dra. Silvania Lanfredi*** e a aluna ***Eliane Ayumi Namikuchi*** pelas medidas de difração de raios X.

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

Ao ***Prof. João Veloso***, ***Profa. Teresa Monteiro***, ***Profa. Florinda M. da Costa*** e a aluna ***Joana Rodrigues*** por me receberem na Universidade Aveiro em Portugal e me proporcionarem a primeira experiência no exterior.

À ***CAPES*** e à ***FAPESP*** pelas bolsas concedidas e por fomentarem essa pesquisa.

À Toda a minha família, em especial ao meu pai ***Sr. Nivaldo Bezerra da Silva***, meu irmão ***Arcelino Bezerra da Silva Neto***, minha tia ***Sônia Maria da Silva Calado*** e minha prima ***Aline Karina da Silva Calado*** pelo incentivo, amor e por sempre me apoiarem.

À minha cunhada "irmã" ***Fernanda Conceição Matos***, seus pais, **Sr. Antônio**, **D. Margarida** e toda a família que sempre me acolheram.

Ao ***Artur Guazzelli Leme Silva*** que me acompanhou, me escutou e me incentivou até mesmo nos momentos mais difíceis, me ensinando que podemos sempre olhar as coisas por um outro ângulo.

Às minhas queridas amigas ***Adriana Pereira Duarte***, ***Grazielle Setti***, ***Josiane Clarice Claudino*** e ***Meri Emili Ferreira Pinto*** por dividirem comigo, não apenas um lar, mas companheirismo, experiência e muitas esfirras.

Aos amigos do IQ, ***Cibele***, ***Robson*** e ***Ronaldo***, que foram meus companheiros nas disciplinas da pós-graduação.

Aos moradores do ***Ap. 101 do Bloco E do Crusp*** (Neto, Danilo, Artur e Charles) pela "hospedagem" e aos amigos que passaram pela ***República A-4*** em Presidente Prudente por me proporcionarem os melhores anos da minha vida.

À todos os alunos e voluntários do ***Cursinho Comunitário Pimentas*** que me ensinaram o início desta caminhada.

Ao meu time de Handebol pelos momentos esportivos e de diversão.

... E em memória dos amigos ***Diego Henrique Moreli de Gênova*** *e* ***Bárbara Cristina Sá****.*

[…]

Borboleta parece flor
Que o vento tirou pra dançar
Flor parece a gente
Pois somos semente do que ainda virá

[…]

Descobrir o verdadeiro sentido das coisas
É querer saber demais
Querer saber demais

[…]

E o mundo é perfeito.

(Fernando Anitelli)

RESUMO

A matriz estudada é uma cerâmica a base de $Zn_7Sb_2O_{12}$, que possui estrutura do tipo espinélio inverso. A dopagem desta cerâmica com íons TR gera materiais com propriedades diferentes das da fase original que podem apresentar melhor desempenho. Estudos preliminares, onde foram feitas dopagens do tipo $Zn_{7-3x}TR_{2x}Sb_2O_{12}$ [TR = Ce(III), Pr(III) e Eu(III)], confirmaram a alta capacidade de absorção dos íons TR nesta estrutura pela manifestação de luminescência destes sistemas saturados. Ademais, as propriedades ópticas das amostras dopadas com Eu(III) auxiliaram na avaliação da ocupação dos íons dopantes na estrutura do $Zn_7Sb_2O_{12}$. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi a utilização da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ como estrutura hospedeira dos dopantes Eu(III), Pr(III) e Ce(III), estudando suas características estruturais e espectroscópicas e investigando suas potencialidades como material cintilador. Como objetivo secundário, tentou-se confeccionar uma fibra policristalina a partir do material em pó contendo 9% de Eu(III), através da técnica de fusão de zona com laser. A análise estrutural dos sistemas estudados confirmou a formação da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e pôde-se identificar uma pequena fração das fases β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e Zincita de ZnO, cuja variação foi associada ao tipo do íon dopante. Dados de espectroscopia no IV confirmaram que a ocupação dos dopantes na rede do semicondutor não é substitucional aos sítios de Sb(V) ou Zn(II). Desta forma, a partir da espectroscopia de luminescência, os diversos sítios não substitucionais foram investigados utilizando tanto excitação UV-VIS quanto raios X. No caso do sistema contendo Eu(III) observou-se que, sob excitação via raios X, todos os sítios emitem por meio de um mecanismo óptico intrínseco dos defeitos gerados no sistema sob esta radiação ionizante, enquanto que sob UV-VIS a emissão é mais seletiva. Um estudo de dano por radiação (*radiation damage*), efetuado para as amostras contendo Eu(III), revelou que há um ganho na intensidade de emissão do Eu(III) com o tempo de exposição aos raios X, abrindo uma perspectiva de aplicação deste material como um sensor de radiação ionizante. A fibra, a partir da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 9% de Eu(III), foi preparada com sucesso e sua caracterização ainda está em andamento para uma avaliação da aplicabilidade do material como cintilador. Apesar dos materiais dopados com Ce(III) e Pr(III) não terem manifestado propriedades de cintilação, em termos de fotoluminescência do Ce(III) nesta matriz, o comportamento foi igualmente útil como sonda estrutural. Para as amostras dopadas com Pr(III), a partir da luminescência e de espectroscopia de reflectância difusa, pôde-se concluir que o material apresenta um tipo de transição direta, dado este inédito na literatura até o momento.

Palavras-chave: Luminescência. Sonda Estrutural. Cintiladores. Espinélio. Semicondutores.

ABSTRACT

The matrix studied is a ceramic based on $Zn_7Sb_2O_{12}$ with inverse spinel type structure. The doping of this ceramic with RE ions generates materials with different properties from the original phase that can perform better. In preliminary studies the $Zn_{7-3x}RE_{2x}Sb_2O_{12}$ [RE = Ce(III), Pr(III) and Eu(III)] doped samples were produced and the high absorption capacity of RE ions in this structure was confirmed due to the manifestation of luminescence of these saturated systems. Moreover, the optical properties of samples doped with Eu(III) showed to be useful to evaluate the occupation of dopant in the $Zn_7Sb_2O_{12}$ structure. Thus, the main objective of this study was to use the $Zn_7Sb_2O_{12}$ as a host lattice for Eu(III), Pr(III) and Ce(III) as doping ions, the study of their structural and spectroscopic characteristics and the investigation of its potential as a scintillator material. As a secondary objective, we tried to fabricate a fiber from the polycrystalline powder material containing 9% of Eu(III) using the technique of laser floating zone (LFZ). Structural analysis of the studied systems confirmed the formation of $Zn_7Sb_2O_{12}$ α-phase and it was also identified a small fraction of the $Zn_7Sb_2O_{12}$ β-phase and the Zincita ZnO phase, whose variation was associated with the type of dopant ion. IR spectroscopy data confirmed that the occupation of the semiconductor dopants in the network is not substitutional in relation to Sb(V) or Zn(II) sites. Thus, from the luminescence spectroscopy, the various non-substitutional sites were investigated using both UV-VIS and X-ray excitation sources. In the case of the system containing Eu(III) it was observed that under X-ray excitation all sites emit, that are associated with an intrinsic optical mechanism of the defects generated in the system under that ionizing radiation, while the UV-VIS excitation is more selective. A radiation damage study was made for the samples containing Eu(III) and showed that there is a gain in the intensity of Eu(III) emission with the increasing exposure to X-rays time, opening a perspective of application of this material as a sensor to ionizing radiation. The fiber from the sample $Zn_7Sb_2O_{12}$ doped with 9% of Eu(III) has been successfully prepared and its characterization is still in progress for evaluating the suitability of the material as scintillator. Although the material doped with Ce(III) or Pr(III) did not show scintillation properties, in terms of Ce(III) photoluminescence in this matrix the behavior was also useful as structural probe, while from the luminescence and diffuse reflectance spectroscopy of the samples doped with Pr(III) it could be concluded that the material exhibits a type of direct transition, given this precedent in the literature so far.

Key-words: Luminescence. Structural Probe. Scintillators. Spinel. Semicondutors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Na parte superior da Figura tem-se a representação do processo de luminescência em uma matriz sólida através da absorção de radiação de variados comprimentos de onda por centros ativadores e sequencial conversão de energia para posterior emissão na região do visível. Na parte inferior da Figura tem-se a representação na forma de diagrama de energia simplificado do centro ativador, que pode ser um íon Terra Rara (TR), ao absorver radiação que pode ser reemitida sem perdas (setas roxas) ou então ocorrer perdas não radiativas (seta vermelha) seguida de re-emissão com energia mais baixa (seta azul). 20

Figura 2 – Mecanismos de luminescência em uma matriz M contendo um Ativador A e um sensibilizador S. 21

Figura 3 – Representação da célula unitária da estrutura cristalina do espinélio $LiTaO_3$. 22

Figura 4 – (a) Representação por ligações dos Tetraedros e Octaedros e (b) Representação dos tetraedros e octaedros numa cela unitária do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$. 23

Figura 5 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini. 24

Figura 6 – Níveis de energia e estados radiativos de íons lantanídeos(III). 28

Figura 7 – Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo..... 31

Figura 8 – Representação esquemática da síntese das amostras pelo método Pechini modificado. 35

Figura 9 – Esquema de aquisição de espectros de luminescência no caso da utilização de suporte sólido para acondicionamento da amostra. 38

Figura 10 – Em (1) tem-se o aparato preparado como suporte da amostra e da entrada dos feixes de raios X. Em (2) pode-se notar como o sistema se encaixa ao difratômetro de raios X. A um ângulo de 22,5º a luz emitida pelo composto é transportada por fibra óptica até a câmera CCD. 39

Figura 11 – Esquema do equipamento montado para realizar medidas de cintilação. 39

Figura 12 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos para as soluções sólidas $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$ e $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$ e para a matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante, calcinada em atmosfera de ar.41

Figura 13 – (a) Espectro de emissão a temperatura ambiente da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$ e para a matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante calcinada em atmosfera de ar; (b) Diagrama de níveis de energia do Pr(III)..... 42

Figura 14 – Imagens de MET sob 200 kV da amostra. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração de uma partícula individual. A imagem vista à direita é de alta resolução. 42

Figura 15 – Imagens de MET sob 200 kV da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da amostra também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração de uma partícula individual. A imagem vista à direita é de alta resolução..... 44

Figura 16 – Imagens de MET sob 200 kV da solução sólida $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da mesma amostra também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração das partículas de diferentes dimensões.. 44

Figura 17 – Espectro de EDS da solução sólida de $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$ focando o feixe de elétrons em partículas pequenas (~30 nm) e partículas grandes (~100 nm). 46

Figura 18 – Difratograma de raios X da amostra não dopada $Zn_7Sb_2O_{12}$, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO. 47

Figura 19 – Difratogramas de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparada sem dopante e dopada com 2, 4, 6, 8 e 10% de Eu(III), calcinadas em atmosfera de ar a 1020ºC, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO. 50

Figura 20 – Difratogramas de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparada sem dopante e dopada com 1, 3, 5, 7, 8 e 9% de Eu(III), calcinadas em atmosfera de ar a 1020ºC, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO. 51

Figura 21 – Difratograma de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III) de 0,1 a 5%, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO. 53

Figura 22 – Difratograma de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Ce(III) de 1, 3 e 5%, onde onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 34-394, relativa fase Cerianita do CeO_2. 54

Figura 23 – Difratogramas de raios X da fase $ZnSb_2O_6$ não dopada e dopada com 1% de Eu(III), onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO e JCPDS 75-1037 da fase $ZnSb_2O_6$. 56

Figura 24 – Espectros vibracionais na região do IV da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ obtida pelo método dos precursores poliméricos e tratada termicamente a 1020°C. A direita tem-se a ampliação da região entre 1000 e 370 cm^{-1}. 57

Figura 25 – Espectros vibracionais na região do IV da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ obtida pelo método dos precursores poliméricos e tratada termicamente a 1020°C. No detalhe, tem-se a ampliação da região relativa aos modos vibracionais da molécula de H_2O. 58

Figura 26 – Espectros vibracionais na região do IV do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) nas porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10%. À direita tem-se a ampliação da região entre 1000 e 370 cm^{-1}. 59

Figura 27 – Espectros vibracionais na região do IV do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) nas porcentagens de 1, 3, 5, 7, 8 e 9%. Àdireita tem-se a ampliação da região entre 1350 e 300 cm^{-1}. 60

Figura 28 –Variação dos Espectros vibracionais na região do IV com a composição de níquel dopante para a fase $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ (x = 0; 1; 2; 3; 3,2 e 4). 62

Figura 29 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para os precursores do espinélio invertido $Zn_7Sb_2O_{12}$. 63

Figura 30 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras da fase espinélio inverso ($Zn_7Sb_2O_{12}$) e ilmenita ($ZnSb_2O_6$) pura e dopada a 1% de Eu(III). 63

Figura 31 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras dopadas com 0,1 a 5% de Pr(III). 64

Figura 32 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras dopadas com 1 a 5% de Ce(III). 65

Figura 33 – Espectros RAMAN da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem e com Eu(III) nas % de 2, 4, 6, 8 e 10%..... 66

Figura 34 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®, para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) nas porcentagens de 2 a 10% em mol. 67

Figura 35 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®, para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) nas porcentagens de 1 a 9% em mol. 68

Figura 36 – Ampliação da região de 440 a 550 nm do Espectro de reflectância difusa no UV-VIS do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 9% de Eu(III). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Eu(III) como dopante na matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$. 69

Figura 37 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Pr(III) nas porcentagens de 0,1 a 5% em mol. 69

Figura 38 –Ampliação da região de 420 a 660 nm do Espectro de reflectância difusa no UV-VIS do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 5% de Pr(III). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Pr(III) como dopante na matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$. 70

Figura 39 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Ce(III) nas porcentagens de 1, 3 e 5% em mol. 71

Figura 40 – Imagem das amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparado sem dopante e dopado com Ce(III) nas porcentagens de 1, 3 e 5% em mol, respectivamente..... 71

Figura 41 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta® para as amostras do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$, da fase $ZnSb_2O_6$ nominalmente pura e dopada com 1% de Eu(III) em mol. 72

Figura 42 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta® para a amostra do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$. 72

Figura 43 - Gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^n$ x $h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa no espectrofotômetros Cary® das amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ pelos métodos (a) direto e (b) indireto, respectivamente. 73

Figura 44 – Comparação dos valores de *bandgap* (n = 2 – Direto) do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III), Pr(III) e Ce(III) em diferentes porcentagens, assim como para a fase $ZnSb_2O_6$ nominalmente pura e dopada com Eu(III). 74

Figura 45 – (a) Espectro de reflectância difusa no UV-VIS e (b) Gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^2$ x $h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa no espectrofotômetros Cary® para o ZnO. ... 75

Figura 46 – Espectros de excitação e de emissão, respectivamente, à temperatura ambiente, da amostra $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 2% de Eu(III). 76

Figura 47 – Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com Eu(III) de 1 a 10%. 77

Figura 48 – Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com Eu(III) de 1 a 10%. 78

Figura 49 – Sistemas cristalinos e grupo espacial ao qual pertencem as fases α-$Zn_7Sb_2O_{12}$, β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e fase Zincita de ZnO..... 79

Figura 50 – Representação da cela unitária do Espinélio α-$Zn_7Sb_2O_{12}$..... 79

Figura 51 – Representação da cela unitária da Ordonezita de $ZnSb_2O_6$. 80

Figura 52 – Espectros de emissão à temperatura ambiente da amostra $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III). No detalhe tem-se a ampliação 570 a 585 nm para avaliar o formato do pico relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. 80

Figura 53 – Espectros de excitação de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 7% de Eu(III) ($\lambda_{emis.}$ = 575, 578, 616 e 609,4 nm). Na segunda figura têm-se espectros de excitação ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, $\lambda_{emis.}$ = 574,5 e 578,5 nm). .. 81

Figura 54 – À esquerda, espectro de emissão da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III) fixando o comprimento de onda de excitação em 463,3 nm. Abaixo, tem-se a ampliação da região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. À direita da Figura, têm-se os espectros de excitação relativos à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para cada comprimento de onda indicado pelas letras de (a) à (e). 82

Figura 55 – À esquerda, espectro de emissão da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III) fixando o comprimento de onda de excitação em 463,3 nm. Abaixo, tem-se a ampliação da região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. À direita da Figura, têm-se os espectros de emissão relativos à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para cada comprimento de onda indicado pelas letras de (a) à (d). 83

Figura 56 – Espectros de excitação e de emissão, respectivamente, à temperatura ambiente, da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III)..... 84

Figura 57 – Espectros de excitação e emissão, respectivamente, à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopada com Pr(III) de 0,1 a 5%. 84

Figura 58 – Porcentagem *versus* intensidade relativa da transição $^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ do íon Pr(III)..... 85

Figura 59 – Espectros de excitação e emissão, respectivamente, à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1, 3 e 5% de Ce(III). 86

Figura 60 – Espectros de luminescência sob excitação de raios X, à temperatura ambiente, das amostras de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopadas com 1, 3,5, 7, 8 e 9% de Eu(III). 87

Figura 61 – Comparação dos espectros de luminescência sob fonte de excitação de UV-VIS ($\lambda_{Exc.}$ 463,3 nm) e raios X, obtidos à temperatura ambiente do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III)..... 88

Figura 62 – Sobreposição dos espectros de luminescência sob fonte de excitação de UV-VIS (Figura 55) e raios X, obtidos a temperatura ambiente da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III).. 89

Figura 63 – (I) Espectros de excitação do TiO_2 : Eu(III) monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com emissão em (a) 613,3 nm, (b) 616,7 nm, e (c) 618,1 nm. (II) Espectros de emissão com excitação fixada em (a) 343 nm, (b) 464 nm, (c) 470 nm e (d) 472 nm. Todos realizados a 10 K e calcinados a 400°C. 89

Figura 64 – Intensidade integrada do espectro de emissão relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para as amostras dopadas de 2 a 10% de Eu(III) sob excitação na região do UV-VIS ($\lambda_{Exc.}$ 463,3 nm) e raios X. 90

Figura 65 – Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu) da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III)..... 92

Figura 66 – Representação esquemática do processo de LFZ e o sistema utilizado no crescimento das fibras na Universidade de Aveiro..... 94

Figura 67 – Imagens do processo de crescimento das fibras através do método de LFZ. 94

Figura 68 – Imagens do processo de crescimento das fibras e concomitante evaporação e recristalização do ZnO através do método de LFZ. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Natureza de emissão do Eu(II) em termos da coordenação e da simetria do sítio. 29

Tabela 2 – Características dos reagentes utilizados na obtenção de óxidos por síntese química. 33

Tabela 3 – Distâncias inter-atômicas (*d*) medidas durante a aquisição das imagens de MET através do padrão de difração de raios X de partículas individuais das amostras da matriz sem dopante, com Praseodímio e com Cério comparada com as distâncias inter-atômicas da matriz[40]..... 45

Tabela 4 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$. 48

Tabela 5 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III). 52

Tabela 6 – Largura a meia altura (FWHM) do pico de I/I_0 = 100% e d_{hkl} = *~2,589,* para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) de 1 a 10%..... 53

Tabela 7 – Modos vibracionais da molécula de H_2O no estado líquido e do valor médio observado nos espectros da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com íons Eu(III) em diferentes porcentagens. 58

Tabela 8 – Posições das componentes dos modos vibracionais de ν_1 e ν_2, característicos do espinélio inverso, para as amostras da matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) em diferentes porcentagens..... 59

Tabela 9 – Valores dos raios iônicos em diferentes números de coordenação dos cátions presentes na estrutura do tipo espinélio do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III). 61

Tabela 10 – Posições das componentes dos modos vibracionais de ν_1 e ν_2, característicos do espinélio invertido, para as amostras da matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com íons Pr(III) ou Ce(III) em diferentes porcentagens. 64

Tabela 11 – Atribuição das posições observadas nos espectros de reflectância, relativa às transições do íon Pr(III) como dopante no $Zn_7Sb_2O_{12}$. 70

Tabela 12 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) de 1 a 10%. ... 73

Tabela 13 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Pr(III) e Ce(III). 74

Tabela 14 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante, da fase $ZnSb_2O_6$ pura e dopada com Eu(III) 1% em mol. 74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO **18**

1.1 - Luminescência dos Íons Terras Raras (TR) **18**
1.2 - Estrutura do Tipo Espinélio **22**
1.3 - Metodologia de Preparação da Matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ **24**

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **25**

3. OBJETIVOS **32**

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS **33**

4.1 - Relação de reagentes **33**
4.2 - Síntese das amostras puras e dopadas com Eu(III) ou Pr(III) ou Ce(III) **33**

5. CARACTERIZAÇÕES **36**

5.1 - Difração de Raios X (DRX) **36**
5.2 - Espectroscopia vibracional na região do IV (IV) **36**
5.3 - Espectroscopia Raman **37**
5.4 - Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa **37**
5.5 - Microscopia eletrônica de Transmissão (MET). **37**
5.6 - Espectroscopia de Luminescência na região do UV-VIS **37**
5.7 - Espectroscopia de Luminescência com excitação por raios X (XEOL) **38**

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO **40**

6.1 - Soluções sólidas da matriz contendo Ce(III) e Pr(III) **40**
6.2 Matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Eu(III), Pr(III) ou Ce(III) **47**

6.2.1 Difração de Raios X (DRX) *47*
6.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV *57*
6.2.3 Espectroscopia Raman *66*
6.2.4 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa *67*
6.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência *76*
6.2.6 Espectros de Luminescência com Excitação via Raios X *87*
6.2.7 Crescimento: Fusão de zona com laser (LFZ) *93*

7. CONCLUSÕES **96**

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS **98**

REFERÊNCIAS……..…...**99**

ANEXOS..……..…...**103**

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Luminescência dos Íons Terras Raras (TR)

Os íons terras raras (TR) são largamente utilizados na dopagem de alguns tipos de matrizes e têm despertado o interesse de pesquisadores devido às suas aplicações como materiais luminescentes. Atualmente, estudos são realizados com o objetivo de se obter luminóforos cada vez mais eficientes, na tentativa de novas descobertas sobre as características estruturais e elétricas de algumas matrizes[1].

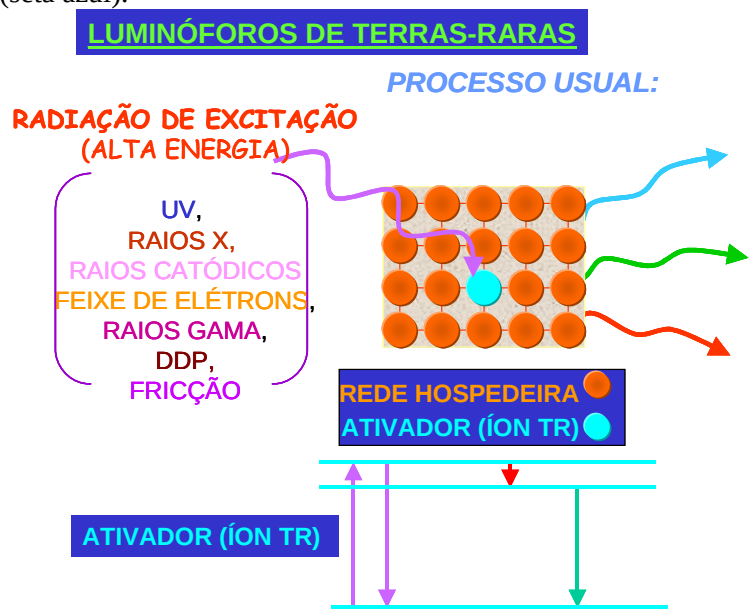
Os íons terras raras incluem os elementos lantanídeos (Ln), mais o Escândio e o Ítrio. A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, visto que são mais abundantes que muitos outros (com exceção do promécio que não ocorre na natureza). Receberam essa denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras[1]. A utilização de terras raras na indústria se iniciou com a fabricação de camisas de lampiões. Conforme as propriedades desses elementos foram se tornando mais conhecidas, sua utilização passou a ser maior, por exemplo, na produção de "*mischmetal*" para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas. Com o desenvolvimento tecnológico, as terras raras vêm ganhando um novo espaço e suas aplicações se tornaram muito abrangentes, sendo utilizadas como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na composição de materiais luminescentes, com aplicação em dispositivos geradores de imagens, na fabricação de tubos de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes e na fabricação de lasers. Os íons terras raras também são utilizados como sonda espectroscópica no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo, o fluoroimunoensaio, onde os complexos desses metais são utilizados em imunologia para diagnóstico clínico, método aplicado na investigação de enzimas, anticorpos, células e hormônios, entre outros[1, 2].

As diversas utilizações dos íons TR são devido, principalmente, às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, em especial do Eu(III), onde as propriedades luminescentes são consequência de transições eletrônicas no orbital $4f^{6}$ incompleto, permitindo assim, sua utilização como sonda estrutural em vários sistemas[3, 4]. Estes íons com estado de oxidação (III), com relação ao arranjo espacial, tem número de coordenação que pode variar de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns. Na configuração eletrônica dos íons trivalentes, observa-se que os orbitais 4f estão

localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p (com exceção do Sc e do Y, que não possuem elétrons no orbital 4f).

Os íons Ln(III) são paramagnéticos com exceção de Y(III), La(III) e Lu(III), que são diamagnéticos. Nos compostos com esses íons trivalentes a luminescência, em geral, é devida às transições f-f. Como os elétrons 4f são internos só existem efeitos muito fracos do campo dos ligantes. Em consequência, as propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico e as transições ópticas são geralmente muito finas[3]. Essas transições f-f são proibidas (regra de Laporte), por isso suas transições ópticas são geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microsegundos a milisegundos[1]. A luminescência, que é o fenômeno de conversão de energia eletromagnética, em geral, é devido à transição dos elétrons neste orbital e esta transição independe da natureza da matriz hospedeira, a qual afeta apenas a estrutura fina do espectro de luminescência[4, 5]. Além das transições f-f, as 4f-5d também são possíveis e geram bandas mais intensas que as da primeira. A luminescência do Eu(II) ($4f^7$) e Ce(III) ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição. Transições entre níveis internos são observadas em vários semicondutores[1, 3, 6, 7]. As emissões luminescentes envolvem transições eletrônicas entre os estados eletrônicos característicos da substância emissora, desta forma, o fenômeno luminescente é essencialmente uma emissão espectroscópica. De um modo geral, a luminescência é um elemento óptico produzido quando um material é excitado, ou seja, quando exposto a algum tipo excitação, os luminóforos absorvem energia e a convertem em radiação, exibindo assim uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons (Figura 1).

Figura 1 – Na parte superior da Figura tem-se a representação do processo de luminescência em uma matriz sólida através da absorção de radiação de variados comprimentos de onda por centros ativadores e sequencial conversão de energia para posterior emissão na região do visível. Na parte inferior da Figura tem-se a representação na forma de diagrama de energia simplificado do centro ativador, que pode ser um íon Terra Rara (TR), ao absorver radiação que pode ser reemitida sem perdas (setas roxas) ou então ocorrer perdas não radiativas (seta vermelha) seguida de re-emissão com energia mais baixa (seta azul).



Fonte: Elaborada por Pires, A. M. (2006).

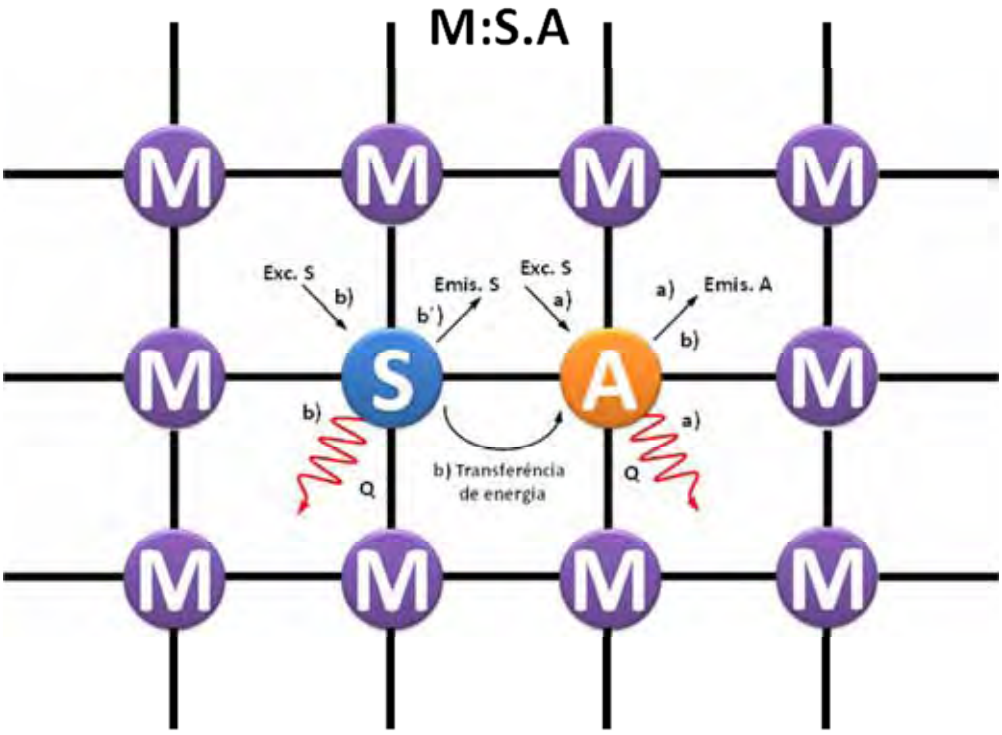
A luminescência pode ser classificada de várias maneiras. Quando se considera a fonte de excitação, se ela for radiação eletromagnética, frequentemente ultravioleta, denomina-se fotoluminescência; quando a excitação é feita através de feixe de elétrons é denominada catodoluminescência; na eletroluminescência, a excitação ocorre por diferença de potencial elétrico; na triboluminescência, por energia mecânica, na quimiluminescência, por energia de reações químicas, entre outras. Íons TR são bons ativadores para materiais luminescentes[7, 8, 9], entretanto, apresentam emissão pouco eficiente quando excitado de forma direta. Isto ocorre porque os íons TR não têm absortividades molares altas, então, para que haja a emissão usa-se um sensibilizador, que pode ser um íon ou mesmo uma molécula, ou seja, algum ligante que absorva a luz incidente transferindo a energia para o TR. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Portanto, materiais luminescentes constituem-se de uma rede cristalina e um ativador que é o centro luminescente. A radiação não é absorvida pelo ativador, então o sensibilizador absorve energia e subsequentemente a transfere para o ativador, o qual emite esta energia radiativamente (geralmente na região do visível), sendo que parte da energia inicial pode ter sido perdida, através de transferência de calor na rede hospedeira (Figura 2). Portanto, a

principal propriedade da luminescência é a emissão de luz e esta provém da absorção de energia, que pode ser promovida tanto pela matriz hospedeira quanto pelo centro ativador, que posteriormente transferem a energia aos centros emissores, os íons terras raras[1, 7]. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon TR, assim como o arranjo geométrico ao redor dos íons, depende da natureza química e das propriedades do ligante coordenado a este íon[10]. Na Figura 2 tem-se uma representação esquemática do papel do ativador A e do sensibilizador S no processo da luminescência. Na maioria dos casos, todo raio emitido tem sua origem nos centros A e são resultantes de transições de elétrons entre estados de energia característicos do ativador. Duas vias são possíveis para levar o ativador a estados excitados:

1) O centro A absorve diretamente a excitação (a). O retorno ao estado fundamental se traduz em uma luminescência e em dissipação de calor (Q).

2) O ativador A é excitado indiretamente pelo sensibilizador S e/ou pela matriz M; neste caso S (e/ou M) absorvem a energia de excitação e a transferem a A por mecanismos de interações diversas (b) ou observa-se luminescência e desativação não radiativa de S (e/ou M) (b').

Figura 2 – Mecanismos de luminescência em uma matriz M contendo um Ativador A e um sensibilizador S.

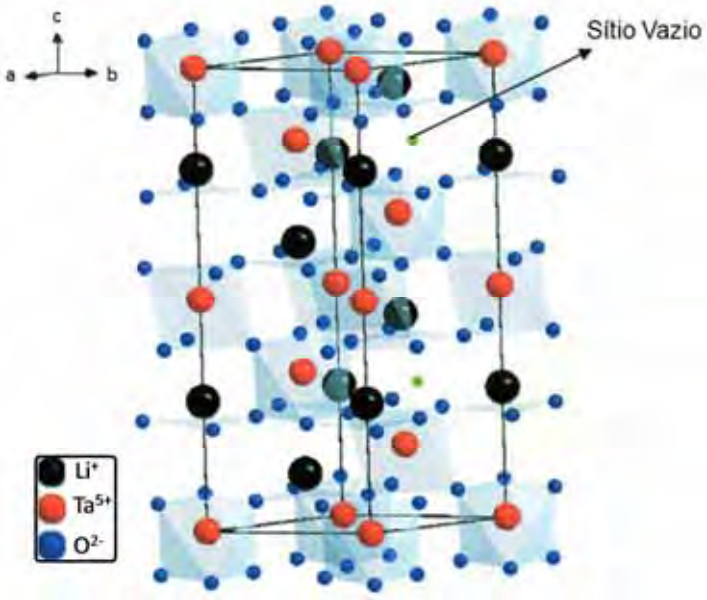


Fonte: Adaptada de Pires (2008)[7].

1.2 - Estrutura do Tipo Espinélio

AB_2O_4 é a fórmula química da estrutura do tipo espinélio normal, que é um óxido ternário. *A* representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e *B* representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica[11] (Figura 3). A distribuição pode ser escrita da seguinte forma $(A)[B_2]O_4$, onde os colchetes representam os sítios octaédricos e os parênteses, sítios tetraédricos. Já o espinélio inverso possui o arranjo cuja representação é $(B)[AB]O_4$ [12].

Figura 3 – Representação da célula unitária da estrutura cristalina do espinélio $LiTaO_3$.



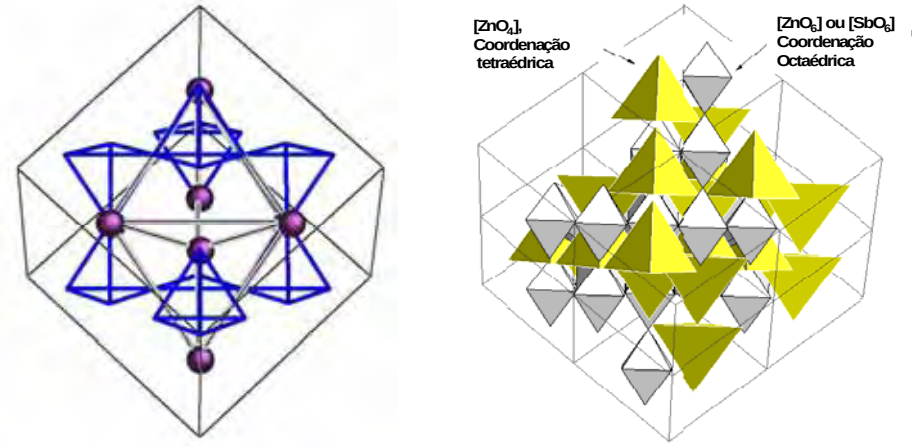
Fonte: Adaptada de GASPAROTTO, G. (2007) [13].

Sistemas óxidos com estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4) podem apresentar propriedades magnéticas, elétricas, catalíticas e sensoras (temperaturas e gases). Cerâmicas a base de $Zn_7Sb_2O_{12}$, espinélio inverso, por sua vez, vem sendo estudadas em particular por suas propriedades elétricas como sensores de temperatura[14, 15, 16]. Esta cerâmica é um semicondutor e à temperatura ambiente, portanto, alguns elétrons podem ser termicamente excitados na banda de valência para a banda de condução e nessa condição, o material pode conduzir eletricidade. Quando átomos são inseridos deliberadamente e substituem uma fração pequena de átomos da matriz tem-se o que se pode chamar de dopagem[6]. A adição de dopantes possibilita um maior controle sobre as propriedades físicas apresentadas pelo

material, uma vez que essas podem ser intensificadas ou inibidas, dependendo do tipo e da quantidade de dopante utilizado.

O semicondutor zinco-antimônio $Zn_7Sb_2O_{12}$ é estudado como varistor de baixa voltagem, que é nome dado a um dispositivo cerâmico caracterizado por apresentar uma relação não-linear entre a tensão aplicada (U) aos seus terminais e a corrente elétrica (I) produzida[17]. O $Zn_7Sb_2O_{12}$, que é conhecido por cristalizar na estrutura de espinélio inverso, em que 8 das posições tetraédricas são ocupadas por Zn(II) e 16 das posições octaédricas, por Sb(V) e Zn(II) ao acaso[18, 19, 20]. Esta fase apresenta a interessante característica comum aos espinélios: acomodar em sua estrutura grande quantidade de cátions, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferentes das da fase original[21]. Na Figura 4 tem-se a representação da estrutura da cela unitária do espinélio.

Figura 4 - (a) Representação por ligações dos Tetraedros e Octaedros e (b) Representação dos tetraedros e octaedros numa cela unitária do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$.



(a) (b)

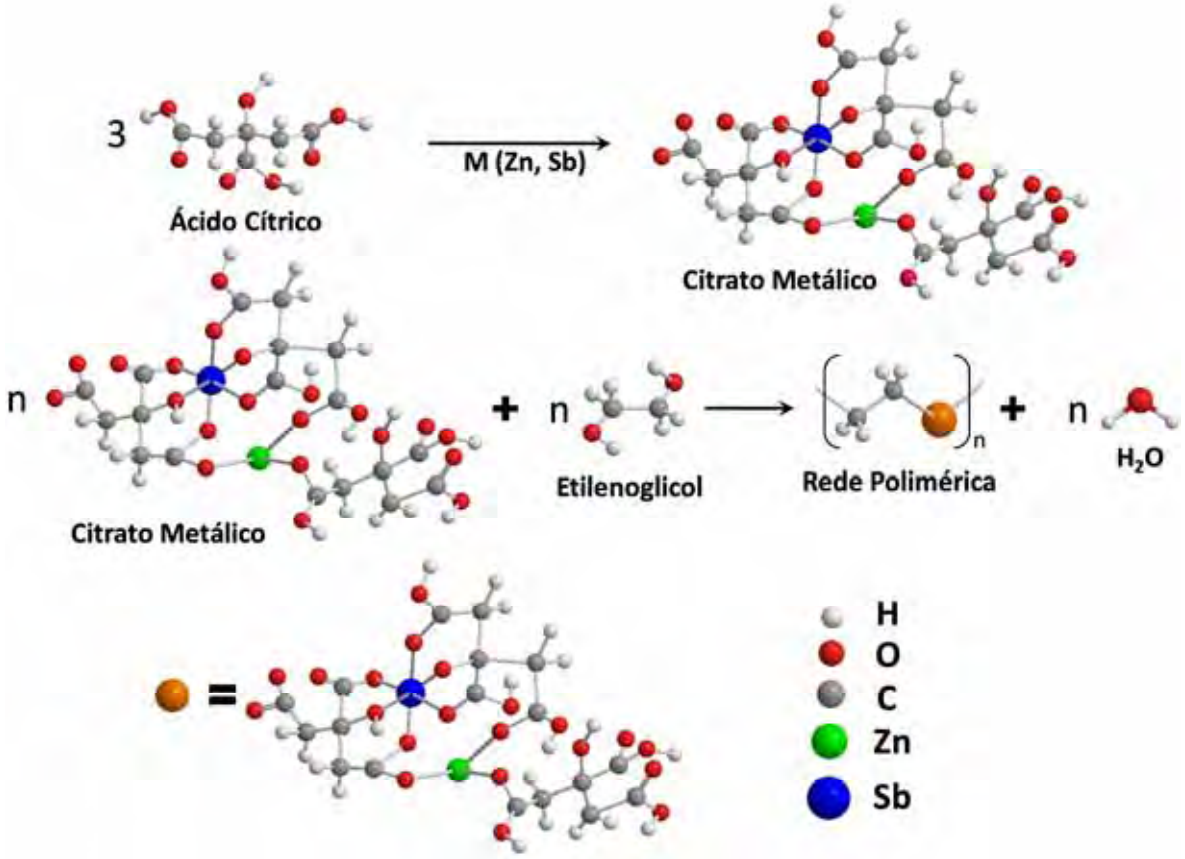
Fonte: Figura gerada a partir dos dados cristalográficos no software CaRIne Crystallography®. Extraída de SILVA, A. C. S (2010)[20].

O desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas tais como, fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL) e propriedades ópticas não-lineares, pode levar à elaboração de novos dispositivos, que apresentem melhor desempenho. Semicondutores amorfos podem substituir semicondutores monocristalinos em uma série de aplicações, em particular quando o fator custo é importante ou nos casos em que a dimensão do dispositivo é fator limitante[22].

1.3 - Metodologia de Preparação da Matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$

A cerâmica $Zn_7Sb_2O_{12}$ pode ser preparada a partir do método de síntese química desenvolvido por Pechini, conhecido como método dos complexos poliméricos, que é utilizado na obtenção de pós cerâmicos via síntese química. O processo foi originalmente desenvolvido por Pechini com o intuito de desenvolver pós de óxidos multicomponentes, materiais dielétricos com estequiometria controlada, o que, através do método convencional, ou seja, síntese de estado sólido, é bastante difícil. A ideia fundamental do método Pechini é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos. A imobilização de complexos metálicos, em uma rede polimérica orgânica rígida, pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade química[23, 24]. Este método se baseia na utilização da solução dos nitratos de metais com uma quantidade já calculada de ácido cítrico e etilenoglicol. Ocorre, então, a formação de uma resina polimérica, que é calcinada a uma determinada temperatura para a obtenção do pó nanocristalino (Figura 5) [12, 25, 26, 27].

Figura 5 – Representação da formação da rede polimérica a partir do método Pechini.



Fonte: Extraída de SILVA, A. C. S. (2010)[20].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em um átomo ou íon, há várias maneiras de se arranjar os elétrons de acordo com seus números quânticos dos momentos angulares de spin e orbitais[4]. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas em níveis discretos, caracterizados pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, ... correspondente às letras S, P, D, F, ...), o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J, resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, com degenerescência 2J + 1. A multiplicidade de spin dos estados eletrônicos assume valores 2S + 1, onde S é o valor absoluto da soma algébrica dos spins dos elétrons individuais[4, 28]. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante. As transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ são principalmente, de dois tipos:

- *Dipolo Elétrico* – Obedecem as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 6$, $|\Delta J| \leq 6$, $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se J ou J´ = 0 (exceto para $0 \leftrightarrow 0$)

- *Dipolo Magnético* – Obedecem as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$).

As transições eletrônicas são definidas pelas regras de seleção e só são permitidas se as multiplicidades de spin forem idênticas. A variação do número quântico J deve ser 0 ou ± 1 e a transição só será permitida se o símbolo do estado variar em 1 unidade ($S \rightarrow P$)[7]. Essas transições são, em princípio, proibidas (regra de Laporte) pelo mecanismo de dipolo elétrico, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons, porém, podem ocorrer segundo um mecanismo de dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou dipolo elétrico induzido. Muitas das transições 4f são também, proibidas por spin, visto que as transições entre estados de multiplicidade diferente não são permitidas por dipolo magnético. Porém, estas transições ocorrem devido a misturas de estados[29, 30].

No caso da transição de transferência de carga, ambas as transições, ligante-metal e metal-ligante, são permitidas pela regra de seleção de Laporte. De um ponto de vista prático, estas transições são utilizadas, em materiais luminescentes, para transferir energia e aumentar a eficiência da emissão de transições f-f dos íons Eu(III), por exemplo [31].

As transições 4f-5d correspondem à promoção de um elétron na subcamada 5d e também são permitidas pela regra de paridade. Comparável à transição de transferência de carga, originam bandas muito mais intensas que as transições tipo f–f, mas essas bandas são geralmente muito largas e influenciadas pela natureza dos ligantes[32].

A importância da luminescência dos íons TR está relacionada com suas características peculiares como bandas estreitas de emissão e de absorção e estados excitados de longa duração. Tais características derivam da sua estrutura eletrônica, e na maioria dos casos a emissão dos íons TR se deve às transições dentro dos subníveis f parcialmente preenchidos e protegidos do ambiente pelos elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente dos íons são, geralmente, refletidas como pequenas variações nos níveis de energia e nas intensidades de suas finas linhas espectrais [30, 3].

Características morfológicas e estruturais são fatores importantes na obtenção de materiais luminescentes. Nanopartículas semicondutoras dopadas com lantanídeos apresentam significativa elevação de transições radiativas e o decréscimo no tamanho das partículas implica diretamente em um aumento da eficiência de emissão de pós-fosforescentes, o que justifica o crescente aumento nos estudos sobre lantanídeos dopando materiais nanocristalinos, com partículas de diâmetro inferior a 100 nm.

No presente trabalho, o principal elemento TR utilizado é o európio, número atômico 63, que é um dos mais interessantes entre os lantanídeos, especialmente no estado de oxidação +3, onde as principais emissões observadas na região do visível ocorrem a partir do estado excitado $^5D_0$ para os de menor energia $^7F_{0\text{-}6}$, podendo ser observadas também as transições a partir do estado $^5D_{1,\,2,\,3}$. O espectro de emissão destas transições apresenta linhas geralmente finas e sensíveis ao campo cristalino ao redor dos íons metálicos. Com J=0 no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J=0$, 2, 4, 6. Dentre elas, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na região de 610 nm é geralmente a mais intensa em sólidos, considerando tanto complexos como matrizes inorgânicas, e é chamada de hipersensitiva, ou seja, é bastante sensível ao ambiente em que se encontra o íon európio. Sua intensidade, porém, pode ser alterada em até 100 vezes devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico[3, 33]. A transição com $\Delta J=1$ ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é permitida por dipolo magnético, por isso, não sofre alteração de intensidade e está presente no espectro na região de 580 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado. Assim, estabelecendo-se uma relação entre a intensidade destas duas bandas na emissão do sistema é possível predizer o ambiente químico em que o íon Eu(III) está associado, bem como a simetria existente. A presença da banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que o íon Eu(III) se encontra em ambiente que não possui centro de inversão[4, 30, 34, 35,]. A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é permitida apenas nos grupos de simetria C_{nv}, C_n ou C_s. A presença da banda correspondente a esta transição nos espectros de emissão do Eu(III) indica que o sistema emissor pertence a um destes grupos de simetria. A transição entre dois níveis de J = 0, não

deve apresentar nenhum desdobramento devido ao efeito do campo cristalino. Qualquer assimetria no contorno desta banda é atribuída à presença de mais de um sítio de Eu(III) emissor [36].

Outro aspecto importante da espectroscopia do Eu(III) é seu uso como sonda analítico-estrutural, que é uma propriedade devido às transições eletrônicas no orbital $4f^6$ incompleto. Através do espectro de excitação pode-se predizer quais átomos ou grupos estão ligados ao íon metálico, ou seja, como a multiplicidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é igual a 1, pode-se saber a quantidade de centros emissores diferentes, pela quantidade de picos na região espectral referente a esta transição[7, 35].

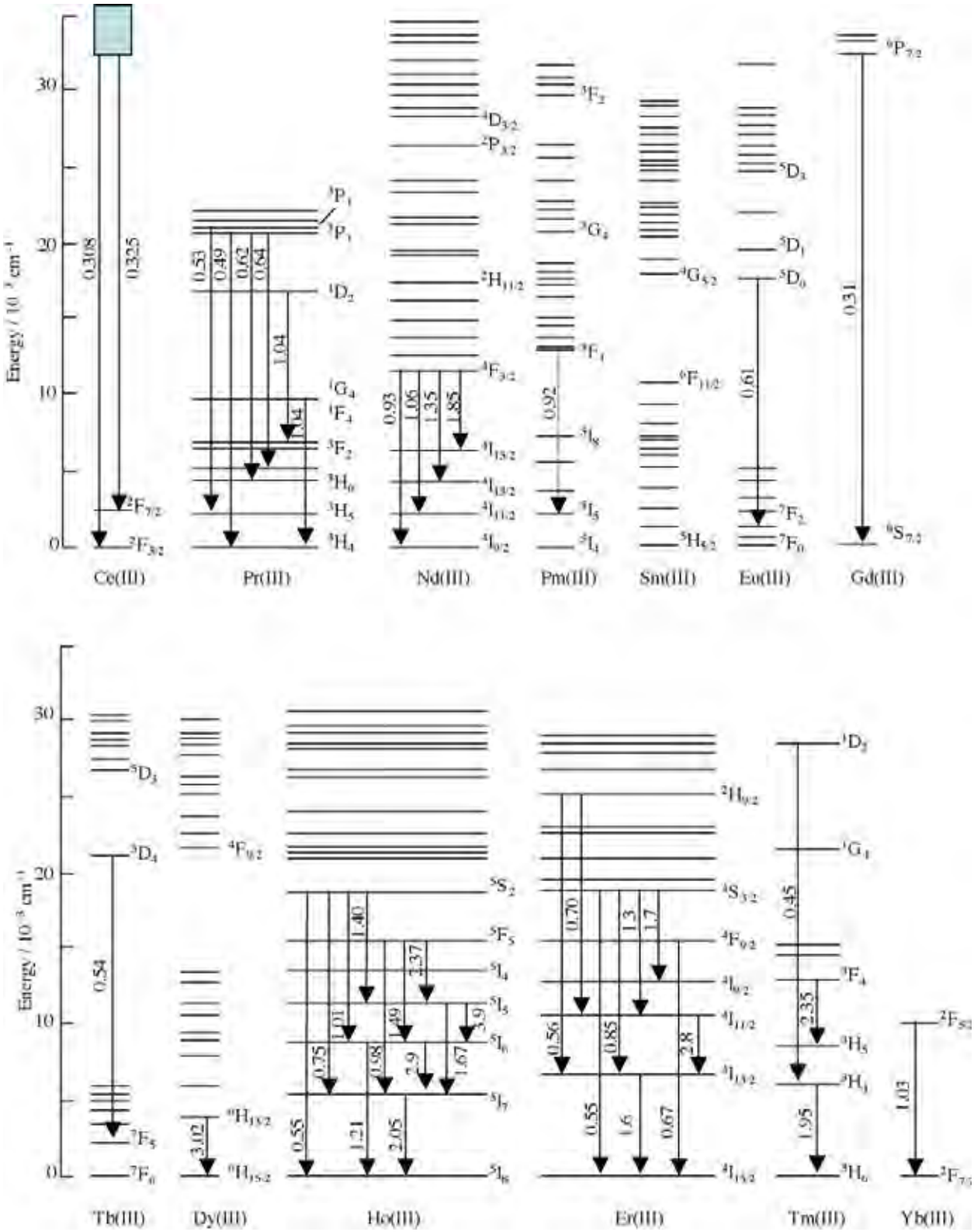
Uma mudança na intensidade das bandas de emissão, assim como uma supressão na emissão de uma molécula orgânica, provê informações sobre a distância e a estequiometria de ligação formada no complexo. Por exemplo, com medidas de tempo de vida de emissão em meio de H_2O e D_2O pode-se saber o número de molécula de água ao redor do Eu(III). Devido a estas propriedades, o Eu(III) vem sendo muito utilizado na determinação e identificação de moléculas com diferentes importâncias biológicas[13, 30].

Na Figura 6 têm-se os diagramas de níveis de energia dos íons terras raras do Ce ao Yb no estado de oxidação (III). Estes níveis são definidos pelas diversas perturbações que intervém eletronicamente, considerando-se o íon livre (interações coulombianas, acoplamento spin-órbita) e o íon incorporado em um retículo (campo cristalino).

Esses diagramas, Figura 6, comportam níveis discretos e bandas largas:

- os níveis discretos correspondem aos elétrons $4f^n$ protegidos do ambiente do íon pelas camadas eletrônicas externas.
- as bandas largas correspondem à dois tipos: em estados $4f^{n-1}5d$, onde um elétron 4f é transferido ao nível 5d (exemplo: em Tb(III) ocorre a transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$); em estados de transferência de carga, onde um dos elétrons dos ânions com características do retículo passam para a órbita 4f do íon central de terra rara (Eu(III): $4f^6 2p^6 \rightarrow 4f^7 2p^5$). Neste caso ocorre um reforço de estabilidade, quando se passa às órbitas $4f^n$ vazias (n = 0), semipreenchidas (n = 7) ou cheias (n = 14).

Figura 6 – Níveis de energia e estados radiativos de íons lantanídeos(III).



Fonte: Extraída de HASEGAWA, Y. (2004)[37].

A forma espectral da emissão, portanto, está diretamente relacionada às transições eletrônicas possíveis. Desta forma, têm-se entre os luminóforos de terras raras, tanto emissores de raias como emissores de bandas, de acordo com o tipo de transição envolvida, seja f → f ou f → d, respectivamente. Para os emissores de raias - todos os íons terras raras trivalentes: $4f^n$, n ≠ 0 ou 14, com exceção do Ce(III) - a repartição espectral da emissão é determinada pelo número e intensidade das diversas transições radiativas, as quais as energias são praticamente independentes da matriz, e sensivelmente influenciados pelo retículo, pela quantidade de ativador e pelo modo de excitação. Por outro lado, com relação aos emissores de bandas, Eu(II) e Ce(III), por exemplo, a posição espectral associada a uma dada transição varia de uma matriz para outra. O íon Eu(II) é particularmente demonstrativo desse efeito, pois se pode deslocar a banda de emissão da região do vermelho no espectro eletromagnético ao UV próximo, trocando-se a matriz ou variando-se a coordenação e simetria do sítio de Eu(II), a banda $4f^65d$ pode localizar-se suficientemente acima do nível $^6P_{7/2}$, de tal forma que se observe emissão f → f à temperatura ambiente (Tabela 1). A conclusão prática que se pode ter, através destas informações, é que existe uma terra rara específica para cada problema ou aplicação de luminescência colocado [7].

Tabela 1 – Natureza de emissão do Eu(II) em termos da coordenação e da simetria do sítio.

	Tipo Estrutural	**Coord. do Eu**	**Emissão/cm^{-1}**	**Atribuição**
CaF_2		8	24000	
SrF_2	fluoreto cub. Fm3m	8	25000	
BaF_2		8	25500	banda **d → f**
$BaMgF_4$	$BaMnF_4$ ortor. $Cmc2_1$	8	26500	
$CaBeF_4$	$CaSO_4$ quadr. 14_1amd	8	26600	
$SrBeF_4\gamma$	monazita monocl. $P2_1/n$	8	29000	
$SrBeF_4\beta$		9	29000	banda **d → f**
$BaBeF_4$	$BaSO_4$ ortor. Pbnm	10	28000	+
$EuBeF_4$		10	28000	raia **f → f**
$BaLiF_3$	peroviskita cub. Pm3m	10	29500	
$K_2Sr(BeF_4)_2$	$K_2Pb(SO_4)_2$	12	29500	
BaY_2F_8	$BaTm_2F_8$	12	30000	
$SrSiF_6$	$BaSiF_6$ hex. R5m	12	32000	raia **f → f**
$BaSiF_6$		12	32000	

Fonte: Extraída de Pires (2008)[7].

Quando a fonte de excitação em uma medida de Espectroscopia de Luminescência são raios X, raios γ ou feixes de partículas (prótons, nêutrons, elétrons) de alta energia e o material ao absorver a energia, a transforma em radiação ultravioleta ou visível, tem-se o chamado processo de cintilação e materiais deste tipo são chamados de cintiladores. Tais materiais são extensamente aplicados em detectores em física de alta energia, radiologia médica, tomografia computadorizada, sistemas de segurança, entre outras[38].

As características luminescentes são obviamente as mais importantes de um cintilador. A primeira a se destacar é o máximo de emissão do cintilador, pois a partir dessa informação será definido o tipo de fotodetector que será utilizado. A resposta luminosa (que pode ser entendida como um rendimento quântico global da cintilação) do cintilador é definida como o número de fótons emitidos por MeV (10^6 eV) de energia incidente e geralmente é representado por l. Nem sempre é requerida uma resposta luminosa elevada na detecção de partículas ou radiações de alta energia. Este fator é limitante quando a energia que será detectada é baixa ou constante com o tempo. Existe uma relação de proporção entre um cintilador com elevada resposta luminosa e o número de pares elétron-buraco (e^--h^+) criados quando o cintilador absorve energia.

Este número é proporcional à razão entre a energia média para se criar um par e^--h^+ e a energia de recombinação do par. Um dos fatores mais importantes na definição da resolução do cintilador é o tempo de vida da emissão que será detectada[38].

O mecanismo de cintilação pode ser dividido em três etapas. Na primeira etapa o processo de ionização cria buracos nas camadas mais internas dos íons do cristal, ocorrendo a emissão de elétrons primários, seguida por decaimento radiativo (raios X secundários), decaimento não radiativo (formação de elétrons Auger) e espalhamentos inelásticos elétron-elétron, num intervalo de tempo de 10^{-15} a 10^{-13} s. Tipicamente, essa etapa envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um par elétron-buraco (*bandgap* do cristal)[38].

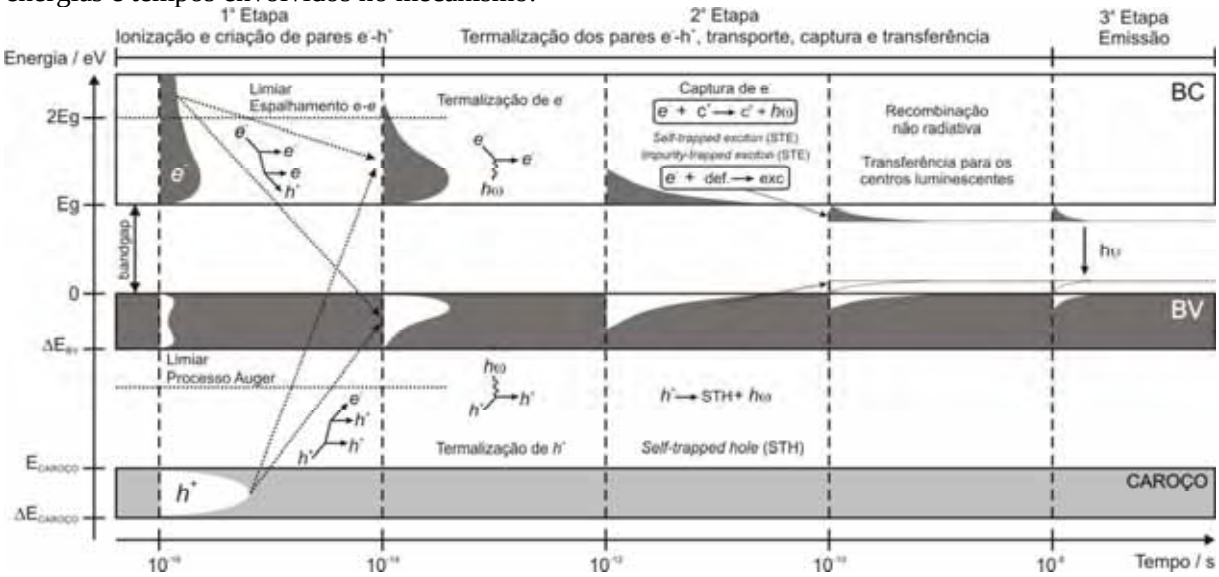
A segunda etapa é caracterizada pela migração da energia absorvida até um limiar inferior ao capaz de gerar ionizações. Neste ponto, ocorre a "termalização" dos elétrons e dos buracos por transições intra-bandas, associadas ao acoplamento elétron-fônon. No caso dos semicondutores, com grande concentração de defeitos e impurezas, o portador de carga pode retornar para o estado de banda difusa, ficar aprisionado pela própria matriz do cristal, ou formar éxcitons, todos numa escala de tempo de 10^{-12} a 10^{-11} s. Durante este estágio, centros luminescentes podem ser excitados pelo impacto com elétrons quentes ("*hot electrons*"), pela subseqüente captura de pares elétron-buraco ou ainda devido aos processos de transferência de energia entre o sensibilizador e o ativador em tempo que varia de $<10^{-12}$ a $>10^{-8}$ s.

Dependendo da mobilidade do portador, este tempo é responsável pelo aumento intrínseco da cintilação[38].

Finalmente na terceira etapa, a espécie luminescente excitada retorna para o estado fundamental, envolvendo processos de supressão não-radiativa e/ou emissão de fótons. O processo radiativo pode ser curto (10^{-9} s) para a recombinação elétron–buraco, para emissão de éxcitons e para a "reconstrução" da banda de valência, ou pode levar vários minutos para o caso de processos altamente proibidos. Em alguns compostos, como os cintiladores de emissão excitônica, valores específicos de parâmetros espectroscópicos, parâmetros de eficiência de luminescência e parâmetros de eficiência de cintilação são conhecidos. No entanto, para compostos como óxidos, tantalatos e oxissulfetos, pouco foi estudado[38].

O Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos, com a representação das etapas, energias e tempos envolvidos, é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo.



Fonte: Figura extraída de OLIVEIRA, H. H. S. (2011)[39].

3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho foi a utilização da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ como estrutura hospedeira de íons terras raras, e assim, estudar suas características estruturais e espectroscópicas sob influência dos dopantes Eu(III), Pr(III) e Ce(III), além de investigar suas potencialidades como material cintilador. A dopagem do semicondutor com Eu(III) foi estrategicamente aplicada para este atuar como sonda estrutural e auxiliar na interpretação dos luminóforos produzidos contendo Pr(III) ou Ce(III), visando elucidar os mecanismos de fotoluminescência e cintilação.

Como objetivo secundário, o qual surgiu a partir da colaboração entre os grupos de pesquisa da Profa. Dra. Ana Maria Pires e o Prof. Dr. João Veloso do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, tentou-se confeccionar uma fibra policristalina a partir do material em pó contendo 9% de Eu(III), através da técnica de fusão de zona com laser (*Laser Floating Zone - LFZ*) para avaliar sua potencialidade como cintilador. As atividades científicas, relacionadas a esta parte do trabalho, foram realizadas durante uma breve estadia da Candidata no grupo de pesquisa de Detecção da Radiação e Imagiologia Médica no Departamento de Física da Universidade de Aveiro em Portugal.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Relação de reagentes

Na Tabela 2 estão listados os reagentes utilizados para preparar a matriz pura ou dopada com Eu(III) ou Pr(III) ou Ce(III) a partir do Método Pechini Modificado.

Tabela 2 – Características dos reagentes utilizados na obtenção de óxidos por síntese química.

Reagentes utilizados na síntese	Fórmula	Fonte	Pureza (%)	Massa Molecular ($g.mol^{-1}$)
Óxido de Zinco	ZnO	Sigma Aldrich	puríssimo	81,39
Trióxido de Antimônio	Sb_2O_3	Sigma Aldrich	99	291,5
Óxido de Európio(III)	Eu_2O_3	Sigma Aldrich	99,99	351,92
Óxido de Praseodímio(III)	Pr_2O_3	Sigma Aldrich	99,99	329.81
Óxido de Cério(IV)	CeO_2	Sigma Aldrich	99,99	172.12
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5	192,13
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth	-	62,07

4.2 - Síntese das amostras puras e dopadas com Eu(III) ou Pr(III) ou Ce(III)

A cerâmica $Zn_7Sb_2O_{12}$ pode ser preparada a partir do método de síntese química desenvolvido por Pechini, conhecido como método dos complexos poliméricos que é utilizado na obtenção de pós cerâmicos. A ideia fundamental do método é obter uma distribuição randômica dos cátions, em escala atômica, em uma resina sólida e reduzir a individualidade dos diferentes íons metálicos. A imobilização de complexos metálicos, em uma rede polimérica orgânica rígida, pode reduzir a segregação dos metais garantindo, deste modo, a homogeneidade química[23]. Este método se baseia na utilização da solução dos nitratos de metais com uma quantidade já calculada de ácido cítrico e etilenoglicol. Ocorre, então, a formação de uma resina polimérica, que é calcinada a uma determinada temperatura para a obtenção do pó nanocristalino [25].

Amostras foram anteriormente preparadas durante o desenvolvimento do projeto de iniciação científica, obtendo-se a fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ nominalmente pura e dopada com Eu(III) nas porcentagens de 2, 4, 6, 8, 10% em mol, para avaliar a influência deste íon dopante dentro da matriz, com o aumento da porcentagem. Algumas das caracterizações dessas amostras

foram repetidas e novos estudos estão sendo realizados, para que se tenha uma base na caracterização das novas amostras.

As novas amostras foram sintetizadas em porcentagens ímpares de dopagem com Eu(III), a exceção da amostra dopada com 8%, preparada para efeito de comparação das novas condições de síntese. Portanto, foram obtidas amostras contendo 1, 3, 5, 7, 8 e 9% de Eu(III) como dopante e 0,1; 0,5; 1; 3 e 5% de Pr(III), todas sob atmosfera dinâmica de ar. Para a preparação das amostras dopadas com Ce(III) foi necessário estudar a atmosfera de preparação, para que o Ce(III) não oxidasse, passando para o estado de oxidação (IV), o que é comum acontecer visto que este é o estado de maior estabilidade quando comparado com o estado (III). O problema de se ter compostos dopados com Ce(IV) é que este não apresenta emissão de luminescência na região do visível.

Para a dopagem do $Zn_7Sb_2O_{12}$, considera-se a quantidade de dopante em substituição ao íon Zn(II). Neste caso é necessário utilizar o cálculo considerando a compensação de carga, uma vez que os íons terras raras (TR) utilizados possuem número de oxidação igual a (III). Substituir os íons Zn(II) sem considerar a compensação de carga, causa um ligeiro excesso de carga positiva na matriz, o que poderia ocasionar resultados diferentes do esperado.

A sistemática utilizada para realizar a dopagem com compensação de carga foi a seguinte:

Reação Global: $(7\text{-}x)\ ZnO + y/2\ TR_2O_3 + Sb_2O_3 + O_2 \rightarrow Zn_{7\text{-}x}TR_ySb_2O_{12}$

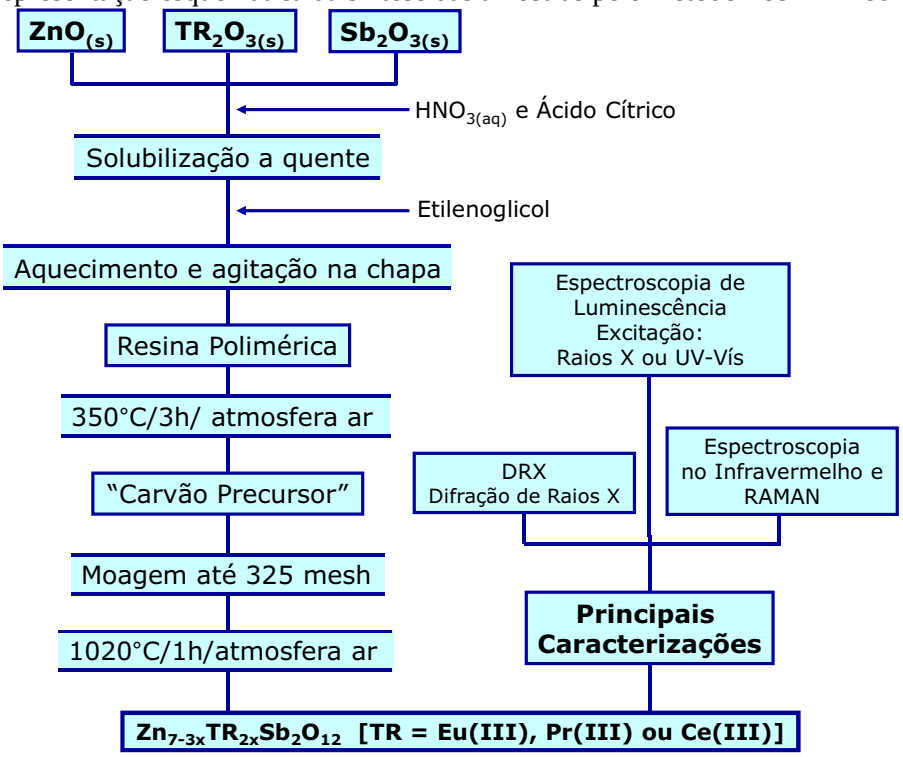
Onde, “y” é a porcentagem em mol de íons dopante que se deseja adicionar em substituição do Zn(II), considerando sete (7) o 100% da estequiometria do Zn(II) na fórmula da amostra pura. “x” é a quantidade de Zn(II) retirado na dopagem mais a quantidade suficiente para manter a eletroneutralidade na fórmula do composto. Sabendo a porcentagem de íon dopante desejada, pode-se a calcular a quantidade em mols de Zn(II), que deverá ser adicionado para a síntese do composto. A soma total da carga para o sistema corresponde a +2 (carga do Zn) x 7 (índice estequiométrico) = 14, portanto, a quantidade retirada de Zn(II) deve manter a carga +14. Como exemplo, no caso da amostra dopada com 2% de Eu(III), a estequiometria ficou: $Zn_{6,79}Eu_{0,14}Sb_2O_{12}$.

No desenvolvimento da síntese, os óxidos dos metais foram solubilizados a quente na presença de ácido cítrico, etilenoglicol e solução de ácido nítrico. Para cada mol de cátion metálico a ser quelado, foram utilizados 3 mols de ácido cítrico e a relação ácido cítrico e

etilenoglicol utilizada foi 60% e 40% em massa, respectivamente[40]. A solução dos cátions foram deixadas em aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 80°C sob agitação.

O início da poliesterificação pôde ser identificado através da decomposição dos nitratos presentes. Neste momento observou-se um aumento da viscosidade, obtendo-se uma resina polimérica. Com a extinção da liberação dos gases interrompeu-se o processo de degradação da fase orgânica. O material foi, então, submetido a uma pré-calcinação a uma temperatura de 350°C com taxa de aquecimento de 10°C/ min em um forno tipo mufla, para as amostras preparadas na iniciação científica e em um forno tubular com taxa de aquecimento de 5°C/min, para as novas amostras. O tempo deste tratamento térmico foi de 3 horas. Nesta etapa é possível verificar a decomposição parcial da resina formando o chamado *puff* (resina expandida) constituído de um material semicarbonizado. Este material foi moído em um almofariz de ágata e peneirado em malha de 325 mesh. Em seguida, o pó que foi colocado em barquinhas de porcelana, foi submetido a uma calcinação a uma temperatura de 1020°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera dinâmica de ar durante 1 hora, em fornos do mesmo tipo citados acima. Na Figura 8 tem-se o fluxograma representativo da metodologia utilizada.

Figura 8 – Representação esquemática da síntese das amostras pelo método Pechini modificado.



Fonte: Elaborada pela autora (2010).

5. CARACTERIZAÇÕES

5.1 - Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos das amostras em pó em dois difratômetros:

- SHIMADZU modelo XDR6000, com radiação Kα de Cu (1,5405 Å), monocromador de grafite e mecanismo de medida theta-2theta (varredura contínua). O intervalo de medida foi de 10º a 90º em 2θ, com passo de 0,02° e tempo de integração de 1,20 s, sob a temperatura de 20 ºC. Este equipamento está disponível no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais, sob responsabilidade da Profa. Dra. Silvania Lanfredi, no Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP. As amostras analisadas por este equipamento foram todas relativas à fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Eu(III) e sem dopante.

- SIEMENS D5000 utilizando radiação $K\alpha_1$ do cobre (1,5418Å) e monocromador curvo de grafite, no intervalo de 2θ de 4° a 70°, com incremento de $0{,}02^o$ e tempo de integração de 1s, disponível no IQ-UNESP, Araraquara. As amostras analisadas por este equipamento foram todas relativas à fase antimoniato de zinco dopada com Pr(III), Ce(III) e também a fase $ZnSb_2O_6$ dopada com 1% de Eu(III) e sem dopante.

5.2 - Espectroscopia vibracional na região do IV (IV)

Espectros vibracionais de absorção na região do IV foram obtidos no modo de transmitância, entre a região de 370 – 4000 cm^{-1}, utilizando o equipamento espectrofotômetro - FTIR - marca: *Perkin Elmer*, modelo: *FT-IR Spectrum 2000*, disponível no IQ-UNESP, Araraquara. Para aquisição dos espectros, as amostras foram diluídas em KBr, homogeneizadas em almofariz de ágata e prensadas na forma de pastilha.

5.3 - Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman, à temperatura ambiente, sob excitação de 325 nm, com laser de He-Cd de potência máxima de 80 mW, num sistema HR800-UV da Jobin-Yvon foram realizadas para amostras, as quais estão especificadas no texto. Estas medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

5.4 - Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa

Os espectros de refletância difusa foram obtidos em dois espectrofotômetros: Cary UV-VIS NIR 500 e Minolta CM-2500d, ambos equipados com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, disponíveis no IQ-UNESP, Araraquara. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado óxido de magnésio MgO para o primeiro e um aparato de superfície branca e preta fornecido pelo próprio equipamento.

5.5 - Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).

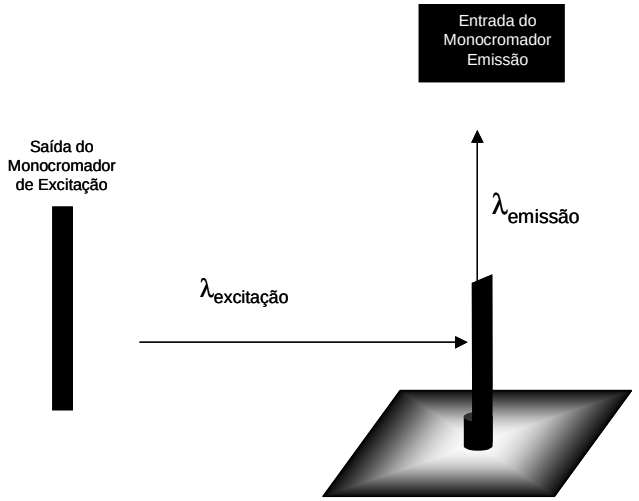
Para obtenção das imagens de MET, o equipamento utilizado foi o microscópio de transmissão Philips CM200, equipado com um Espectrômetro Digital – Prism PGT – Princeton Gamma Tech, do Laboratório Multi-usuários do Instituto de Química da UNESP, Araraquara, operado por Yves Maniet. As amostras foram suspensas em etanol absoluto em banho de ultra-som e nesta suspensão mergulhou-se grade de cobre recoberta com resina polimérica. Durante a aquisição das imagens também foram obtidos espectros de espalhamento de raios X (EDS), focalizando partículas específicas do material analisado.

5.6 - Espectroscopia de Luminescência na região do UV-VIS

As amostras precursoras do trabalho - $Zn_4TR_2Sb_2O_{12}$, TR = Pr(III) e Ce(III) – foram caracterizadas através da técnica de espectroscopia de luminescência utilizando-se o equipamento *Fluorolog ISA/Jobin-Yvon*, lâmpada 450W/ozone free, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, não refrigerada, operando em 950 volts, adequada para a região de 240 a 820 nm (acima de 600 necessita correção), tendo a maior sensibilidade em 400 nm. A

correção vem já na memória do equipamento e é individualizada para os três monocromadores 600, 1200 e 2400 g/mm, sendo que o utilizado foi o de 1200 com resolução máxima de 0,02 nm. Este equipamento pertence ao Laboratório de Terras Raras, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP-Ribeirão, Departamento de Química, sob responsabilidade do Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra. As amostras foram acondicionadas em capilares de vidro ou compactadas em suporte para amostra sólida, contendo uma fita adesiva preta para fixação durante a realização das medidas com detecção da radiação feita sob o ângulo de 90° em relação ao feixe da radiação incidente. No caso do suporte sólido com largura de aproximadamente 1,5 cm, o mesmo foi posicionado num ângulo de 45° com relação ao feixe incidente e a entrada do monocromador de emissão, segundo esquema da Figura 9:

Figura 9 – Esquema de aquisição de espectros de luminescência no caso da utilização de suporte sólido para acondicionamento da amostra.



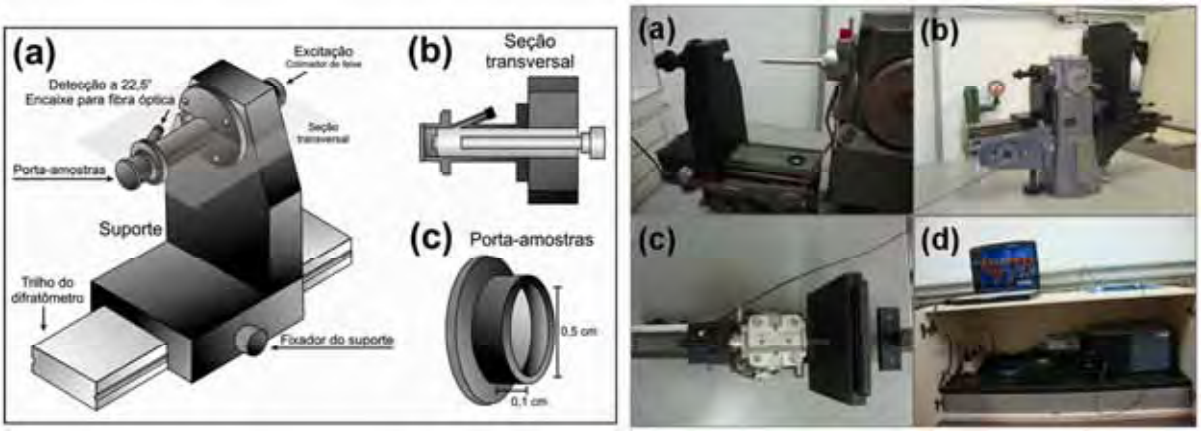
As demais amostras foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro *Fluorolog Horiba Jobin Yvon*, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450W, disponível no IQ-UNESP, Araraquara. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) e a temperatura do N_2 líquido. Em geral, foram utilizadas fendas de emissão e excitação de 1 mm, resolução de 0,2 mm e tempo de aquisição de 1,0 s.

5.7 - Espectroscopia de Luminescência com excitação por raios X (XEOL)

As medidas de luminescência com excitação por raios X foram realizadas, utilizando um tubo de raios X com ânodo de cobre com ajuste de potência nominal do feixe primário

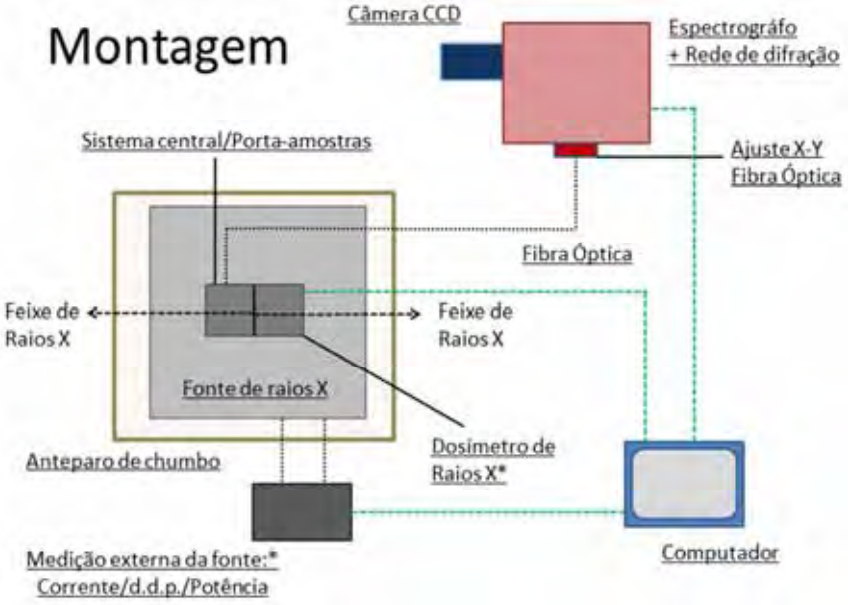
entre 100 e 800 W. Os espectros de luminescência foram coletados por fibra óptica (no modo *front-face*) e detectados num espectrômetro Andor (Shamrock 303i) munido de grades de difração com diferentes resoluções e uma câmera CCD (Andor/Newton), operando em modo de leitura FVB (*Full Vertical Bining*). O perfil espectral de emissão é analisado em função de tempo de exposição da amostra ao feixe de raios X e/ou a temperatura de realização da medida. Nas Figuras a seguir está representada a montagem e a disposição das partes do equipamento, disponível no IQ-UNESP, Araraquara.

Figura 10 – Em (1) tem-se o aparato preparado como suporte da amostra e da entrada dos feixes de raios X. Em (2) pode-se notar como o sistema se encaixa ao difratômetro de raios X. A um ângulo de 22,5º a luz emitida pelo composto é transportada por fibra óptica até a câmera CCD.



(1) **(2)**

Figura 11 – Esquema do equipamento montado para realizar medidas de cintilação.



6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

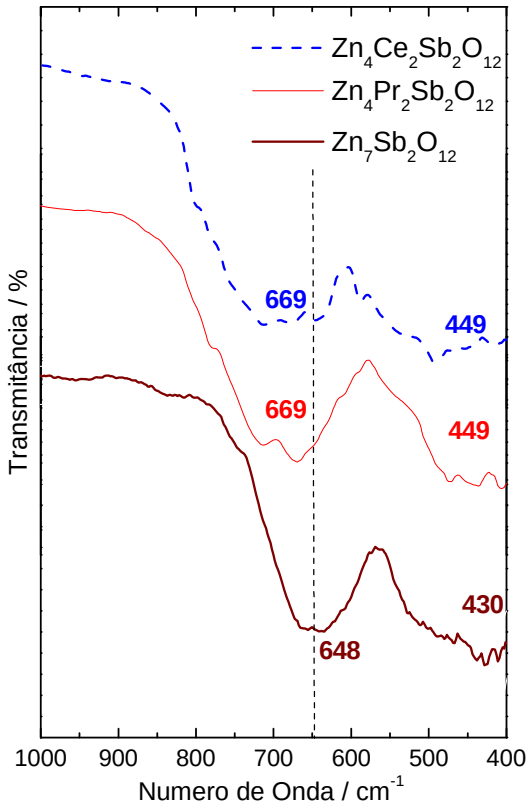
6.1 - Soluções sólidas da matriz contendo Ce(III) e Pr(III)

Amostras na forma de solução sólida da matriz semicondutora haviam sido anteriormente obtidas a partir do mesmo método de síntese descrito na Figura 8, só que neste caso com os íons Cério ou Praseodímio, e estas foram caracterizadas pelas técnicas de IV, EL e MET. Estes resultados, que serão apresentados a seguir, serviram de base para o encorajamento na escolha do Eu(III) como elemento a ser introduzido para auxiliar na investigação das propriedades estruturais do sistema. Estudos de DRX, anteriormente realizados confirmaram que, ao introduzir íons Ce ou Pr na composição do semicondutor, as amostras obtidas ainda apresentavam estrutura similar ao do composto $Zn_7Sb_2O_{12}$ não dopado, ou seja, a estrutura do tipo espinélio inverso.

A caracterização espectroscópica das soluções sólidas foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por espectroscopia de luminescência.

A partir dos espectros de absorção na região do IV, Figura 12, é possível observar duas bandas mais intensas com máximos em torno de 669 e 494 cm^{-1}. O composto do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante, anteriormente estudado[40], ao ser preparado nas mesmas condições das amostras dopadas, apresentou duas bandas largas de absorção em 644 e 463 cm^{-1}, as quais foram atribuídas à fase espinélio invertido. Desta forma, o pequeno deslocamento observado com relação às posições das bandas de absorção, identificadas nas soluções sólidas, sugere a substituição TR nas posições tetraedrais e/ou octaedrais do espinélio.

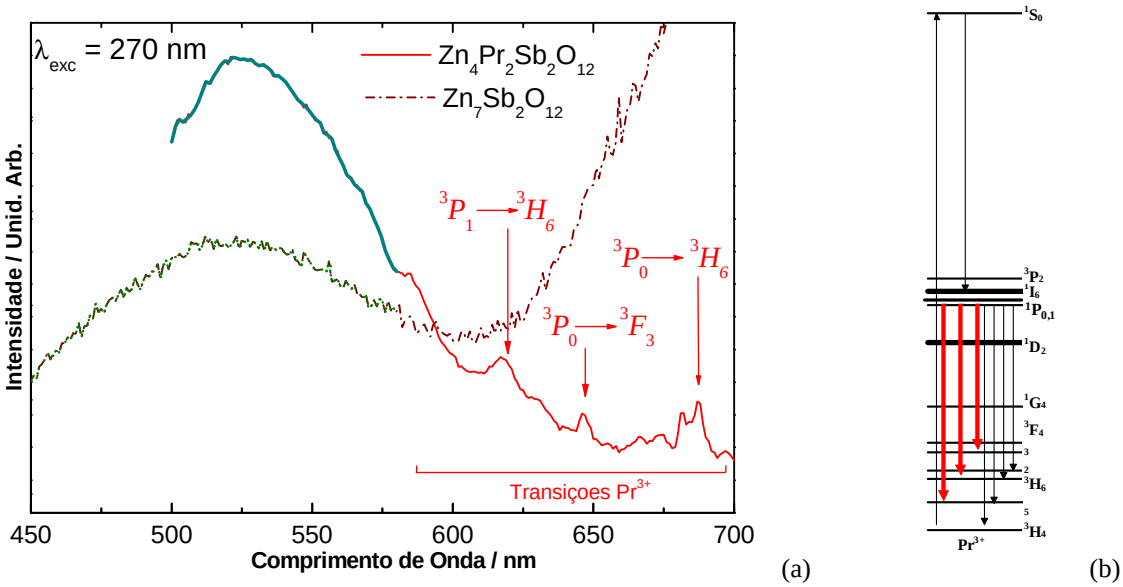
Figura 12 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV obtidos para as soluções sólidas $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$ e $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$ e para a matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante, calcinada em atmosfera de ar.



Na Figura 13 tem-se o espectro de luminescência gerado por excitação com comprimento de onda de 271 nm. No espectro da amostra dopada com Pr(III), $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$, identifica-se a presença de transições mais finas, características deste íon na região entre 600 a 700 nm. Também, uma banda de luminescência larga na região de maior energia, centrada em 524 nm. Em função da baixa intensidade de emissão luminescente, esta banda larga pode ser originária do espalhamento de luz e/ou fenômeno de luminescência intrínseca da matriz.

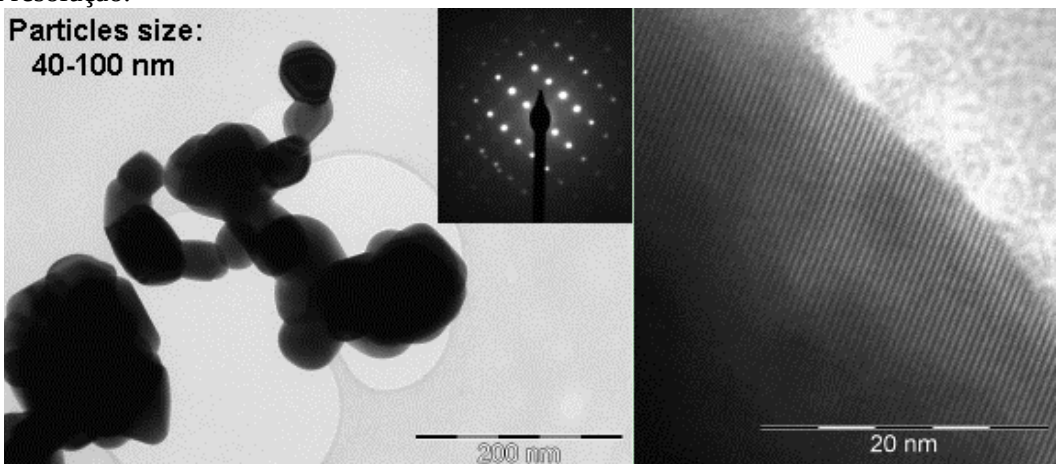
Na amostra dopada com Ce(III), $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$, não foi possível a observação de bandas características deste íon no estado de oxidação(III). A supressão da luminescência pode ocorrer por efeito de concentração ou a estabilização na rede de espécies Ce(IV). No caso do efeito de concentração, a alta taxa de substituição pode viabilizar interações mútuas. Considerando a estabilização de espécies Ce(IV), a preparação da solução sólida em atmosfera de caráter oxidante deve alterar o estado de valência, estabilizando o estado de oxidação (IV).

Figura 13 – (a) Espectro de emissão a temperatura ambiente da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$ e para a matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante calcinada em atmosfera de ar; (b) Diagrama de níveis de energia do Pr(III).[41]



Nas Figuras 14, 15 e 16 tem-se as imagens de MET obtidas para a amostra da matriz sem dopante e para as soluções sólidas com Pr(III) ou Ce(III), respectivamente. A partir da análise das imagens da Figura 14, observa-se que a matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$, preparada pelo método do precursor polimérico, apresenta partículas num intervalo de 40 a 100 nm de diâmetro, cujo padrão de difração garante a natureza cristalina das partículas individuais. No detalhe da foto à direita, alta resolução, é possível verificar a regularidade dos planos atômicos, mais uma vez indicando que o método leva à preparação do material com partículas bem cristalizadas.

Figura 14 – Imagens de MET sob 200 kV da amostra. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração de uma partícula individual. A imagem vista à direita é de alta resolução.

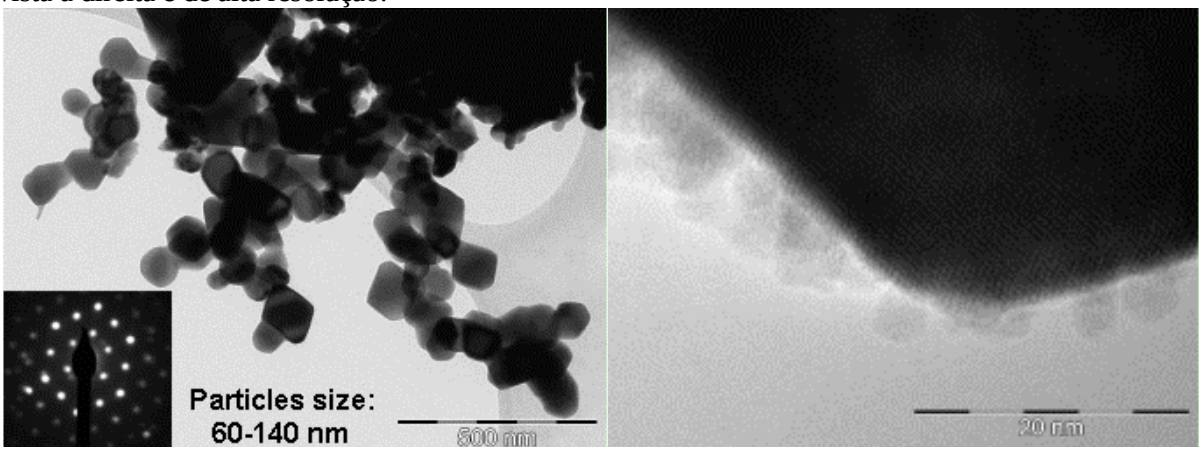


Fonte: Extraída de SILVA, A. C. S. (2010)[20].

Nas imagens de MET da amostra com Pr(III), ou seja, da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$ (Figura 15), por outro lado, é verificado a incidência de partículas com um intervalo de diâmetro maior, 60 a 140 nm, indicando que a presença do Pr(III) no sistema pode ter causado um aumento no diâmetro das partículas. O padrão de difração visualizado como detalhe da Figura também garante a característica policristalina das partículas, assim como a foto com alta resolução visualizada à direita. Segundo Furtado et al.[17], os varistores à base de ZnO são geralmente divididos em duas categorias principais, os baseados no sistema ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3 e aqueles que têm por base o sistema ZnO-Pr_6O_{11}, onde o segundo componente destes sistemas é Bi_2O_3 ou Pr_6O_{11}, conforme o caso. O Sb_2O_3 está normalmente associado ao sistema binário ZnO- Bi_2O_3, com o objetivo de controlar o crescimento de grão que, em sua ausência, torna-se bastante exagerado. O sistema ZnO-Pr_6O_{11} é, por outro lado, menos sensível ao crescimento anormal de grão; entretanto, um controle mais apurado pode ser obtido através do emprego de dopantes específicos tais como Nd_2O_3 e B_2O_3 entre outros. As cerâmicas varistoras à base de ZnO, dopadas com Pr_6O_{11}, possuem uma microestrutura apresentando duas fases, consistindo de grãos de ZnO e uma fase rica em Pr_6O_{11} segregada, principalmente, nos pontos nodais e nos contornos de grãos, ao passo que aqueles dopados com Bi_2O_3-Sb_2O_3 possuem uma complexa estrutura polifásica, envolvendo espinélios eletricamente isolantes (do tipo $Zn_7Sb_2O_{12}$), os quais não participam do processo de condução elétrica, fase pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$) metaestável, além de diversas fases ricas em bismuto. Desta forma, no sistema em estudo, a presença do Pr(III), como substituinte no espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$, pode estar interferindo no efeito de controle do crescimento do grão, que o Sb_2O_3 teria ao estar presente na composição. Nota-se também, na superfície da partícula na foto com alta resolução, Figura 15, a presença de pequenas partículas com diferente contraste, mas ainda apresentando planos atômicos ordenados.

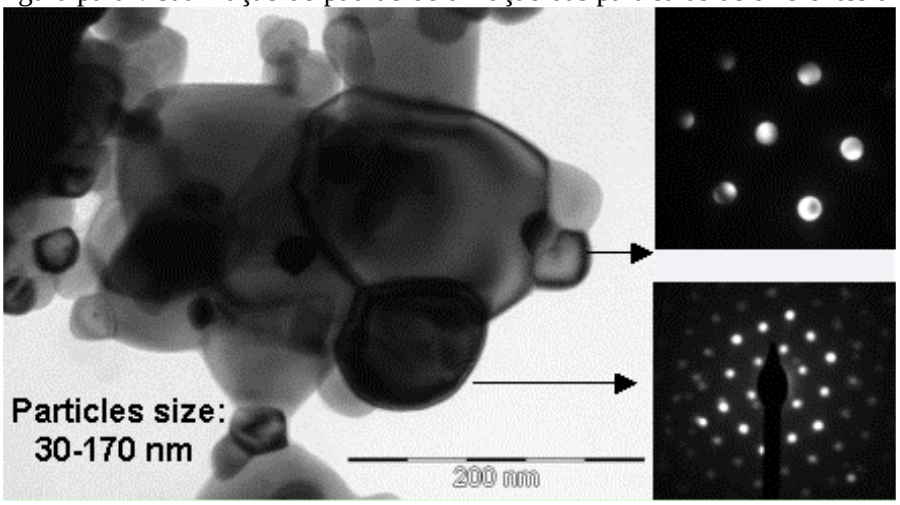
Estas partículas foram observadas, após a incidência do feixe de elétrons para obtenção da imagem ampliada, e deve ser um resultado da sublimação de alguma das fases presentes e posterior recristalização na superfície. Desta forma, este é um indício da presença de fases segregadas.

Figura 15 – Imagens de MET sob 200 kV da solução sólida $Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da amostra também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração de uma partícula individual. A imagem vista à direita é de alta resolução.



Na Figura 16, na seqüência, têm-se as imagens de MET da amostra com Ce(III), ou seja, da solução sólida $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$, onde o efeito de aumento da incidência de partículas com um diâmetro maior, 30 a 170 nm, fica evidente. Mais uma vez a inclusão então de quantidades de Ce no sistema deve estar contribuindo para a variação do tamanho das partículas, as quais mesmo assim ainda apresentam padrões de difração característicos de fases cristalinas.

Figura 16 – Imagens de MET sob 200 kV da solução sólida $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$. Padrões SAED (*Selected-area electron-reflection*, ou reflexão eletrônica em área selecionada) da mesma amostra também estão inseridos na Figura para visualização do padrão de difração das partículas de diferentes dimensões.



Durante a medida do padrão de difração observado no detalhe das fotos apresentadas nas Figuras 14 a 16, para todas as amostras realizaou-se um cálculo aproximado para estimar as distâncias inter-atômicas em cada caso, cujos valores estão listados na Tabela 3. Além dos valores calculados, foram incluídos nesta Tabela 3 os valores indexados na literatura de possíveis planos das fases presentes os quais corresponderiam às distâncias calculadas.

A partir da comparação dos valores, lembrando que o cálculo foi aproximado, confirma-se que a partícula analisada da amostra sem dopante apresenta uma distância interplanar que se aproxima do plano 2 2 0 da fase espinélio, indicando que neste caso a fase formada é a esperada. Já a amostra contendo Praseodímio apresentou valores distintos, sendo que um deles está próximo do plano 1 1 1 da fase espinélio. Esta discrepância de valores deve ser um resultado da distorção local causada pela presença do TR em concentrações elevadas.

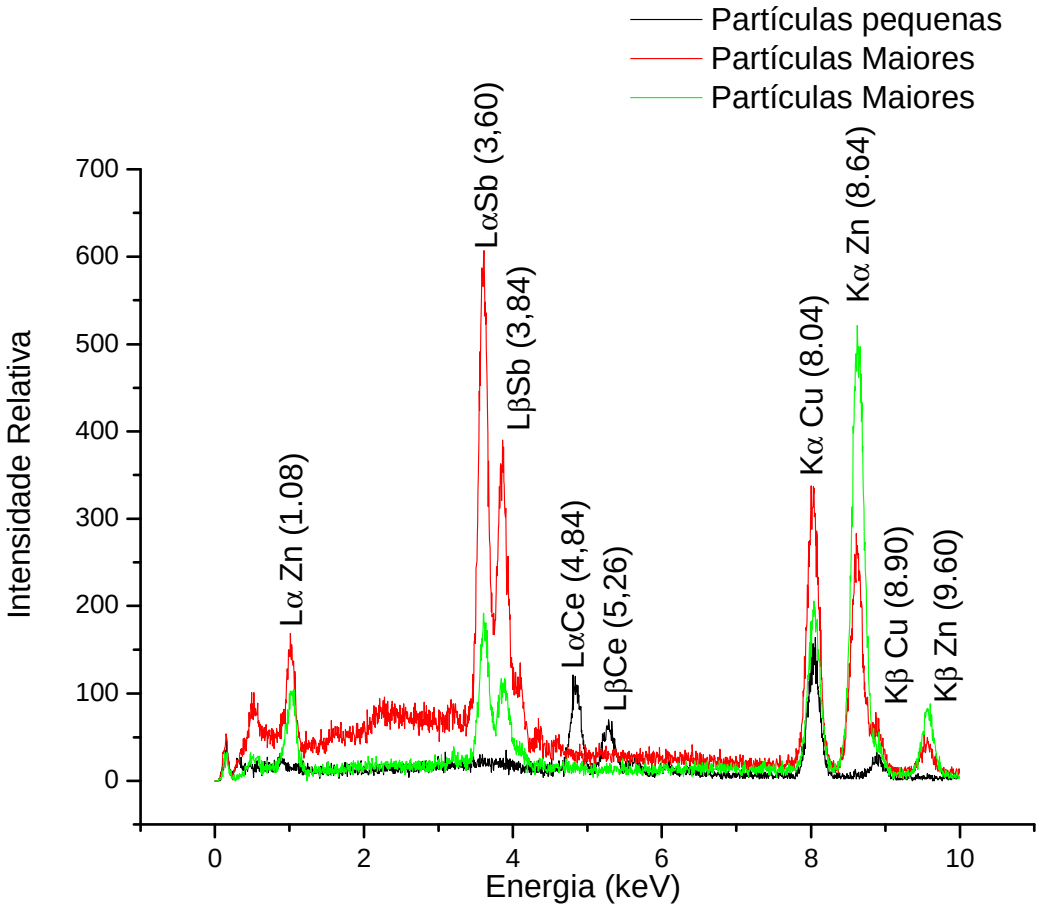
Tabela 3 – Distâncias inter-atômicas (*d*) medidas durante a aquisição das imagens de MET através do padrão de difração de raios X de partículas individuais das amostras da matriz sem dopante, com Praseodímio e com Cério comparada com as distâncias inter-atômicas da matriz[40].

$Zn_7Sb_2O_{12}$		**$Zn_7Sb_2O_{12}$ JCPDS 15-0687**		**Planos:**
d (Å)	I / I_0	*d* (Å)	I / I_0	hkl
4,970	22	4,960	40	111
3,045	22	3,034	30	220
2,596	100	2,590	100	311
2,151	22	2,146	18	400
1,974	2	1,972	4	331
1,656	26	1,654	25	511
$Zn_7Sb_2O_{12}$	**$Zn_4Pr_2Sb_2O_{12}$**	**$Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$**		
d (Å)	*d* (Å)	*d* (cristal pequeno)	*d* (cristal grande)	
3,18	5,20	1,96	5,15	
	4,49	1,67	2,10	

Por outro lado, no caso da amostra contendo Cério, estimou-se as distâncias interplanares de duas partículas, uma com dimensões maiores (~100 nm) e outra com dimensões em torno de 30 nm. Neste caso, para a partícula maior foi medida uma distância próxima do plano 4 0 0 da fase espinélio, sendo que o outro valor encontrado é similar ao calculado para a amostra com Praseodímio. Quando, no entanto, observa-se os resultados para a partícula com diâmetro menor, ambas as distâncias observadas estão próximas a outros dois planos da fase espinélio, 3 3 1, e 5 1 1. Porém, neste caso, o plano 3 3 1 é um plano de baixa incidência, $I/I_0 = 2$, portanto pode ser que na verdade ele seja resultante de outra fase que não a espinélio. Isto indicaria a segregação de partículas contendo majoritariamente CeO_2, por exemplo. Na tentativa de atribuir às partículas da amostra contendo Ce(III) com diferentes

tamanhos a presença ou não das diferentes fases possíveis ricas em Zn, Sb ou Ce, foram obtidos espectros de espalhamento de raios X (EDS) para a análise elementar destas partículas, Figura 17. Fica evidente a partir da análise comparativa dos espectros de partículas maiores em torno de 100 nm que na sua constituição têm-se principalmente os elementos Zn e Sb, sugerindo que estas partículas devem apresentar a fase espinélio. No entanto, partículas na ordem de 30 nm apresentaram preferencialmente a presença do elemento Ce. Este fato confirma a possível segregação de fase, provavelmente CeO_2, concordando com as observações discutidas anteriormente a partir da análise comparativa das distâncias interatômicas.

Figura 17 – Espectro de EDS da solução sólida de $Zn_4Ce_2Sb_2O_{12}$ focando o feixe de elétrons em partículas pequenas (~30 nm) e partículas grandes (~100 nm).

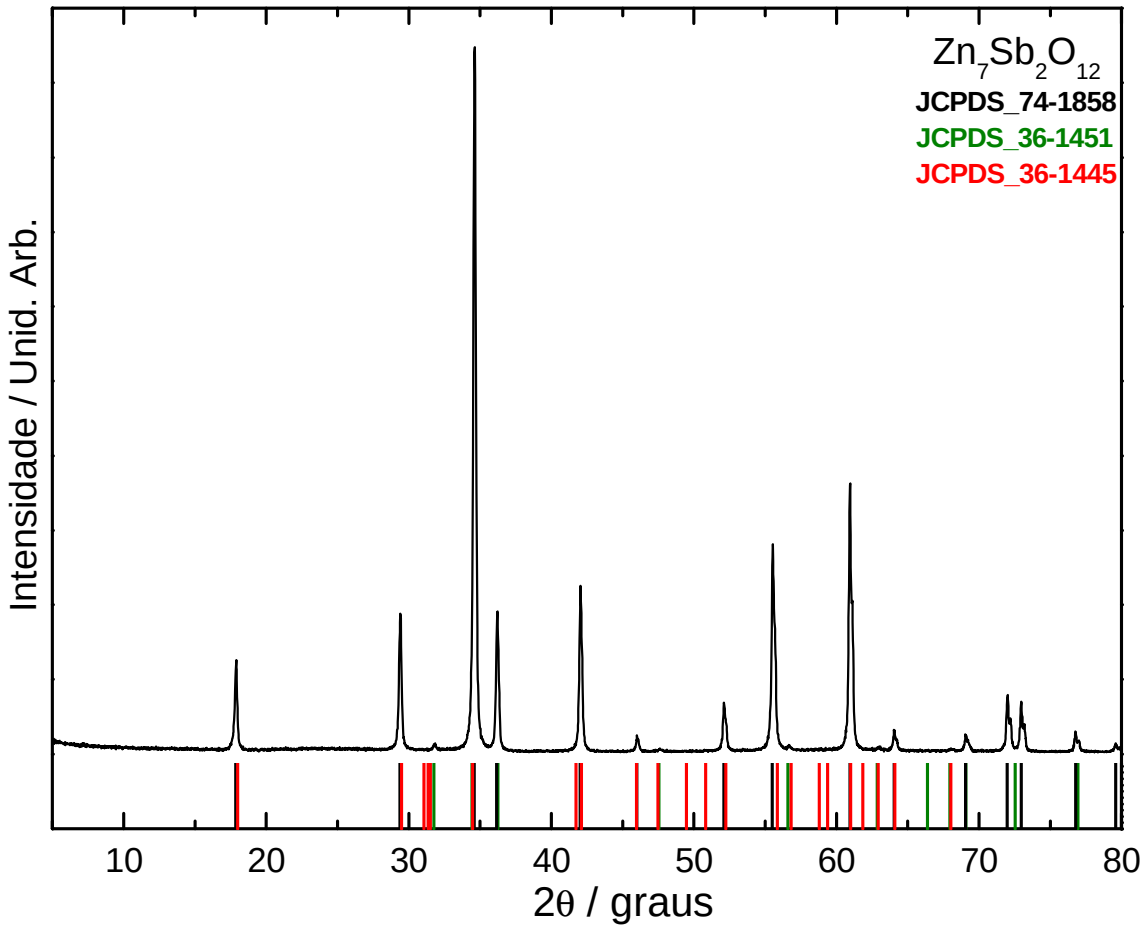


6.2 Matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Eu(III), Pr(III) ou Ce(III)

6.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Foram realizadas para as amostras dopadas ou não, a análise através da técnica de Difração de Raios X pelo método do pó. Foi considerada para os cálculos, como já discutido no item procedimentos experimentais, uma dopagem do tipo substitucional em relação aos íons Zn(II). Na Figura 18 está representado o difratograma obtido para a amostra não dopada e os dados das fichas JCPDS 74-1858, relativo à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ (Sistema cristalino cúbico e grupo espacial Fd3m, n. 227), JCPDS 36-1445, relativo à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ (Sistema cristalino hexagonal e grupo espacial Cmma, n. 67) e JCPDS 36-1451, relativo à fase Zincita do ZnO (Sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc, n. 186), utilizadas na indexação das fases.

Figura 18 – Difratograma de raios X da amostra não dopada $Zn_7Sb_2O_{12}$, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO.



Na Tabela 4 estão listados os valores de distância interplanar (d_{hkl}), intensidade relativa e largura à meia altura (FWHM) associados a cada um dos planos *hkl*, observados nos difratogramas de raios X da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ não dopada.

Analisando a Figura 18 e a Tabela 4, pode-se verificar que, em comparação com as fichas padrão, a fase de interesse foi formada e que a fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ prevalece com cerca de 66% de picos indexados, de acordo com o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2, 1, 1, 1. Entretanto, notou-se pequena fração de ZnO, fase zincita. Verifica-se que sua intensidade é relativamente baixa, todavia, a presença da fase não pode ser ignorada. Ainda não podem ser inferidas as razões da segregação de ZnO nas amostras preparadas, mas a presença dessa fase pode estar relacionada a algum fator decorrente da síntese. No presente trabalho, considerou-se, também, a formação da fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$, mesmo observando que alguns valores de distância interplanar apresentam desvios, pois como pode-se observar na Figura 18, muitos planos atribuídos à fase α são coincidentes, também, com a fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$. Portanto, somente um refinamento poderia dar maior confiabilidade da existência ou não desta fase.

Tabela 4 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$.

	$Zn_7Sb_2O_{12}$				**α-$Zn_7Sb_2O_{12}$**		**β-$Zn_7Sb_2O_{12}$**		**ZnO**	
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**I/I_0**	**FWHM**	**d_{hkl} / Å**	***hkl***	**d_{hkl} / Å**	***hkl***	**d_{hkl} / Å**	***hkl***
17,882	4,9563	705	12,6	0,137	4,9618	111				
29,4	3,0355	1090	19,5	0,138	3,0384	220	3,0260	400		
31,82	2,81	64	1,1	0,149					2,8143	100
34,619	2,5889	5592	100,0	0,138	2,5912	311	2,5710	203		
36,216	2,4783	1143	20,4	0,14	2,4809	222	2,4780	171	2,4759	101
42,059	2,1465	1339	23,9	0,14	2,1485	400	2,1440	371		
46,044	1,9696	135	2,4	0,151	1,9716	331	1,9630	224		
47,655	1,9067	15	0,3	0,146					1,9111	102
52,142	1,7527	411	7,3	0,153	1,7542	422	1,7496	571		
55,564	1,6526	1647	29,5	0,156	1,6539	511	1,6573	661		
56,706	1,622	32	0,6	0,15			1,6280	135	1,6247	110
60,978	1,5182	2044	36,6	0,161	1,5192	440	1,5175	464		
62,985	1,4745	20	0,4	0,149			1,4758	2 12 1	1,4771	103
64,085	1,4519	169	3,0	0,171	1,4526	531	1,4519	663		
69,095	1,3583	146	2,6	0,175		620			1,3583	201
72,02	1,3102	437	7,8	0,172	1,3106	533				
72,981	1,2954	442	7,9	0,151	1,2956	622				
76,787	1,2404	156	2,8	0,136	1,2404	444				

Ainda analisando a Figura 18, são percebidos picos bem definidos que traduzem o alto grau de cristalinidade da amostra preparada. Como se pode notar, na Tabela 4, os valores das distâncias interplanares calculados concordam satisfatoriamente com os descritos na literatura, havendo apenas pequenos desvios para valores de mais baixo ângulo se comparados aos dados da ficha padrão. Estes deslocamentos sugerem a existência de tensões uniformes na rede, que em geral estão associadas à concentração de defeitos no material,[40] como os decorrentes de não estequiometria ou outros defeitos de rede ou pontuais. Os defeitos de rede ou pontuais, por outro lado, podem ser gerados por vacâncias ou pela presença da impureza no sistema, e como todos os planos sofreram deslocamento, seria um defeito do tipo homogêneo[7].

Na Figura 19 tem-se os difratogramas referentes às amostras dopadas com 1 a 10% de íon Eu(III) que, como mencionado anteriormente, as porcentagens pares foram preparadas em condições relativamente diferentes das demais amostras do segundo difratograma. Os valores obtidos para d_{hkl}, intensidade, largura a meia altura e os planos *hkl* indexados de cada pico dos difratogramas destas amostras estão listados no ANEXO 1.

Analisando as Figuras 19 e 20, pode-se notar que em todas as amostras dopadas com Eu(III), a fase preferencialmente formada é a α-$Zn_7Sb_2O_{12}$, com uma pequena porcentagem da fase Zincita do ZnO. É possível notar, também, que ocorre um aumento significativo dos picos localizados entre 30 e 35 graus à medida que a porcentagem de Eu(III) aumenta; como pode ser notado nos difratogramas das fichas nas mesmas figuras. Estes picos são provenientes das fases Zincita e β-$Zn_7Sb_2O_{12}$, fase esta polimórfica de menor simetria que sua correspondente.

Pode-se notar que, de todas as fichas presentes no ANEXO 1, referentes às amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopadas com Eu(III), a amostra dopada com 1% é a única que não apresenta possibilidade da presença da fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$, de acordo com o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2, 1, 1, 1. Isto pode ser devido a baixa porcentagem de dopante, visto que o limite de detecção da técnica é de cerca de 1%.

Figura 19 – Difratogramas de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparada sem dopante e dopada com 2, 4, 6, 8 e 10% de Eu(III), calcinadas em atmosfera de ar a 1020ºC, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO.

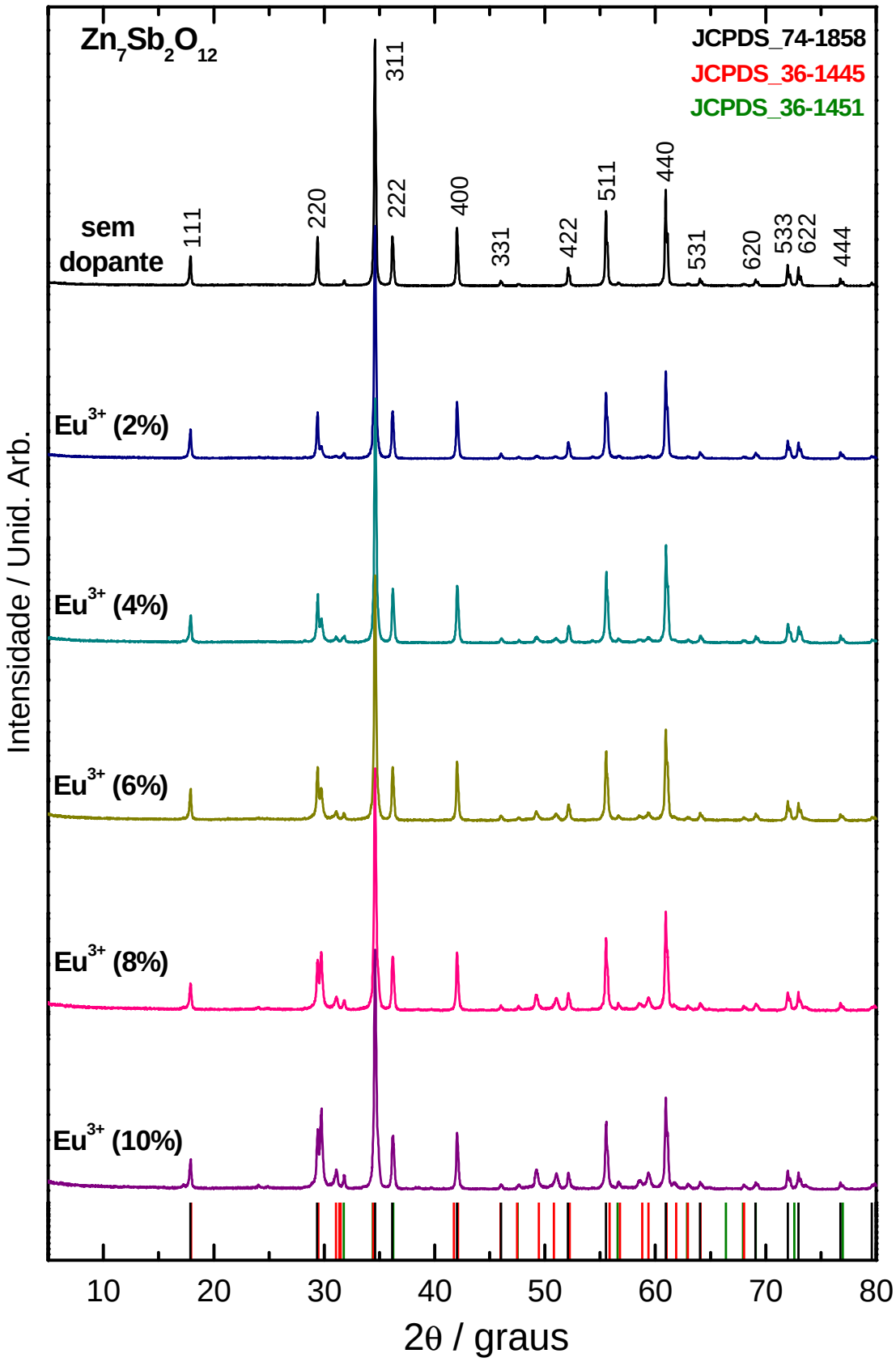
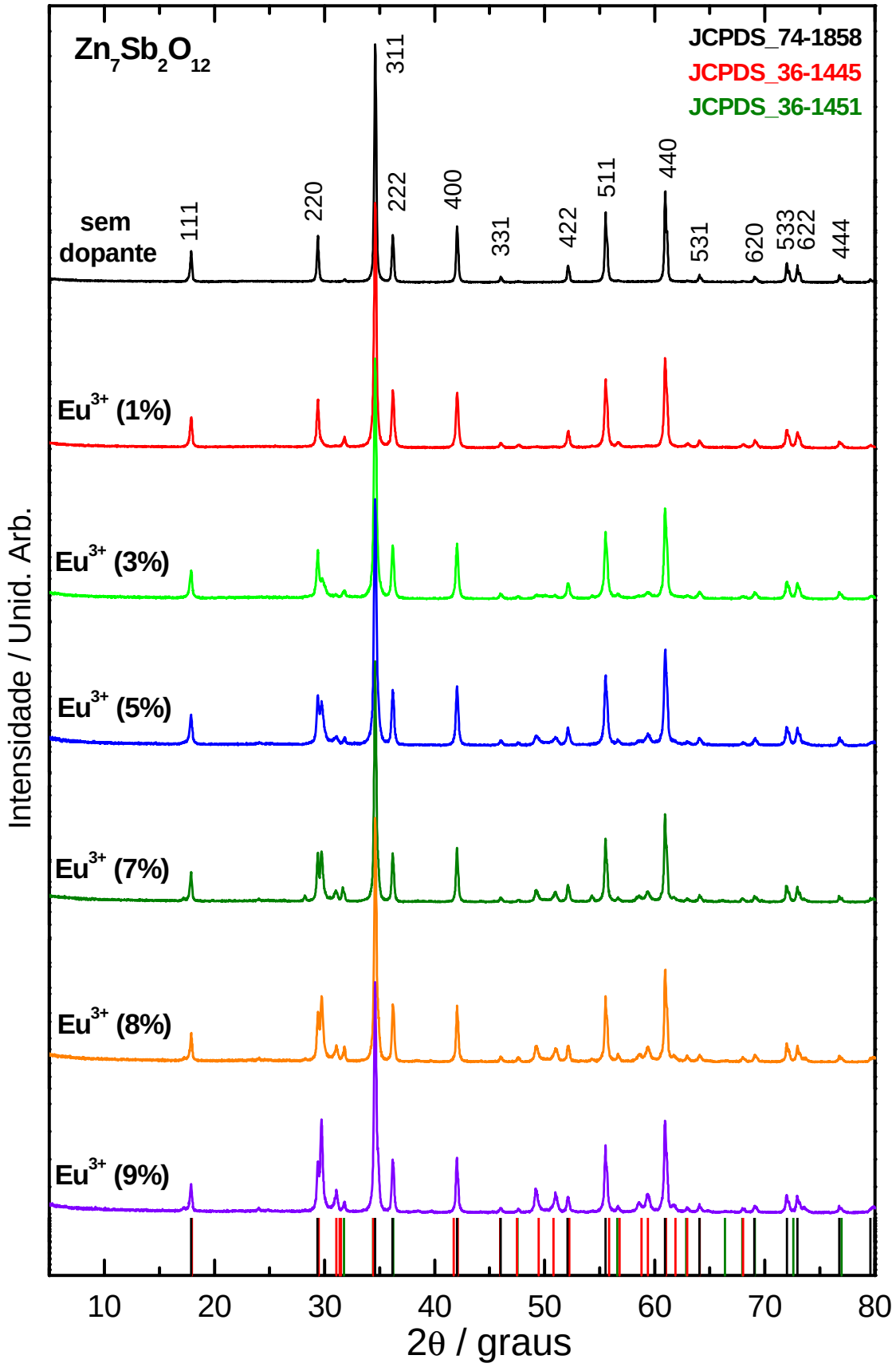


Figura 20 – Difratogramas de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparada sem dopante e dopada com 1, 3, 5, 7, 8 e 9% de Eu(III), calcinadas em atmosfera de ar a 1020ºC, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO.



Na Tabela 5, estão listados os valores de d_{hkl}, intensidade, largura a meia altura e as correspondentes fases identificadas para a amostra do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 1% de Eu(III).

Tabela 5 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III).

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (1%)					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,879	4,9571	552	0,158	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	111
29,398	3,0357	864	0,161	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	220
31,809	2,8109	198	0,179	ZnO	100
34,616	2,5891	4370	0,160	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	311
36,225	2,4777	1032	0,166	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ / ZnO	222/101
42,058	2,1466	1007	0,164	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	400
46,042	1,9697	99	0,178	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	331
47,645	1,9071	64	0,179	ZnO	102
52,139	1,7528	321	0,174	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	422
55,562	1,6526	1272	0,178	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	511
56,696	1,6222	83	0,193	ZnO	110
60,976	1,5182	1600	0,181	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	440
64,093	1,4517	128	0,190	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	531
68,052	1,3766	54	0,197	ZnO	112
69,130	1,3577	122	0,197	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ / ZnO	620/201
72,031	1,3100	332	0,207	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	533
73,001	1,2950	285	0,207	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	622
76,814	1,2399	114	0,227	α-$Zn_7Sb_2O_{12}$	444

A presença de fases espúrias indica que houve a segregação de fases, ou seja, como esperado, não houve a substituição de íons Zn(II) ou Sb(V) pelos íons dopantes no retículo cristalino.

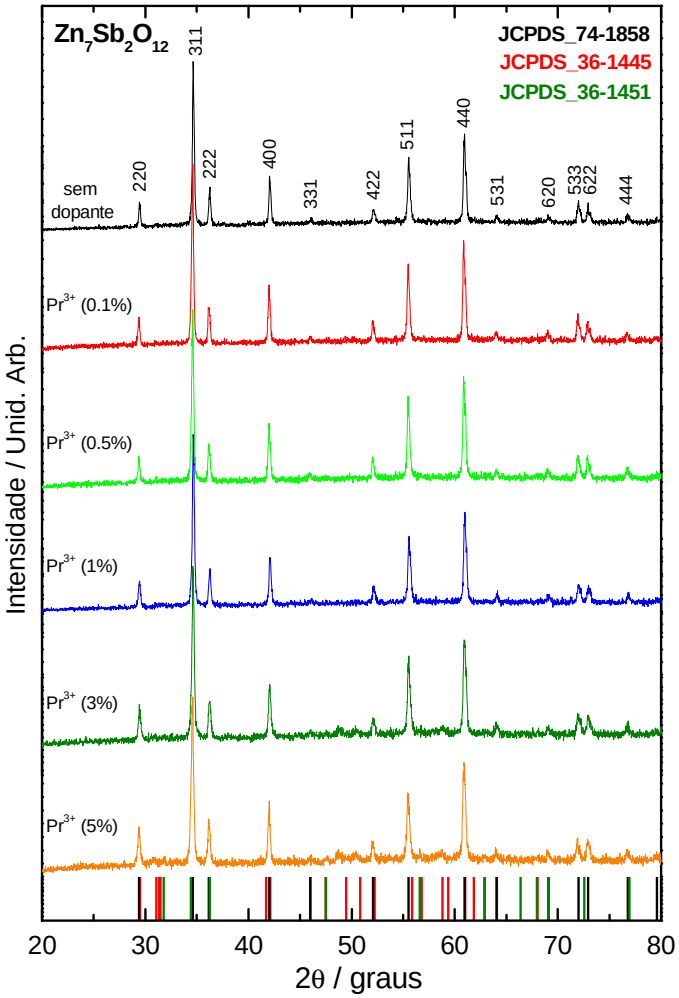
Em relação aos valores de largura a meia altura (FWHM) para essas amostras, como pode ser verificado com relação aos picos de I/I_0 = 100% (d_{hkl} = ~2,589) na Tabela 6, não se observa variação significativa, comparando as amostras pares e ímpares, que possa ser justificada com o aumento da taxa de dopagem.

Tabela 6 – Largura a meia altura (FWHM) do pico de I/I_0 = 100% e d_{hkl} = *~2,589*, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) de 1 a 10%.

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+}	FWHM	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+}	FWHM
(2%)	0,138	(1%)	0,160
(4%)	0,140	(3%)	0,177
(6%)	0,139	(5%)	0,179
(8%)	0,141	(7%)	0,158
(10%)	0,141	(9%)	0,162

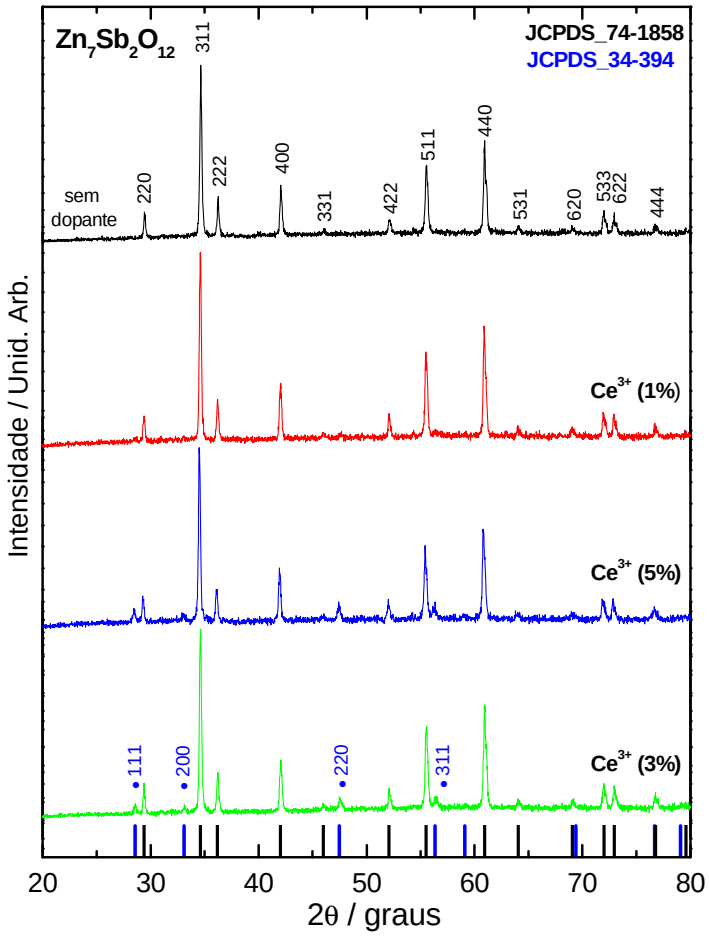
Para as amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III) foram obtidos difratogramas de raios X nos quais foi possível identificar a formação das fases α-$Zn_7Sb_2O_{12}$, β- $Zn_7Sb_2O_{12}$ e Zincita de ZnO, sendo indexadas através das fichas JCPDS 74-1858, JCPDS 36-1445 e JCPDS 36-1451, respectivamente. Os difratogramas estão representados na Figura 21, a seguir. Os valores obtidos para d_{hkl}, intensidade, largura a meia altura, os planos *hkl* indexados de cada pico dos difratogramas destas amostras podem ser encontrados no ANEXO 1.

Figura 21 – Difratograma de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III) de 0,1 a 5%, onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1445, relativa à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO.



Os difratogramas das amostras dopadas com 1, 3 e 5% de Ce(III) estão representados na Figura 22, a seguir. Pode-se observar, na Figura 22, que houve a formação da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e, com o aumento da porcentagem de Ce(III), a presença da fase Cerianita do CeO_2 indexada com a ficha JCPDS 34-394. Baseado no estudo preliminar da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ com alta concentração de Ce(III), discutido anteriormente, era esperada a segregação desta fase a partir da análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão e dos dados de EDS . A presença da espécie Ce(IV) era previsível, pois essa é a forma mais estável do átomo de Ce, já que o íon nesse estado de valência possui a configuração de gás nobre ([Xe] $4f^0$ $6s^0$). Não foram observadas as fases β-$Zn_7Sb_2O_{12}$, nem Zincita de ZnO. Isto pode ser devido a dois fatores, a minimização do efeito da adição de dopante pela formação da fase espúria de CeO_2, ou a baixa resolução dos difratogramas obtidos. Os valores de d_{hkl}, intensidade, FWHM, planos *hkl* indexados de cada pico dos difratogramas destas amostras estão no ANEXO 1.

Figura 22 – Difratograma de raios X da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Ce(III) de 1, 3 e 5%, onde onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e JCPDS 34-394, relativa fase Cerianita do CeO_2.



A partir da análise dos difratogramas obtidos das amostras não dopada e dopadas com Eu(III), Pr(III) ou Ce(III), observa-se, portanto, que houve a formação da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ desejada nos três sistemas. O perfil dos difratogramas sugere a formação de fases bem cristalizadas.

Neste trabalho avaliou-se, também, os difratogramas da fase Ordonezita ou Ilmenita de $ZnSb_2O_6$, uma vez que este composto é intermediário na formação do espinélio inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$, como proposto por NOBRE[40]:

$$Sb_2O_{3(s)} + ½\ O_{2(g)} \xrightarrow[400°C]{} Sb_2O_{4\ (s)} \qquad (1)$$

$$Sb_2O_{4\ (s)} + ½\ O_{2(g)} \xrightarrow[500°C]{} Sb_2O_{5\ (s)} \longrightarrow Sb_2O_{5\ (g)} \qquad (2)$$

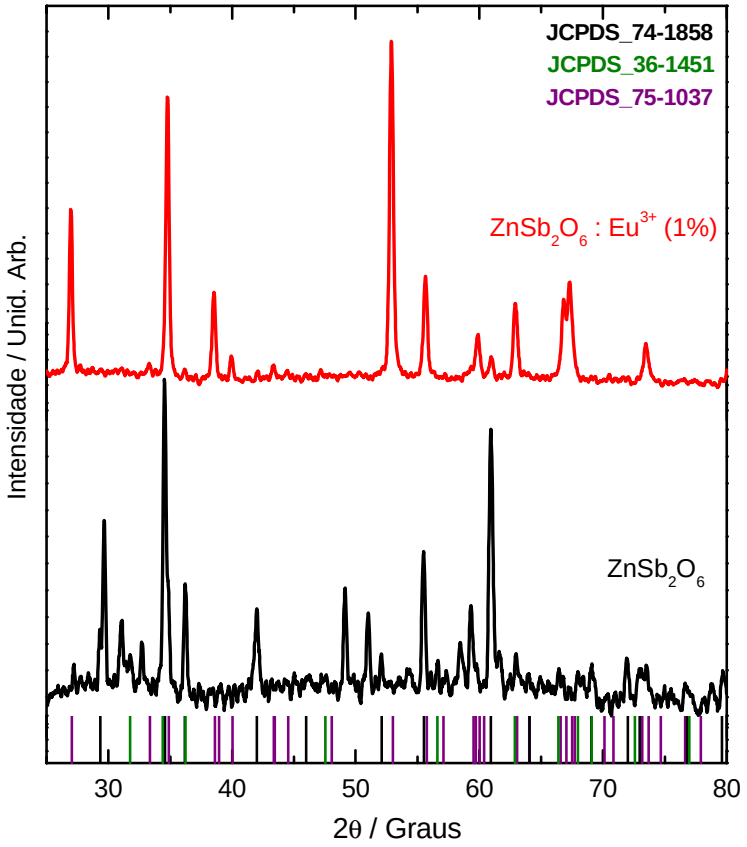
$$ZnO_{(s)} + Sb_2O_{5\ (g)} \xrightarrow[500\ -\ 600°C]{} ZnSb_2O_{6\ (g)} \qquad (3)$$

$$ZnSb_2O_{6\ (g)} + 6\ ZnO_{(s)} \xrightarrow[700°C]{} Zn_7Sb_2O_{12\ (s)} \qquad (4)$$

A partir das equações acima, espera-se que ocorra a formação da fase $ZnSb_2O_6$ com o aumento da concentração do íon terra rara trivalente como dopante - Eu(III), Pr(III) ou Ce(III) - de forma isoeletrônica, visto que na dopagem em relação ao cátion Zn(II) insere-se menor quantidade deste e a quantidade total, em mols, da soma Zn(II) + TR(III) é menor que sete, que corresponde à quantidade estequiométrica da fórmula $Zn_7Sb_2O_{12}$ (Item 3.2 do procedimento experimental). Entretanto, os difratogramas de raios X, para as amostras de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com estes íons, não confirmam tal processo. A Figura 23 representa o difratograma da amostra da fase de $ZnSb_2O_6$ não dopada e dopada com 1% de Eu(III).

As linhas de difração deveriam ser da fase $ZnSb_2O_6$ não dopada, mas além de baixa cristalinidade, há linhas de difração das fases α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e Zincita de ZnO, além das linhas características da fase $ZnSb_2O_6$. Quando esta amostra foi preparada, dopada com 1% de Eu(III), pôde-se notar, através dos difratogramas, que houve um aumento da cristalinidade da amostra, onde prevalece a fase $ZnSb_2O_6$. Portanto, conclui-se que o Eu(III) auxilia na formação desta fase.

Figura 23 – Difratogramas de raios X da fase $ZnSb_2O_6$ não dopada e dopada com 1% de Eu(III), onde JCPDS 74-1858 é a ficha relativa à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$; JCPDS 36-1451, relativa à fase Zincita do ZnO e JCPDS 75-1037 da fase $ZnSb_2O_6$.

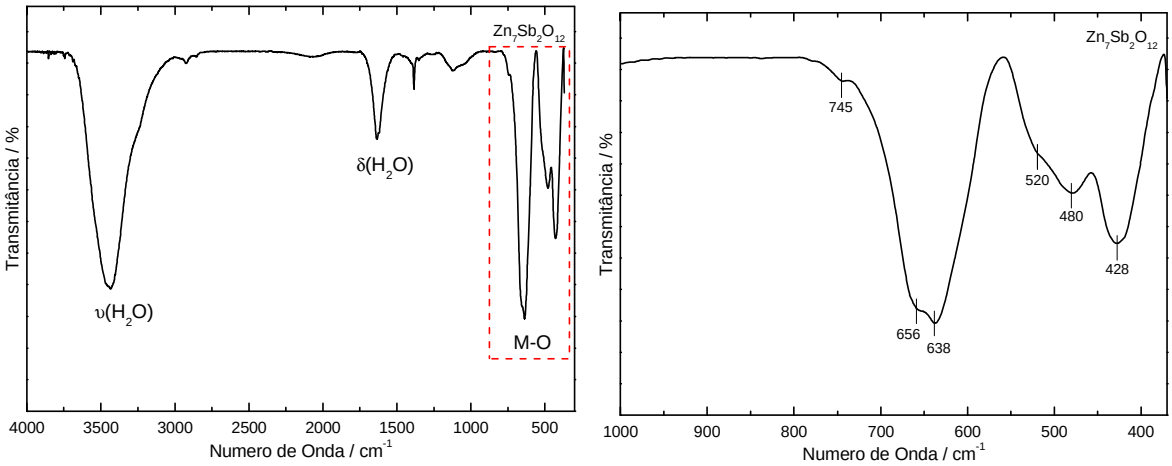


6.2.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV

Os espectros de absorção na região do IV foram obtidos para as amostras pura e dopadas com Eu(III), Pr(III) e Ce(III). O resultado para o $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem a adição de dopante está representado na Figura 24, a seguir.

Analisando a Figura 24, é possível observar duas bandas mais intensas de perfil alargado e assimétrico, que foram chamadas de ν_1 e ν_2. Ambas sofrem desdobramentos, cujos máximos estão em torno de 656, 638, 520, 480 e 428 cm^{-1} para a matriz pura. De acordo com NOBRE[40] e GAMA[21], tais bandas são características dos poliedros de coordenação do composto de estrutura tipo espinélio inverso e dependem tanto do cátion que ocupa posição tetraédrica quanto do que ocupa sítios octaédricos. A banda ν_1, entretanto, mostra-se menos sensível à dopagem com cátion bivalente, logo, deve ter maior relação com os modos vibracionais do cátion Sb(V) em ambiente octaédrico [SbO_6]. Consequentemente, a região abaixo de 500 cm^{-1} deve ser característica dos modos vibracionais da ligação Zn-O. Outra banda que é possível observar na Figura 24, à direita, está centrada em 745 cm^{-1} e, neste trabalho, será tratada como ν^*.

Figura 24 – Espectros vibracionais na região do IV da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ obtida pelo método dos precursores poliméricos e tratada termicamente a 1020°C. A direita tem-se a ampliação da região entre 1000 e 370 cm^{-1}.



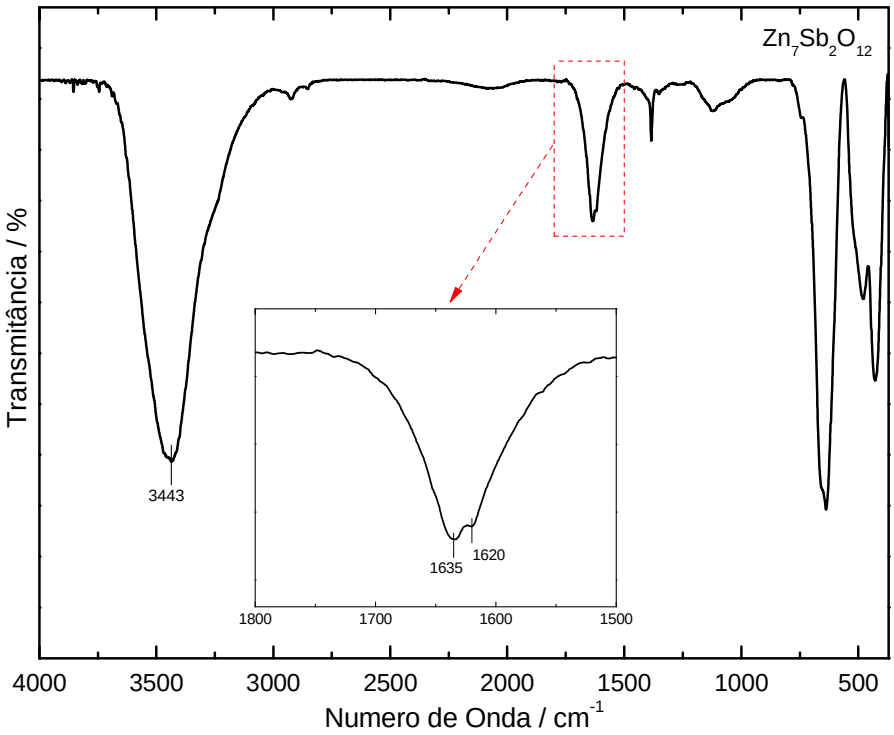
O espectro vibracional apresentado na Figura 24, assim como os demais discutidos a seguir, em cujas figuras teve-se o cuidado de incluir o espectro no IV de uma pastilha de KBr pura, apresentam deformação relativa aos modos vibracionais da H_2O no estado líquido (3443 e 1628 cm^{-1} - Figura 25). Uma vez que todas as amostras foram tratadas termicamente a temperatura elevada, e a pastilha de KBr pura também apresenta os mesmos modos

vibracionais, a água presente nas medidas são de moléculas do ambiente adsorvidas na superfície da pastilha ou provenientes do próprio KBr utilizado para a preparação da mesma. Na Tabela 7 estão listados os modos vibracionais da molécula de H_2O no estado líquido.

Tabela 7 – Modos vibracionais da molécula de H_2O no estado líquido e do valor médio observado nos espectros da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com íons Eu(III) em diferentes porcentagens.

Modo Vibracional	Experimental (cm^{-1})	Literatura[42] (cm^{-1})
ν_1	3443	3450
ν_2	~1628	1640
ν_3	-	3615

Figura 25 – Espectros vibracionais na região do IV da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ obtida pelo método dos precursores poliméricos e tratada termicamente a 1020°C. No detalhe, tem-se a ampliação da região relativa aos modos vibracionais da molécula de H_2O.



Nas Figuras 26 e 27, a seguir, estão representados os espectros no IV obtidos para as amostras dopadas com Eu(III) nas porcentagens de 1-10%. Analisando tais figuras, nota-se que, à medida que aumenta-se a quantidade de Eu(III) com dopante na matriz, há um alargamento e diminuição da simetria das bandas relativas à ν_1 e ν_2. Os valores das componentes destas bandas foram extraídos e estão listados na Tabela 8, na sequência.

Tabela 8 – Posições das componentes dos modos vibracionais de ν_1 e ν_2, característicos do espinélio inverso, para as amostras da matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) em diferentes porcentagens.

Amostra	ν_1(cm^{-1})			ν_2(cm^{-1})					ν^*(cm^{-1})
$Zn_7Sb_2O_{12}$	656		638	520	480	428			745
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (2%)	656		634	521	479	430			745
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (4%)	657		639	516	476	429			744
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (6%)	659		639	518	475	429			743
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (8%)	660		638	520	475	441	420		740
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (10%)	662		638	522	474	442	420		740
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (1%)	667		639	519	482	437			748
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (3%)	667	656	639	520	480	433	425	420	746
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (5%)	667	659	640	521	478	434	423		741
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (7%)	667	660	640	515	480	444	419		743
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (8%)	667	660	640	489	478	442	426		742
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (9%)	688	667	636	515	491	444	418		741

Figura 26 – Espectros vibracionais na região do IV do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) nas porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10%. À direita tem-se a ampliação da região entre 1000 e 370 cm^{-1}.

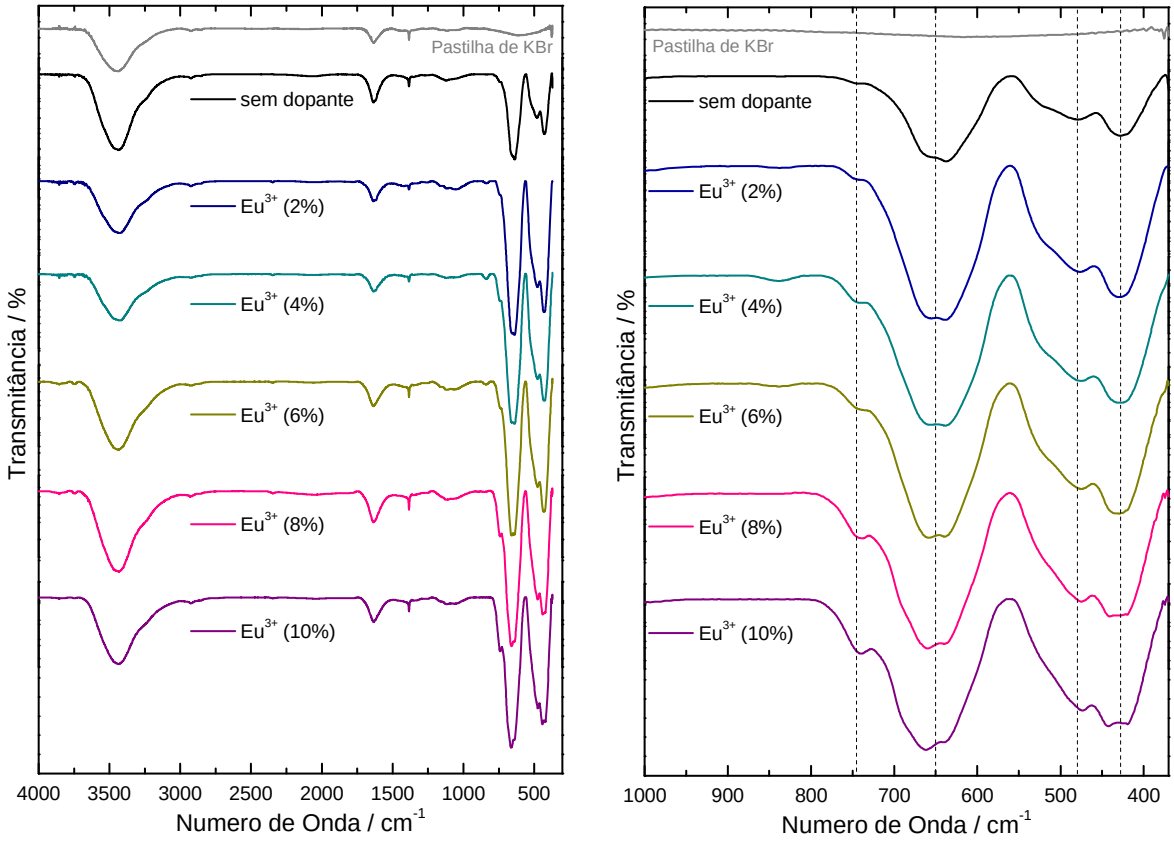
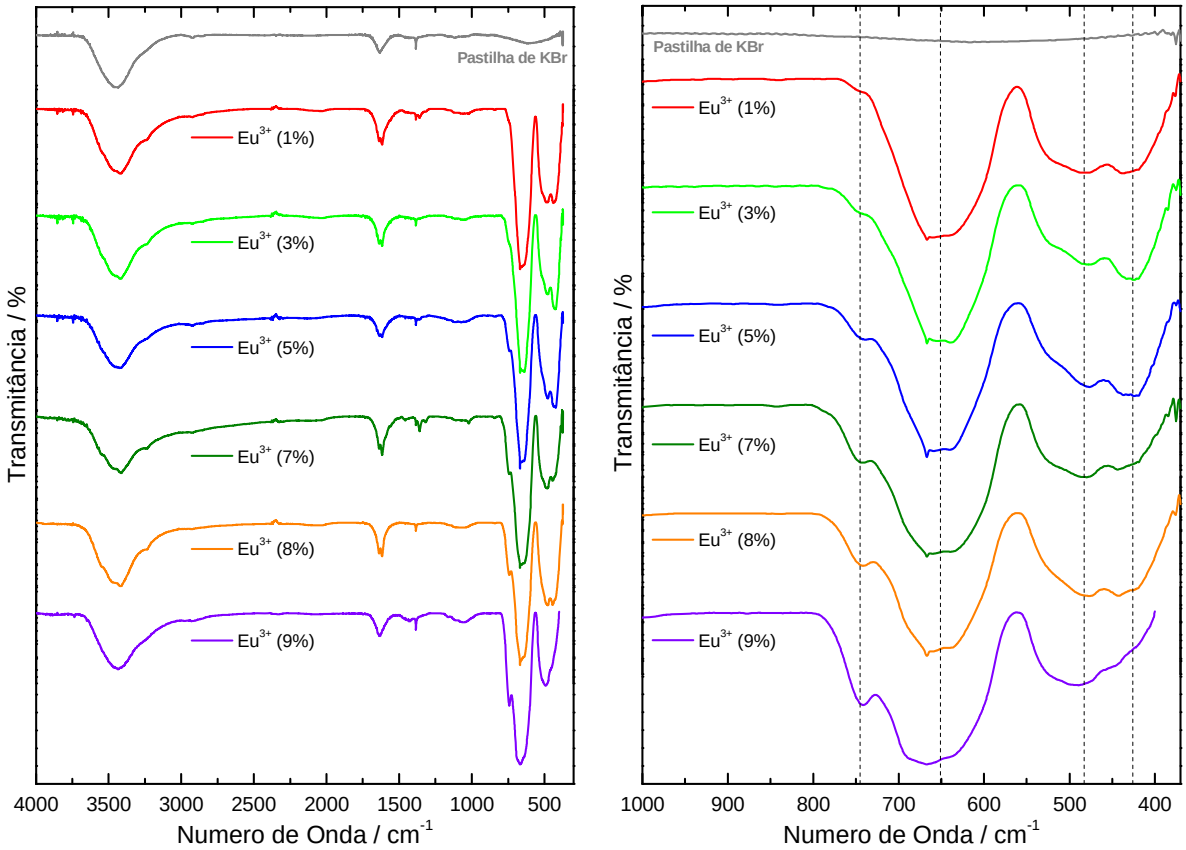


Figura 27 – Espectros vibracionais na região do IV do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) nas porcentagens de 1, 3, 5, 7, 8 e 9%. Àdireita tem-se a ampliação da região entre 1350 e 300 cm^{-1}.



Analisando a Tabela 8, pode-se notar que a presença de Eu(III) na matriz em quantidades elevadas, provoca um deslocamento das bandas relativas aos poliedros de coordenação na fase $Zn_7Sb_2O_{12}$. Isto sugere a substituição do íon dopante nas posições tetraedrais e/ou octaedrais do espinélio, ou mesmo sua proximidade à estas posições, dependendo do grau de deslocamento.

Já o caráter difuso das bandas de absorção está relacionado à uma diminuição do grau de cristalinidade da amostra. De fato, bandas de absorção largas e pouco definidas estão associadas a um decréscimo do grau de simetria na estrutura cristalina, indicando desordem na estrutura, comportamento este que foi verificado também pela técnica de DRX. A ocorrência de uma distorção na rede com a inserção do íon dopante é esperada, uma vez que o Eu(III) tem raio iônico maior que os outros cátions da estrutura, como listado na Tabela 9, a seguir.

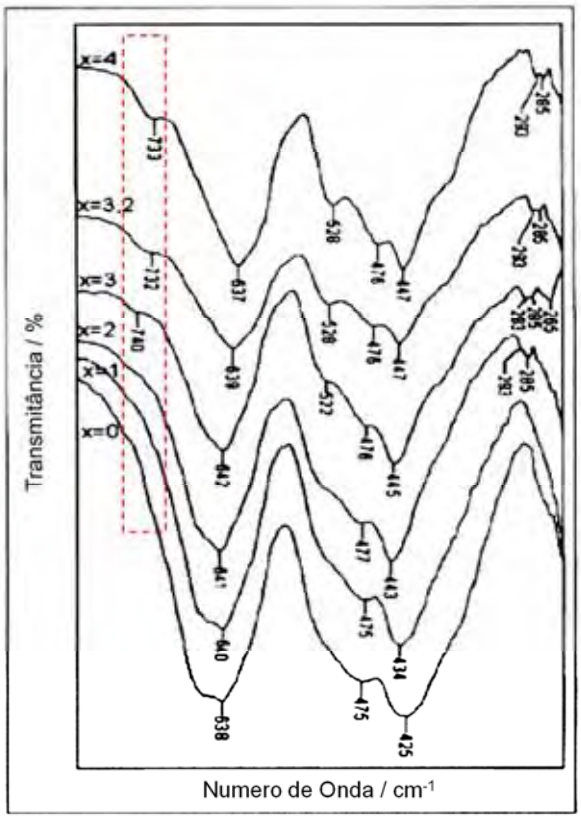
Com a análise das Figuras 26 e 27, é possível notar também que, à medida que a porcentagem de Eu(III) na matriz aumenta, ocorre um aumento da intensidade da componente em cerca de 745 cm^{-1}, chamada de ν*; os valores estão listados na Tabela 8. Este fato também

pôde ser observado no trabalho de GAMA[21], onde dopou-se a matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ com Ni(II). À medida que aumenta-se a quantidade de dopante na matriz, tal componente, que no trabalho supra citado aparece em torno de 732 e 740 cm^{-1}, apresenta um acréscimo na porcentagem de transmitância. O autor relata a existência de um limite de solubilidade para a estabilidade da estrutura que, quando atingido, leva à formação da fase ilmenita de níquel, $NiSb_2O_6$. Neste trabalho, o mesmo poderia ocorrer, entretanto, como já foi observado na análise dos difratogramas de raios X, na proposta de indexação das fases não se verifica a formação da fase ilmenita $ZnSbO_6$. Os difratogramas revelaram a presença da fase Zincita do ZnO e a fase α e β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ para estas amostras. Portanto, como pode ser observado na Figura 28, a seguir, tal pico deve se tratar de uma componente vibracional do próprio espinélio, que sofre maior influência com a inserção de um dopante na estrutura ou o aumento da formação das fases menos preferenciais já presentes.

Tabela 9 – Valores dos raios iônicos em diferentes números de coordenação dos cátions presentes na estrutura do tipo espinélio do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III).

Cátion	Nº de Coordenação	Raio iônico (pm)	Cátion	Nº de Coordenação	Raio iônico (pm)
Zn^{2+}	4	74	Pr^{3+}	6	113
	5	82		8	126,6
	6	88		9	131,9
	8	104	Ce^{3+}	6	115
Sb^{3+}	4	90		7	121
	5	94		8	128,3
	6	90		9	133,6
Sb^{5+}	6	74		10	139
Eu^{3+}	6	108,7	Ce^{4+}	12	148
	7	115		6	101
	8	120,6		8	111
	9	126		10	121
				12	128

Figura 28 –Variação dos Espectros vibracionais na região do IV com a composição de níquel dopante para a fase $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$ (x = 0; 1; 2; 3; 3,2 e 4).



FONTE: Adaptado de GAMA[21].

Desta forma, a partir das Figuras 29 e 30 é possível realizar uma avaliação mais detalhada e comparativa dos modos vibracionais presentes nos espectros dos óxidos precursores do espinélio inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$ e da fase Ilmenita do $ZnSb_2O_6$, a qual é, como discutido anteriormente, intermediária da formação do espinélio inverso $Zn_7Sb_2O_{12}$. Analisando a Figura 29, pode-se notar que os modos vibracionais característicos do óxido Sb_2O_3 apresentam uma banda em cerca de 749 cm^{-1}, mesma região em que aparece ν*. Entretanto, qualquer atribuição sobre tal fato pode ser precipitada, uma vez que também é possível observar, na Figura 30, modos vibracionais da fase ilmenita próximos desta região. Entretanto, é nota-se que, ao aumentar a concentração de dopante, em qualquer dos sistemas, a banda ν* fica mais evidente, e pode então estar associada a perturbação das distâncias de ligação Sb-O do material com a presença de excesso de TR na rede. E, mais uma vez comprova-se que, apesar da ocupação dos dopantes não ser substitucional, tem consequências relevantes nas propriedades espectroscópicas e estruturais do semicondutor em questão.

Figura 29 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para os precursores do espinélio invertido $Zn_7Sb_2O_{12}$.

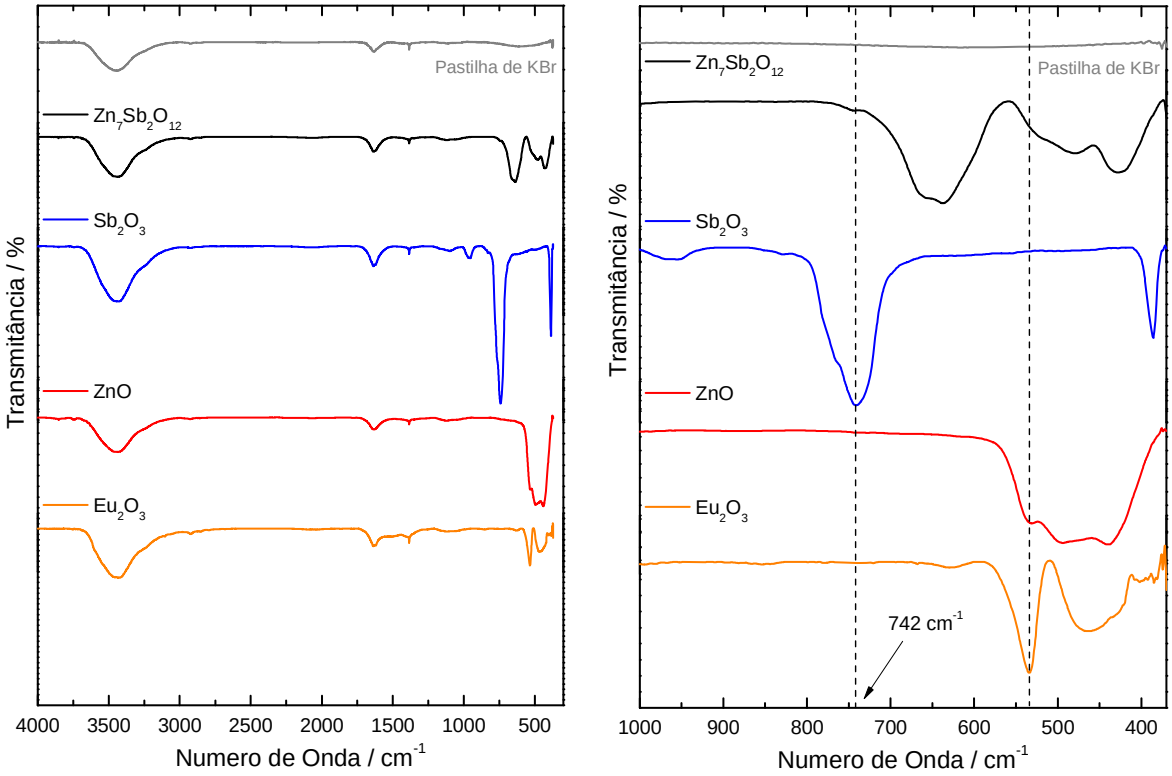
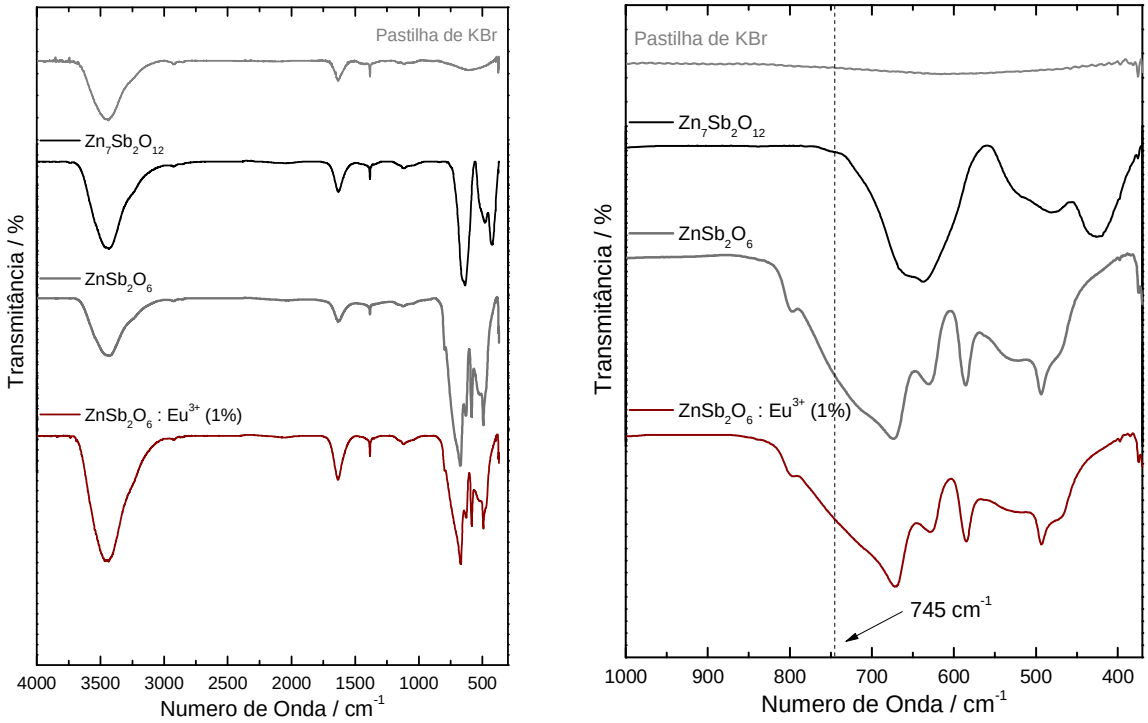


Figura 30 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras da fase espinélio inverso ($Zn_7Sb_2O_{12}$) e ilmenita ($ZnSb_2O_6$) pura e dopada a 1% de Eu(III).



Nas Figuras 31 e 32 estão representados, respectivamente, os espectros da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III) nas porcentagens de 0,1 a 5% e Ce(III) de 1 a 5%.

Na Tabela 10 estão listados os valores das componentes em ν_1, ν_2 e ν^* para amostras dopadas com Pr(III) e Ce(III).

Tabela 10 – Posições das componentes dos modos vibracionais de ν_1 e ν_2, característicos do espinélio invertido, para as amostras da matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com íons Pr(III) ou Ce(III) em diferentes porcentagens.

Amostra	ν_1(cm^{-1})		ν_2(cm^{-1})			ν^*(cm^{-1})
$Zn_7Sb_2O_{12}$	656	638	520	480	428	745
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0.1%)	658	639	521	481	428	750
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0.5%)	658	639	519	485	426	745
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (1%)	658	638	519	480	426	750
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (3%)	658	639	518	481	434	718
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (5%)	661	639	518	476	434	717
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (1%)	654	636	518	479	427	748
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (3%)	656	636	517	482	424	751
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (5%)	658	637	518	482	426	747

Figura 31 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras dopadas com 0,1 a 5% de Pr(III).

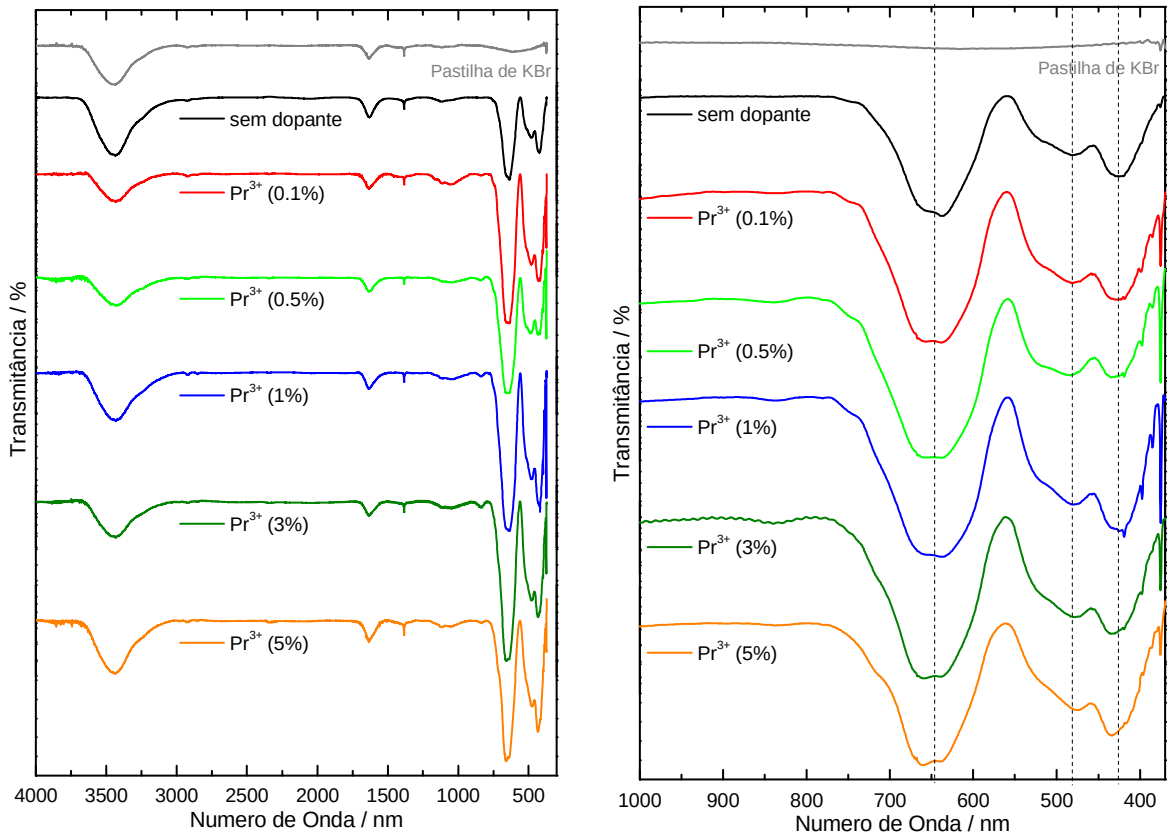
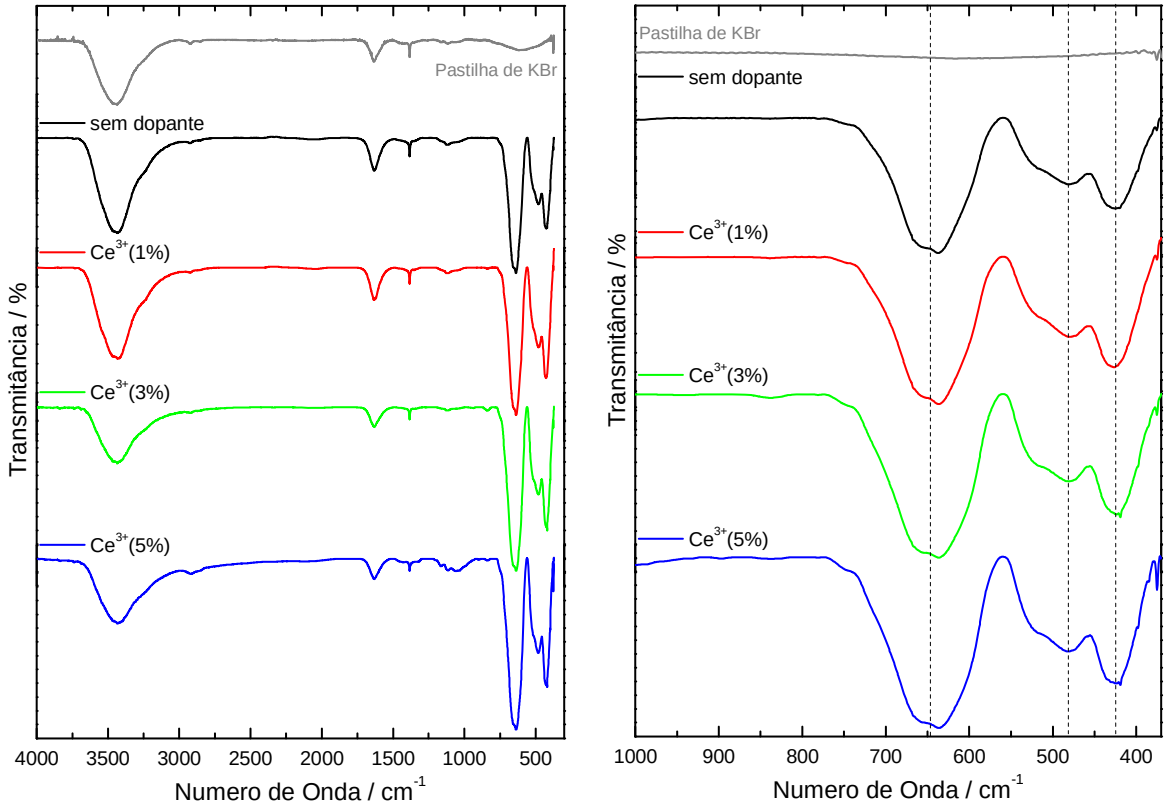


Figura 32 – Espectros vibracionais de absorção na região do IV e uma ampliação (região entre 1000 e 370 cm^{-1}) para as amostras dopadas com 1 a 5% de Ce(III).



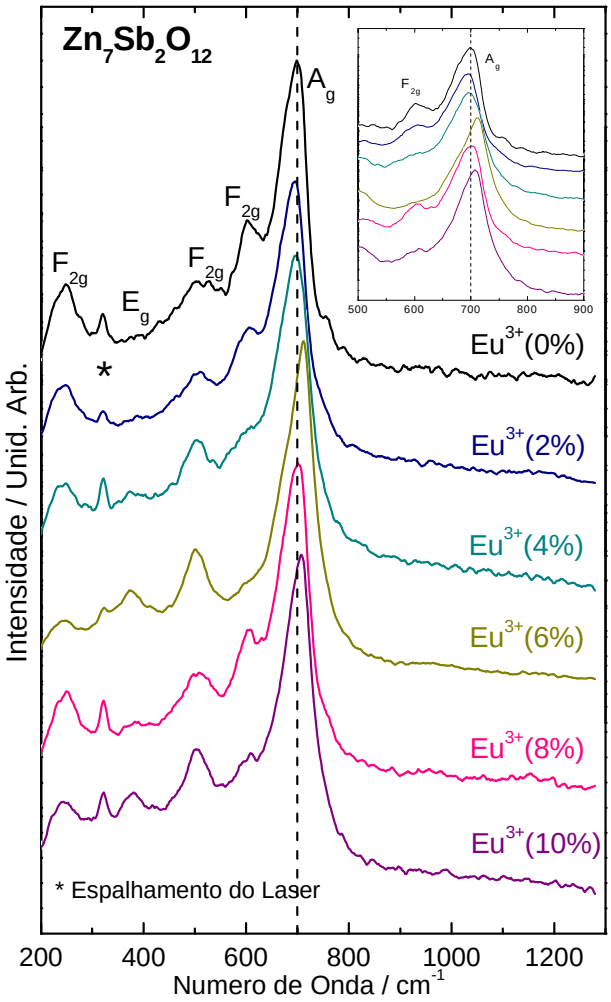
Nas amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopadas com Pr(III) nota-se, avaliando tanto a Figura 31 quanto os valores listados na Tabela 10, que a inserção de Pr(III) e o aumento da porcentagem deste íon não provocam variação tão significativa como nas amostras dopadas com Eu(III). Isto pode ser decorrência da quantidade de fases espúrias presentes nestas amostras. Como pode ser visto na análise por DRX, as amostras dopadas com Pr(III) apresentam apenas ZnO, além da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$. O mesmo ocorre para as amostras dopadas com Ce(III); não há significativa variação na posição das bandas nos espectros, visto que nos difratogramas de raios X, como já discutido, há a presença de CeO_2 além da fase do espinélio, o que minimiza o efeito da adição de dopante nos modos vibracionais relativos à fase estudada.

6.2.3 Espectroscopia Raman

A análise estrutural das amostras dopadas com 2, 4, 6, 8 e 10% de Eu(III) foi complementada através da técnica de espectroscopia Raman. As amostras foram analisadas, à temperatura ambiente, sob excitação de 325 nm, com laser de He-Cd de potência máxima de 80 mW, num sistema HR800-UV da Jobin-Yvon. Os espectros das amostras dopadas com Eu(III) estão representados na Figura 33, a seguir.

Nos espectros, observam-se os modos Raman relativos à fase espinélio cúbica, grupo espacial Fd3m[43], sendo que o modo mais intenso da fase ZnO, zincita, (437 cm^{-1}, E_2) não é detectado. Já o modo A_g do antimoniato desloca-se para energia maior nas amostras com Eu(III) acima de 2%. Assim a simetria local sofre maior distorção com aumento da concentração de Eu(III), provavelmente pela presença da fase secundária, o que pode contribuir, como será discutido adiante, para os mecanismos de supressão da luminescência sob excitação via raios X, nas amostras com maior quantidade de dopante.

Figura 33 – Espectros RAMAN da fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem e com Eu(III) nas % de 2, 4, 6, 8 e 10%.

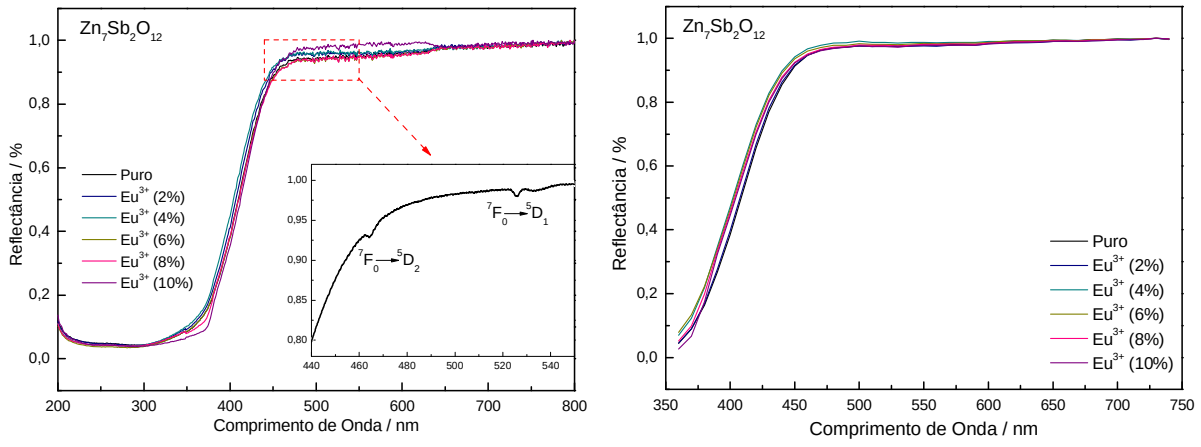


6.2.4 Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa

Foram obtidos espectros de reflectância difusa para as amostras do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III), Pr(III) ou Ce(III), em diferentes porcentagens, e para as amostras da fase $ZnSb_2O_6$ pura e dopada com 1% de Eu(III). Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Cary UV-VIS NIR 500 e em um espectrofotômetro Konica Minolta CM-2500d. Espectros de reflectância foram obtidos, também, para o ZnO, uma vez que se trata de um composto com *bandgap* conhecido que pode ser utilizado de modo comparativo para verificar se a metodologia empregada é adequada para a realização de tais cálculos.

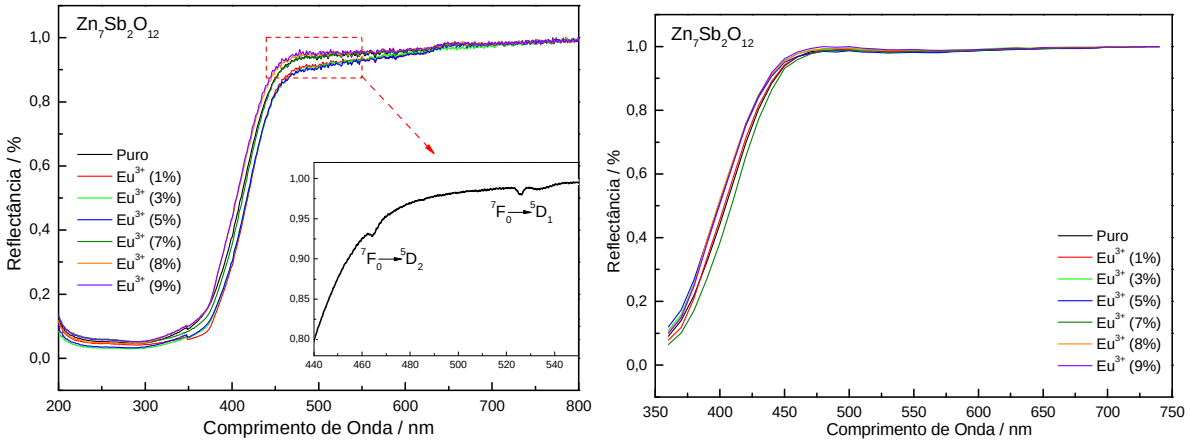
Nas Figuras 34 e 35, tem-se os espectros normalizados para as amostras do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III) de 1 a 10% obtidos nos dois equipamentos. A absorção na região do ultravioleta está relacionada com transições do tipo banda de valência-banda de condução (BV-BC) e este intervalo é conhecido como *bandgap*. A magnitude deste intervalo pode ser estimada através de medidas de absorção óptica. No presente trabalho, uma vez que as amostras preparadas são sólidas e insolúveis em quaisquer solvente, as medidas de reflectância são consideradas equivalentes às medidas de absorção óptica e podem contribuir na determinação do valor de *bandgap* do material sólido, com informações sobre a natureza das transições eletrônicas dos elementos lantanídeos dopantes da matriz.

Figura 34 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®, para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) nas porcentagens de 2 a 10% em mol.



(a) (b)

Figura 35 – Espectros de reflectância difusa no UV-vis medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®, para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) nas porcentagens de 1 a 9% em mol.



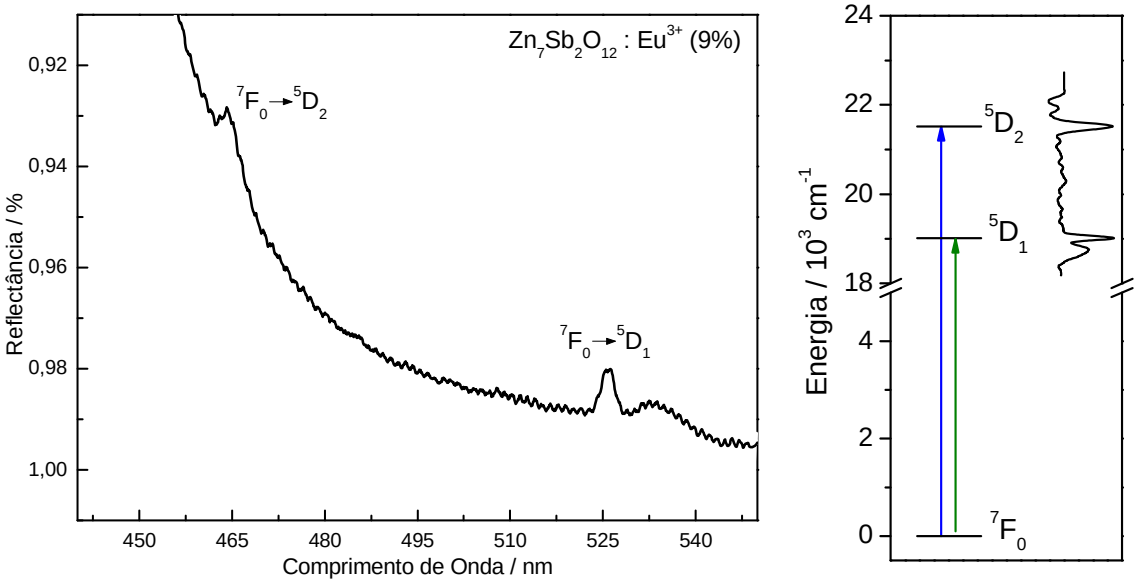
(a) (b)

Com uma análise mais superficial pode-se notar que não ocorrem variações consideráveis quando se comparam os espectros obtidos para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III).

A partir de uma análise mais detalhada da região compreendida entre 350 e 550 nm, onde normalmente se encontram as transições características da absorção dos íons Eu(III), pode-se notar que há a presença das transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ centradas, respectivamente, em 525,8 nm (19.019 cm^{-1}) e 464 nm (21.552 cm^{-1}).

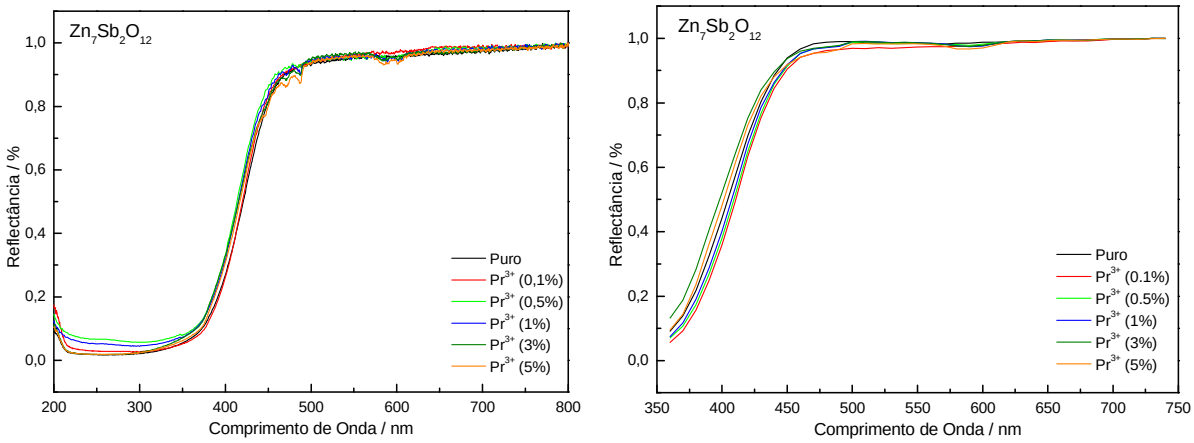
Como esperado, à medida que a concentração de Eu(III) aumenta, ocorre uma elevação da intensidade das transições citadas. Na Figura 36, na sequência, tem-se uma ampliação da região de 440 a 550 nm do espectro do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 9% de Eu(III) onde, a partir de tais dados, pôde-se construir o diagrama de níveis de energia para o íon Eu(III) como dopante no composto estudado, o qual está representado na Figura 36 à direita.

Figura 36 – Ampliação da região de 440 a 550 nm do Espectro de reflectância difusa no UV-VIS do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 9% de Eu(III). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Eu(III) como dopante na matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$.



Para as amostras do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com íons Pr(III) nas porcentagens de 0,1 a 5%, os espectros de reflectância difusa estão representados na Figura 37.

Figura 37 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta®para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Pr(III) nas porcentagens de 0,1 a 5% em mol.



(a) (b)

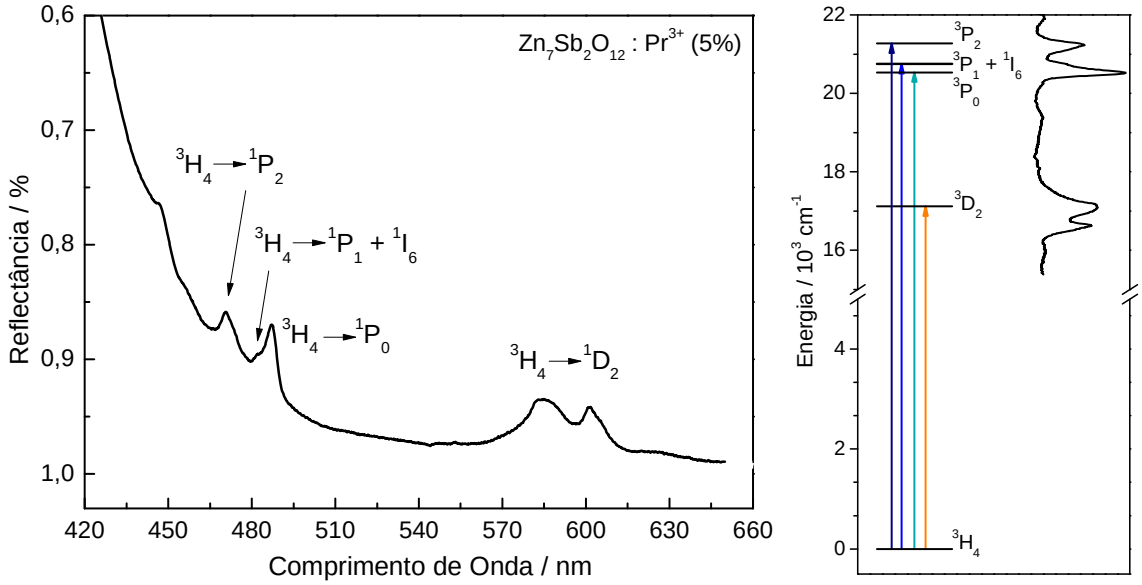
Neste caso, pode-se notar, na região compreendida entre 450 e 650 nm, as absorções relativas às transições $^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$, $^3P_0$, $(^3P_1 + {}^1I_6)$, $^1P_2$. Os valores relativos à essas transições estão listados na Tabela 11 a seguir e foram atribuídos de acordo com dados da literatura[44].

Tabela 11 – Atribuição das posições observadas nos espectros de reflectância, relativa às transições do íon Pr(III) como dopante no $Zn_7Sb_2O_{12}$.

Transição	Comprimento de Onda / nm	Número de Onda / cm^{-1}
$^3H_4 \rightarrow {}^1D_2$	601	16.639
	584	17.123
$^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$	487	20.534
$^3H_4 \rightarrow (^3P_1 + {}^1I_6)$	482	20.747
$^3H_4 \rightarrow {}^1P_2$	470	21.276

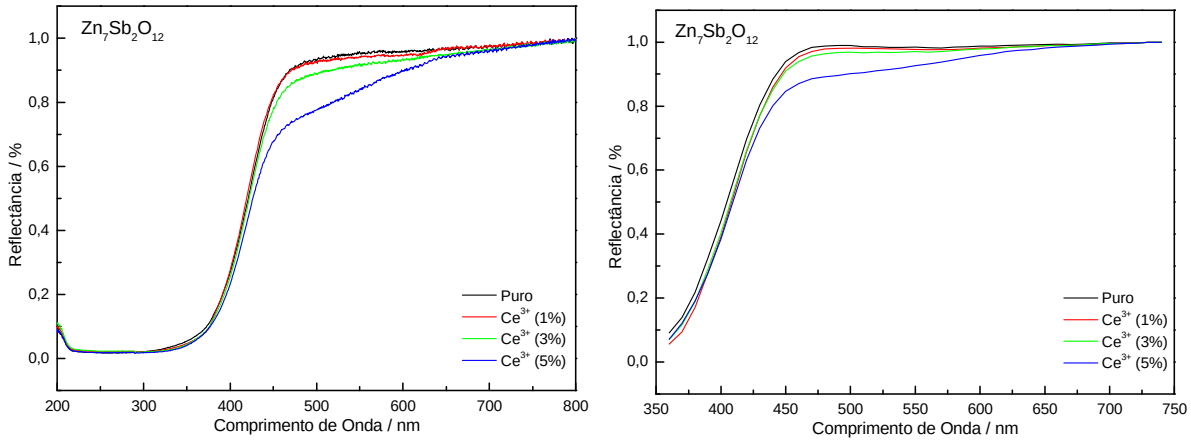
Da mesma forma que para o Eu(III) como dopante, à medida que a concentração de Pr(III) aumenta, ocorre uma elevação da intensidade de absorção relativo às transições citadas. Na Figura 38, a seguir, tem-se uma ampliação da região de 420 a 660 nm do espectro de reflectância e a representação do diagrama de níveis de energia para o Pr(III) na matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ estudada.

Figura 38 –Ampliação da região de 420 a 660 nm do Espectro de reflectância difusa no UV-VIS do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 5% de Pr(III). À direita, está representado o diagrama de níveis de energia para o íon Pr(III) como dopante na matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$.



Os espectros de reflectância para as amostras do Espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com íons Ce(III) nas porcentagens de 1, 3 e 5%, estão representados na Figura 39, a seguir.

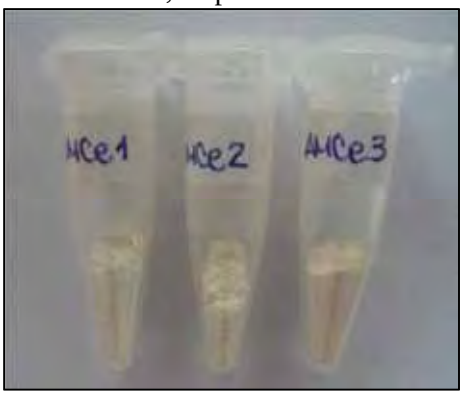
Figura 39 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta® para as amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Ce(III) nas porcentagens de 1, 3 e 5% em mol.



(a) (b)

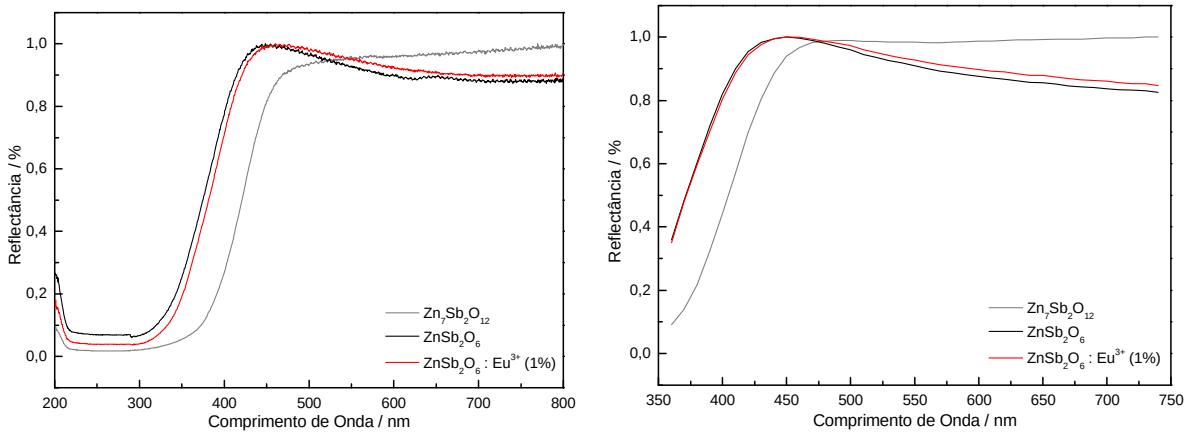
Analisando os espectros das amostras dopadas com Ce(III) é possível notar que, à medida que a porcentagem de dopante aumenta, o perfil dos espectros apresenta alterações. As amostras com maior concentração de dopante passam a absorver mais radiação na região compreendida entre 400 e 600 nm. Isto pode ser observado também avaliando a coloração das amostras sintetizadas, como está representado na Figura 40, a seguir. A absorção nesta região pode ser devido à presença de CeO_2 como fase segregada, comprovada pela técnica de DRX.

Figura 40 – Imagem das amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ preparado sem dopante e dopado com Ce(III) nas porcentagens de 1, 3 e 5% em mol, respectivamente.



Os espectros de reflectância difusa das amostras do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e da fase $ZnSb_2O_6$ pura e dopada com 1% de Eu(III) estão representados a seguir, na Figura 41.

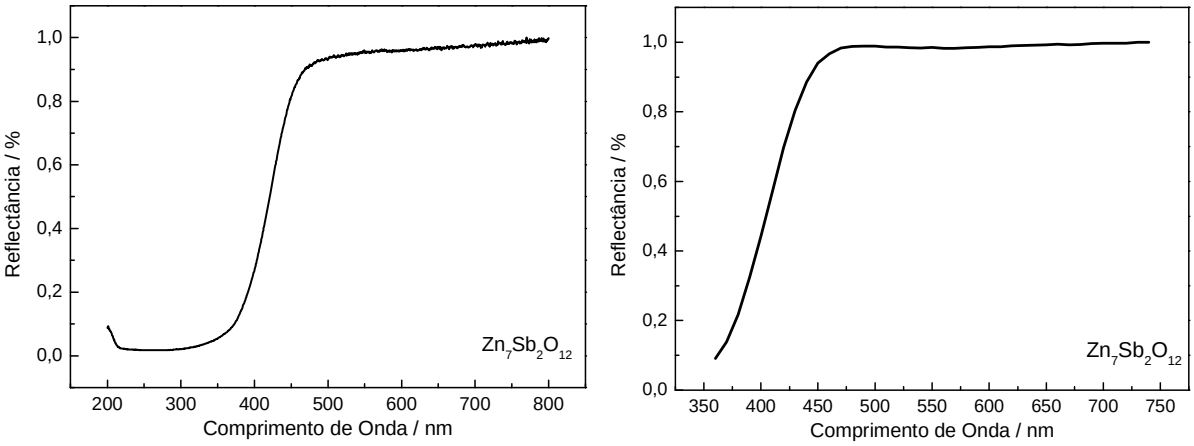
Figura 41 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta® para as amostras do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$, da fase $ZnSb_2O_6$ nominalmente pura e dopada com 1% de Eu(III) em mol.



(a) (b)

Os gráficos a seguir são referentes ao cálculo de *bandgap* para a amostra do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante. Na Figura 42, estão representados os espectros de reflectância difusa obtidos nos dois espectrofotômetros.

Figura 42 – Espectros de reflectância difusa no UV-VIS medidos, respectivamente, nos espectrofotômetros (a) Cary® e (b) Konica Minolta® para a amostra do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$.



(a) (b)

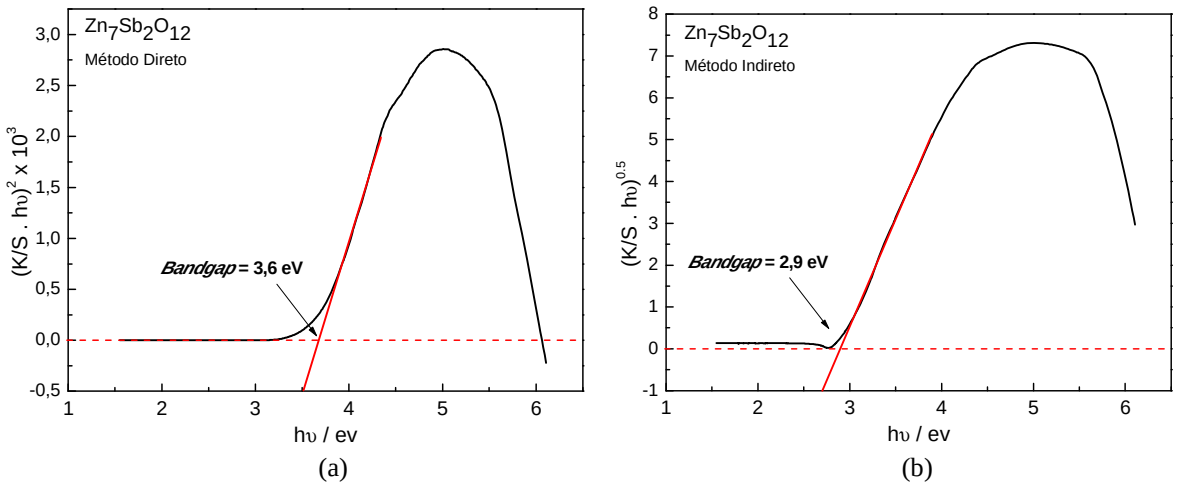
O *bandgap* foi obtido a partir de um gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^n$ x $h\nu$, onde K/S é a relação dos coeficientes de absorção e espalhamento (Equação 5) e n assume o valor de 2 para transição direta e 0,5 para transição indireta [45].

$$K/S = (1-R)^2 / 4R \qquad (5)$$

R é o valor da reflectância observada para as diferentes energias incidentes e hν é a transformação do comprimento de onda em nm em unidade de energia (eV).

Extrapolando-se a porção linear da curva para o valor da ordenada zero, pode-se obter o valor do *bandgap* do material. Na Figura 43 estão representados os gráficos relativos ao cálculo para a amostra da matriz pura.

Figura 43 - Gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^n$ x hν obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa no espectrofotômetros Cary® das amostras do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ pelos métodos (a) direto e (b) indireto, respectivamente.



Comparando-se os gráficos do semicondutor $Zn_7Sb_2O_{12}$ verificou-se que a curva para transição indireta apresenta uma região de menor linearidade e assimetria na banda, em todos os casos, portanto, pode-se considerar, para o $Zn_7Sb_2O_{12}$, que o material apresenta transição do tipo direta, uma vez que ainda não há estudos da estrutura de bandas de energia deste material. Os valores de *bandgap* para todas amostras estão listados nas Tabelas 12, 13 e 14, na sequência.

Tabela 12 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Eu(III) de 1 a 10%.

***Bandgap* (n = 2 - Direto)**		***Bandgap* (n = $^1/_2$ - Indireto)**	
$Zn_7Sb_2O_{12}$	3,65 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12}$	2,88 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (1%)	3,43 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (1%)	2,16 ± 0,11
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (2%)	3,58 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (2%)	2,93 ± 0,15
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (3%)	3,63 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (3%)	2,70 ± 0,13
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (4%)	3,65 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (4%)	2,84 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (5%)	3,65 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (5%)	2,70 ± 0,13
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (6%)	3,67 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (6%)	2,80 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (7%)	3,42 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (7%)	2,66 ± 0,13
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (8%)	3,64 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (8%)	2,76 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (9%)	3,59 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (9%)	2,64 ± 0,13
$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (10%)	3,40 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12} : Eu^{3+}$ (10%)	2,34 ± 0,12

Tabela 13 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com Pr(III) e Ce(III).

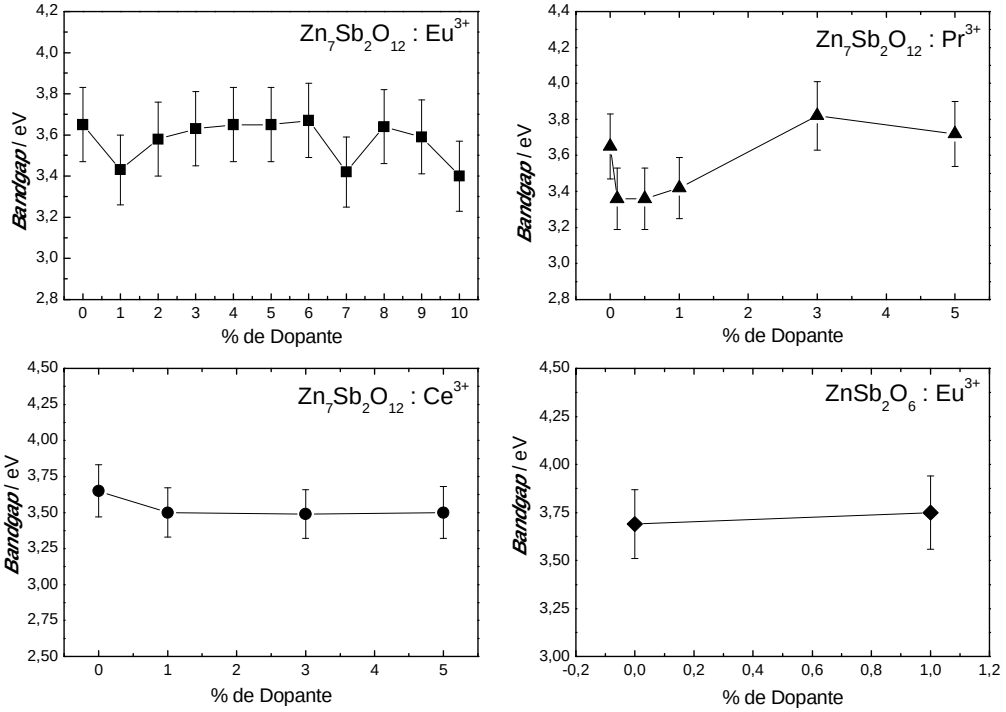
***Bandgap* (n = 2 - Direto)**		***Bandgap* (n = $^1/_2$ - Indireto)**	
$Zn_7Sb_2O_{12}$	3,65 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12}$	2,88 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,1%)	3,36 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,1%)	2,71 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,5%)	3,36 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,5%)	2,84 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (1%)	3,42 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (1%)	2,89 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (3%)	3,82 ± 0,19	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (3%)	2,95 ± 0,15
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (5%)	3,72 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (5%)	2,81 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (1%)	3,50 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (1%)	2,78 ± 0,14
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (3%)	3,49 ± 0,17	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (3%)	2,94 ± 0,15
$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (5%)	3,50 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (5%)	2,98 ± 0,15

Tabela 14 – Valores de *bandgap* obtidos através da extrapolação da reta dos gráficos, como os que estão representados na Figura 43, para as amostras do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante, da fase $ZnSb_2O_6$ pura e dopada com Eu(III) 1% em mol.

***Bandgap* (n = 2 - Direto)**		***Bandgap* (n = $^1/_2$ - Indireto)**	
$Zn_7Sb_2O_{12}$	3,65 ± 0,18	$Zn_7Sb_2O_{12}$	2,88 ± 0,14
$ZnSb_2O_6$	3,69 ± 0,18	$ZnSb_2O_6$	2,98 ± 0,15
$ZnSb_2O_6$: Eu^{3+} (1%)	3,75 ± 0,19	$ZnSb_2O_6$: Eu^{3+} (1%)	3,15 ± 0,16

Estes valores foram comparados em gráficos que podem ser visulizados na Figura 44, a seguir.

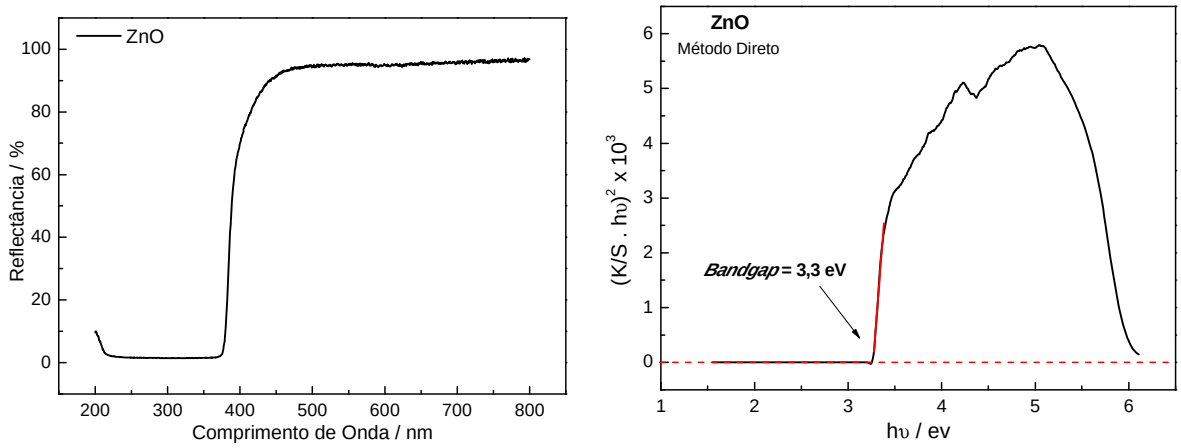
Figura 44 – Comparação dos valores de *bandgap* (n = 2 – Direto) do $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopado com Eu(III), Pr(III) e Ce(III) em diferentes porcentagens, assim como para a fase $ZnSb_2O_6$ nominalmente pura e dopada com Eu(III).



Quando se compara o valor de *bandgap* de todas as amostras, observa-se que não há uma variação linear com o aumento da porcentagem de Eu(III), Pr(III) ou Ce(III) como dopantes. Entretanto, é importante lembrar que existem inúmeros fatores que alteram o *bandgap* de um material, tais como defeitos produzidos durante o processo de síntese, tamanho médio de partícula, presença de fases espúrias e concentração de dopante[46]. Portanto, não é possível concluir que apenas a concentração de íon dopante influencia o comportamento eletrônico do composto. Entretanto, sabe-se que este estudo pode fornecer informação adicional para avaliar as propriedades de aplicação dos materiais preparados.

Como dito anteriormente, não há na literatura informações sobre o valor de *bandgap* e estudos da estrutura de bandas de energia para o $Zn_7Sb_2O_{12}$, o que impossibilita a comparação dos valores obtidos com outros sistemas. Para avaliar se o método adotado resulta em valores relativamente confiáveis de *bandgap*, foi obtido o espectro de reflectância difusa, também, para o ZnO, cujo *bandgap* é conhecido na literatura. A Figura 45, a seguir representa o espectro e os gráficos de $(K/S \cdot h\nu)^n$ x $h\nu$, considerando n = 2 ou ½.

Figura 45 – (a) Espectro de reflectância difusa no UV-VIS e (b) Gráfico de $(K/S \cdot h\nu)^2$ x $h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa no espectrofotômetros Cary® para o ZnO.



(a) (b)

O valor de *bandgap* calculado para ZnO foi de 3,3 eV, assumindo transição do tipo direta. O valor está de acordo com o reportado na literatura[47, 48] indicando que os valores calculados para amostras do presente trabalho podem ser considerados.

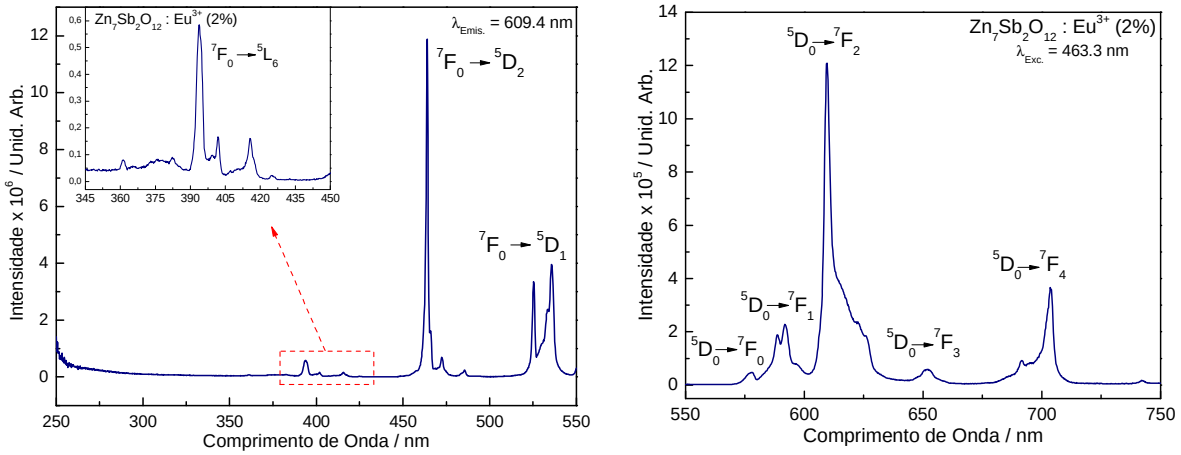
6.2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os compostos de $Zn_7Sb_2O_{12}$, de estrutura do tipo espinélio, não dopado e dopado com Eu(III), Ce(III) ou Pr(III) e o composto de estrutura $ZnSb_2O_6$ não dopado e dopado com 1% de Eu(III), foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de fotoluminescência.

Para estudar as propriedades ópticas apresentadas pelo material quando dopado com íons TR, iniciou-se a dopagem com Eu(III), o qual foi escolhido com o objetivo de utilizá-lo como sonda espectroscópica na estrutura da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$, elucidando o ambiente químico em que o íon se encontra.

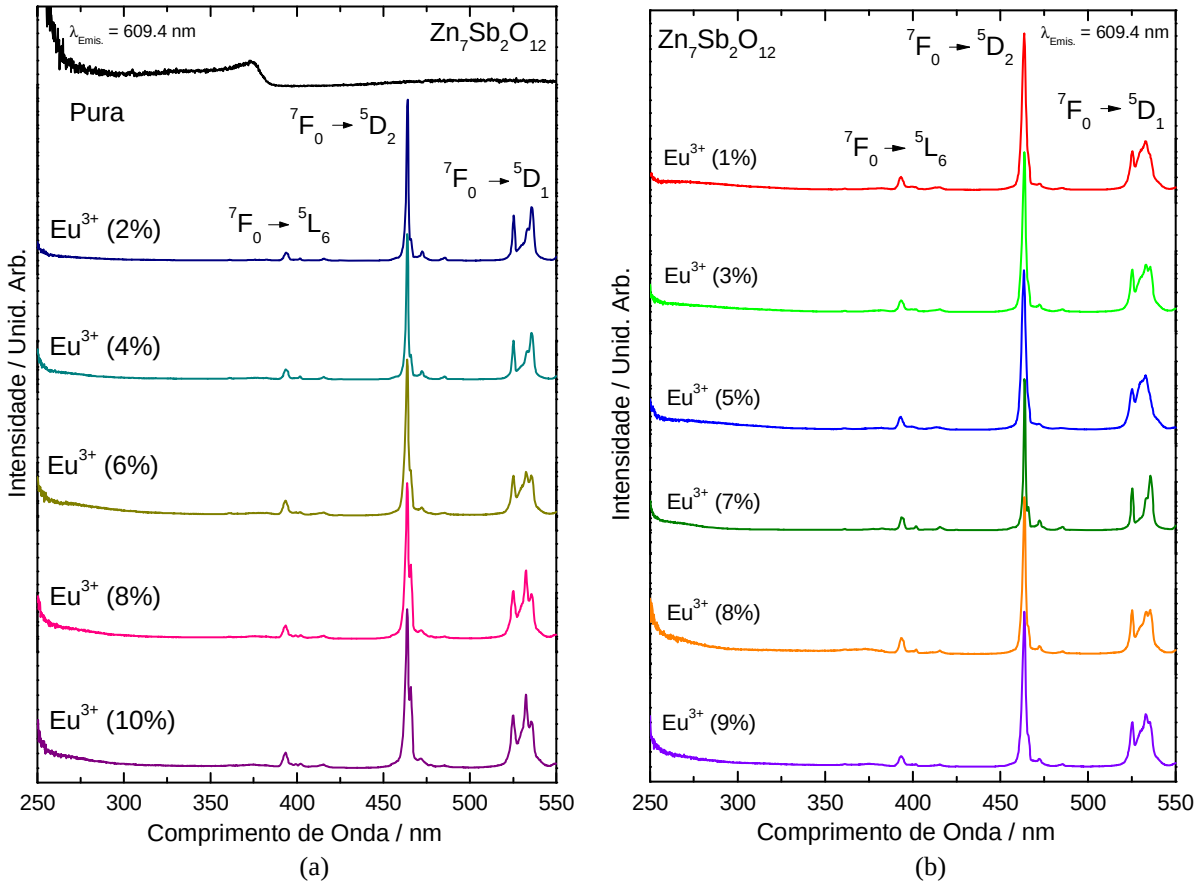
A partir da caracterização das amostras dopadas com Eu(III) previamente preparadas, nas porcentagens de 2, 4, 6, 8 e 10%, foi possível identificar as transições características do íon dopante[20]. As porcentagens ímpares foram preparadas e caracterizadas, apresentando perfil espectral semelhante. Na excitação, fixando-se comprimento de onda de emissão em 609,4 nm, observou-se máximos da excitação do Eu(III) posicionados em 393,4 nm, o qual é atribuído à transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, em 463,3 nm atribuído à transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e em 525,2 e ~535 nm atribuídos à transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Estas últimas ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) foram igualmente observadas nos espectros de reflectância difusa, já discutidos. No caso da emissão, fixando-se o comprimento de onda de excitação em 463,3 nm, foram identificadas as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1 ,2, 3 e 4). Os espectros de excitação e de emissão da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 2% Eu(III) estão representados na Figura 46, a seguir.

Figura 46 – Espectros de excitação e de emissão, respectivamente, à temperatura ambiente, da amostra $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 2% de Eu(III).



Os espectros de excitação e de emissão das amostras dopadas com Eu(III) de 1 a 10% estão representados na Figura 47 e 48, respectivamente.

Figura 47 – Espectros de excitação à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com Eu(III) de 1 a 10%.

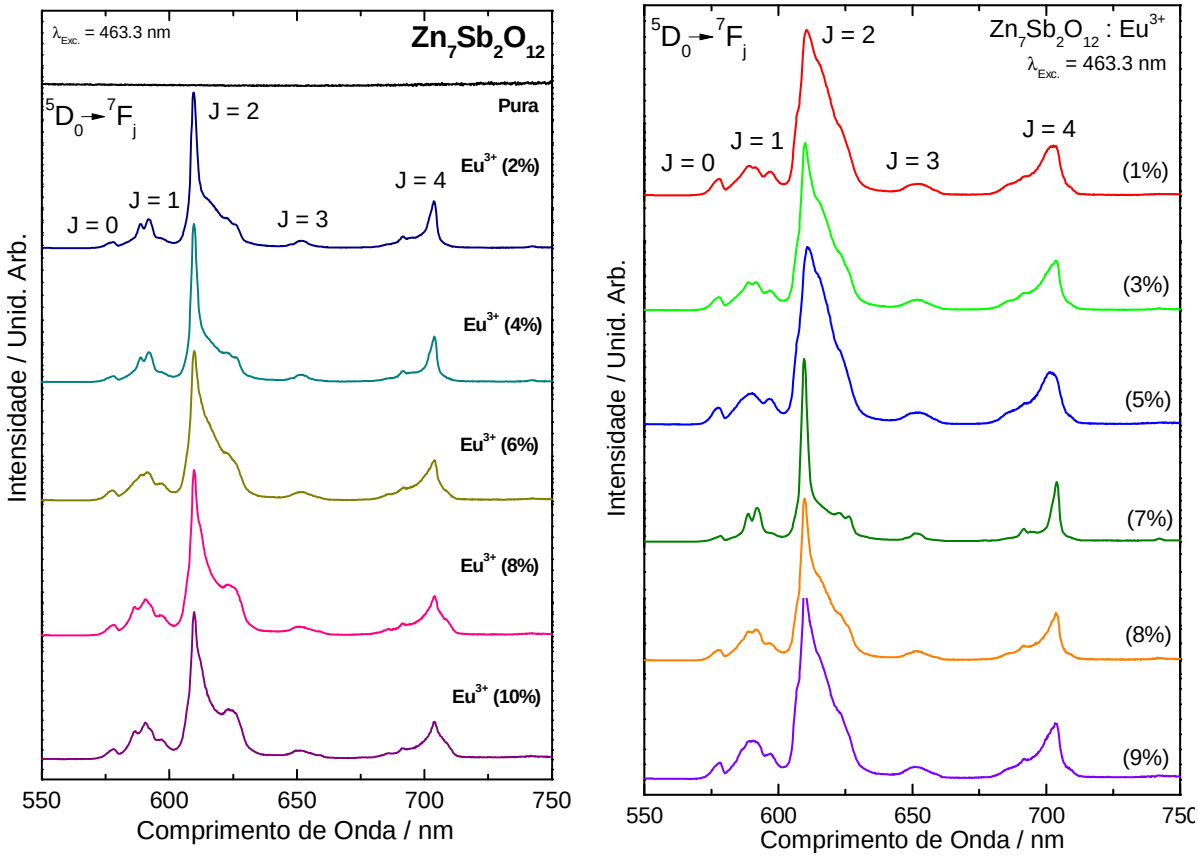


É possível notar que o perfil espectral, na Figura 48(b), apresentado para a amostra dopada com 7% de Eu(III), é diferente das outras amostras, apresentando linhas mais finas e definidas. Isto pode indicar que, o ambiente químico ocupado pelo íon dopante nesta matriz possui maior simetria, ou que o sítio de menor simetria ocupado por Eu(III), o qual todas as amostras devem apresentar, é menos favorecido em relação à emissão na amostra dopada com esta porcentagem. Isto deve ser melhor estudado pela síntese de uma nova amostra com esta porcentagem para comparação.

Analisando a Figura 48(a), pode-se notar que, apesar de não haver significativos deslocamentos das posições máximas das transições do Eu(III), há um alargamento no perfil espectral à medida em que a porcentagem de Eu(III) aumenta, em todos os casos. No caso das componentes da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ posicionadas em 616 e 622 nm, aproximadamente,

observa-se também um aumento da intensidade. Isto pode indicar uma diminuição da simetria nos sítios de ocupação de íons Eu(III) na estrutura da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$.

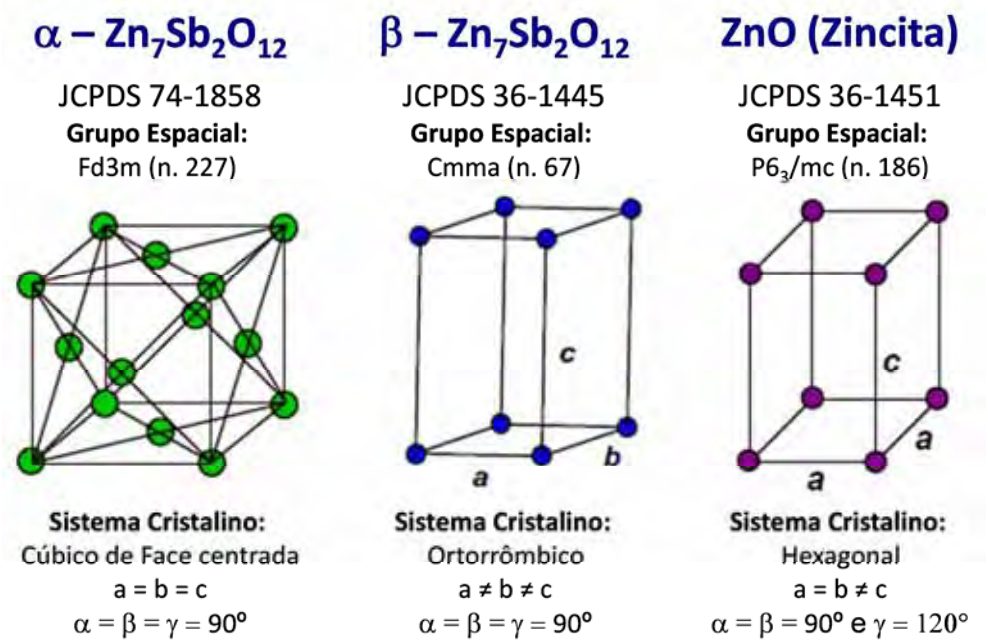
Figura 48 – Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ pura e dopada com Eu(III) de 1 a 10%.



(a) (b)

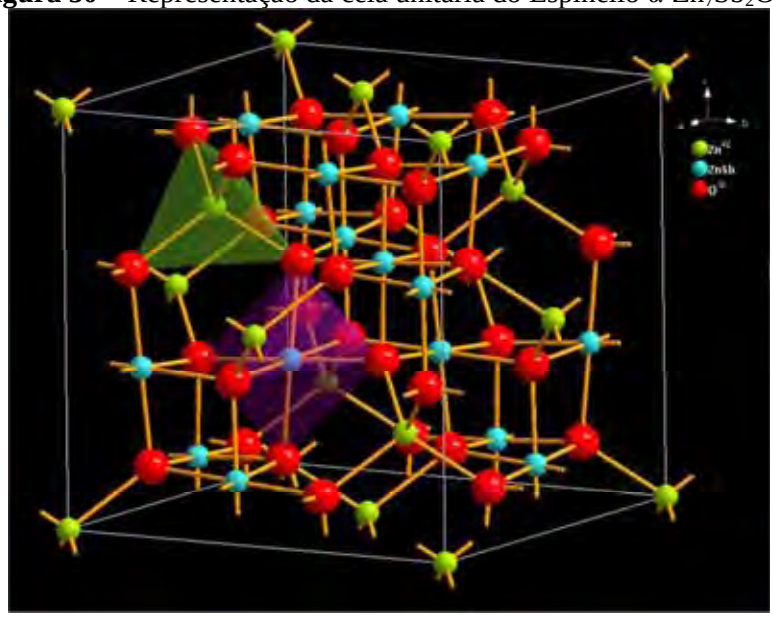
Os resultados da análise por DRX revelaram que as amostras dopadas com Eu(III) são constituídas da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e pequenas frações da fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e fase Zincita de ZnO, ou seja, os íons Eu(III) podem ocupar sítios de qualquer uma das três fases, que são provenientes de sistemas cristalinos diferentes (Figura 49) e possuem estruturas distintas. Nas Figuras 50 e 51, estão representadas as estruturas da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e $ZnSb_2O_6$, onde pode-se notar como os octaedros são distorcidos, indicando que mesmo que houvesse a substituição de íons Zn(II) por íons Eu(III), este ocuparia sítios de simetria relativamente baixa e sem centro de inversão, o que provocaria, como pode ser visto nos espectros acima, transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Figura 49 – Sistemas cristalinos e grupo espacial ao qual pertencem as fases α-$Zn_7Sb_2O_{12}$, β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e fase Zincita de ZnO.



Fonte: Figura construída a partir dos dados das fichas cristalográficas do programa *Crystallographica Search-Match* versão 2, 1, 1, 1.

Figura 50 – Representação da cela unitária do Espinélio α-$Zn_7Sb_2O_{12}$.

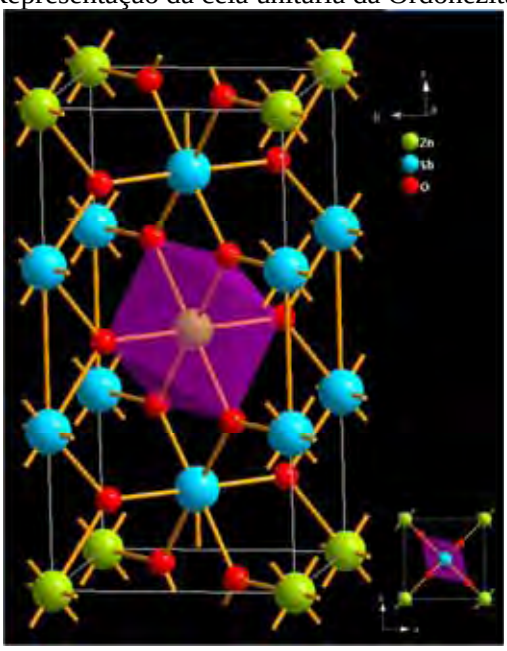


Fonte: Figura gerada a partir dos dados cristalográficos no *Diamond Version 3.2q.*

Analisando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros de emissão, observa-se um formato pouco simétrico, reforçando o que havia sido discutido sobre o fato do Eu(III) ocupar mais de uma posição dentro da matriz, uma vez que, qualquer assimetria no contorno desta banda é atribuída à presença de mais de um sítio não centrossimétrico de Eu(III) emissor[36].

Como pode ser observado no detalhe da Figura 52, adiante, na ampliação da região de 570 a 585 nm, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ possui pelo menos duas posições, 575 nm e 578 nm. Os espectros de excitação obtidos, fixando-se o comprimento de onda de emissão nestas duas posições e também nas posições relativas à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (609,4 nm e 616 nm) estão representados na Figura 53.

Figura 51 – Representação da cela unitária da Ordonezita de $ZnSb_2O_6$.



Fonte: Figura gerada a partir dos dados cristalográficos no *Diamond Version 3.2q*.

Figura 52 – Espectros de emissão à temperatura ambiente da amostra $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III). No detalhe tem-se a ampliação 570 a 585 nm para avaliar o formato do pico relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

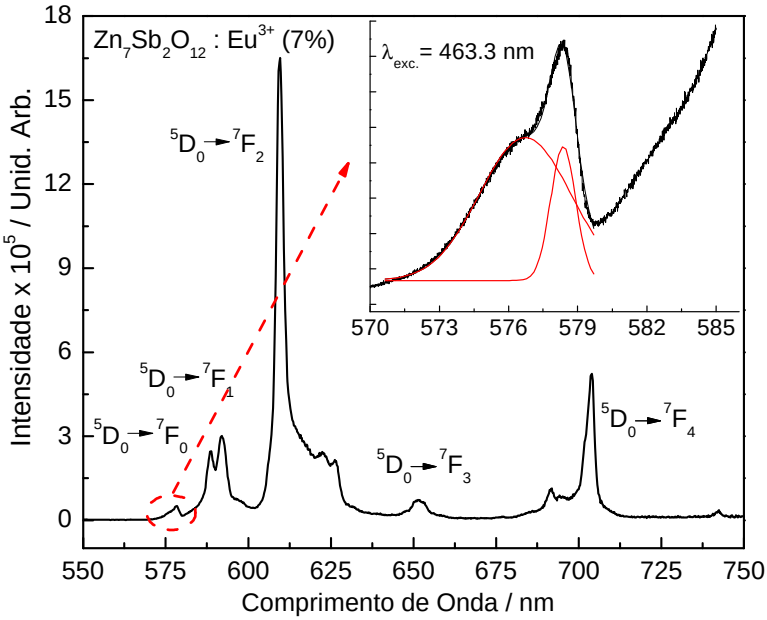
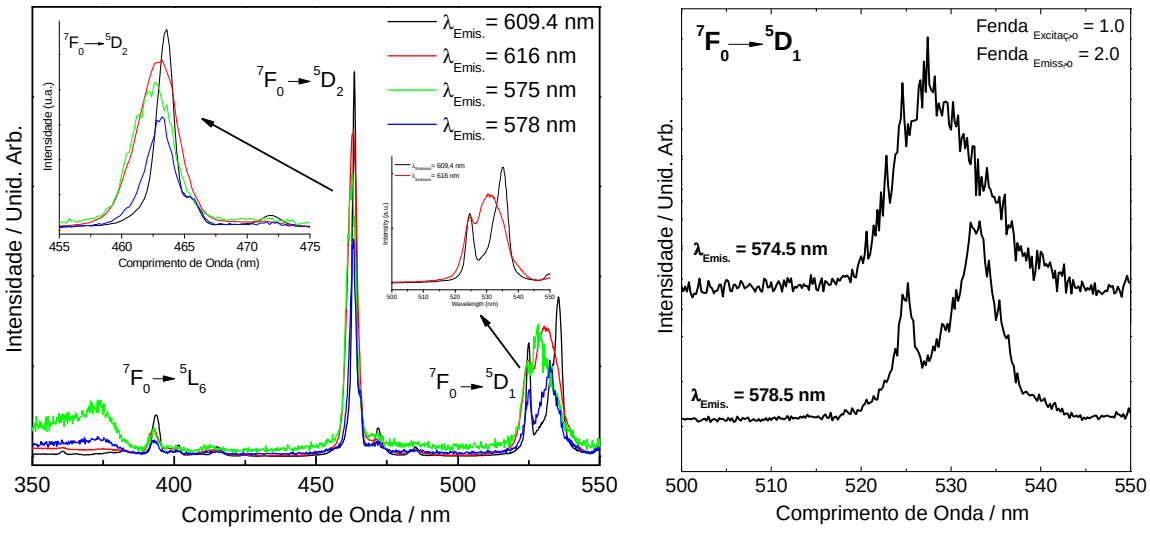


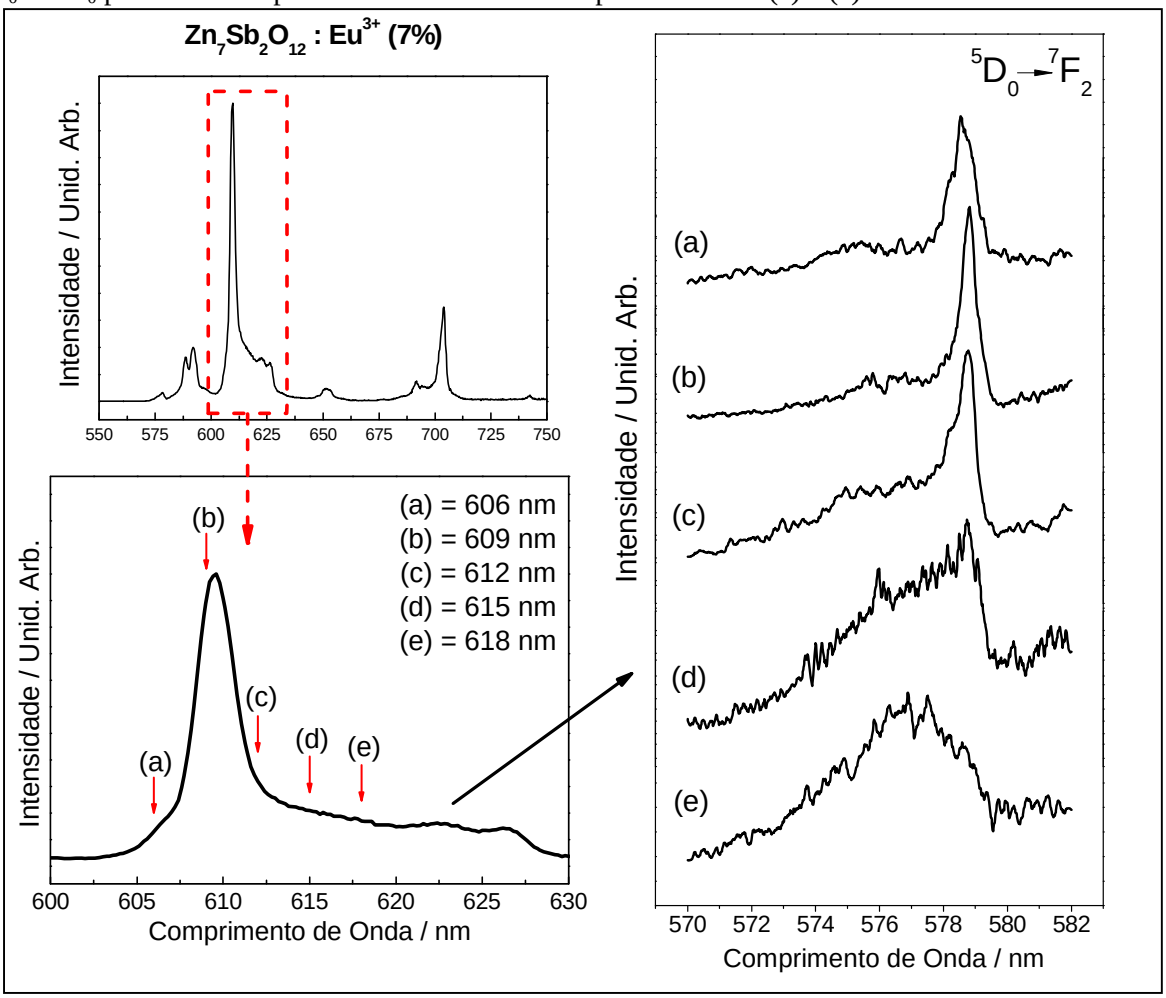
Figura 53 – Espectros de excitação de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com 7% de Eu(III) ($\lambda_{emis.}$ = 575, 578, 616 e 609,4 nm). Na segunda figura têm-se espectros de excitação ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, $\lambda_{emis.}$ = 574,5 e 578,5 nm).



Como já esperado, analisando a Figura 53, é possível notar que há uma variação dos perfis espectrais e que as linhas de emissão do Eu(III) apresentam posições diferentes para algumas das transições, ou seja, ao selecionar o comprimento de onda de emissão foi possível obter espectros de excitação com características mais próximas dos diferentes sítios que, quando comparados, nota-se que apresentam transições $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ e $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ com perfis e posições distintas. A partir de tais resultados, na tentativa de observar a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dos dois sítios separadamente, registraram-se espectros de excitação desta transição fixando-se o comprimento de onda de emissão em cinco posições diferentes da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. O resultado está apresentado na Figura 54, a seguir.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 54, observa-se que quando o comprimento de onda de emissão foi fixado em 606 nm, o perfil da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ mostrou-se predominantemente referente ao segundo sítio de simetria do Eu(III) com máximo em 578,5 nm, aproximadamente. Pode-se observar que, variando o comprimento de onda de emissão para menor energia, verifica-se um aumento de intensidade de emissão característica do primeiro (ou de mais de um) sítio com $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ posicionada em 576,9 nm.

Figura 54 – À esquerda, espectro de emissão da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III) fixando o comprimento de onda de excitação em 463,3 nm. Abaixo, tem-se a ampliação da região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. À direita da Figura, têm-se os espectros de excitação relativos à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para cada comprimento de onda indicado pelas letras de (a) à (e).



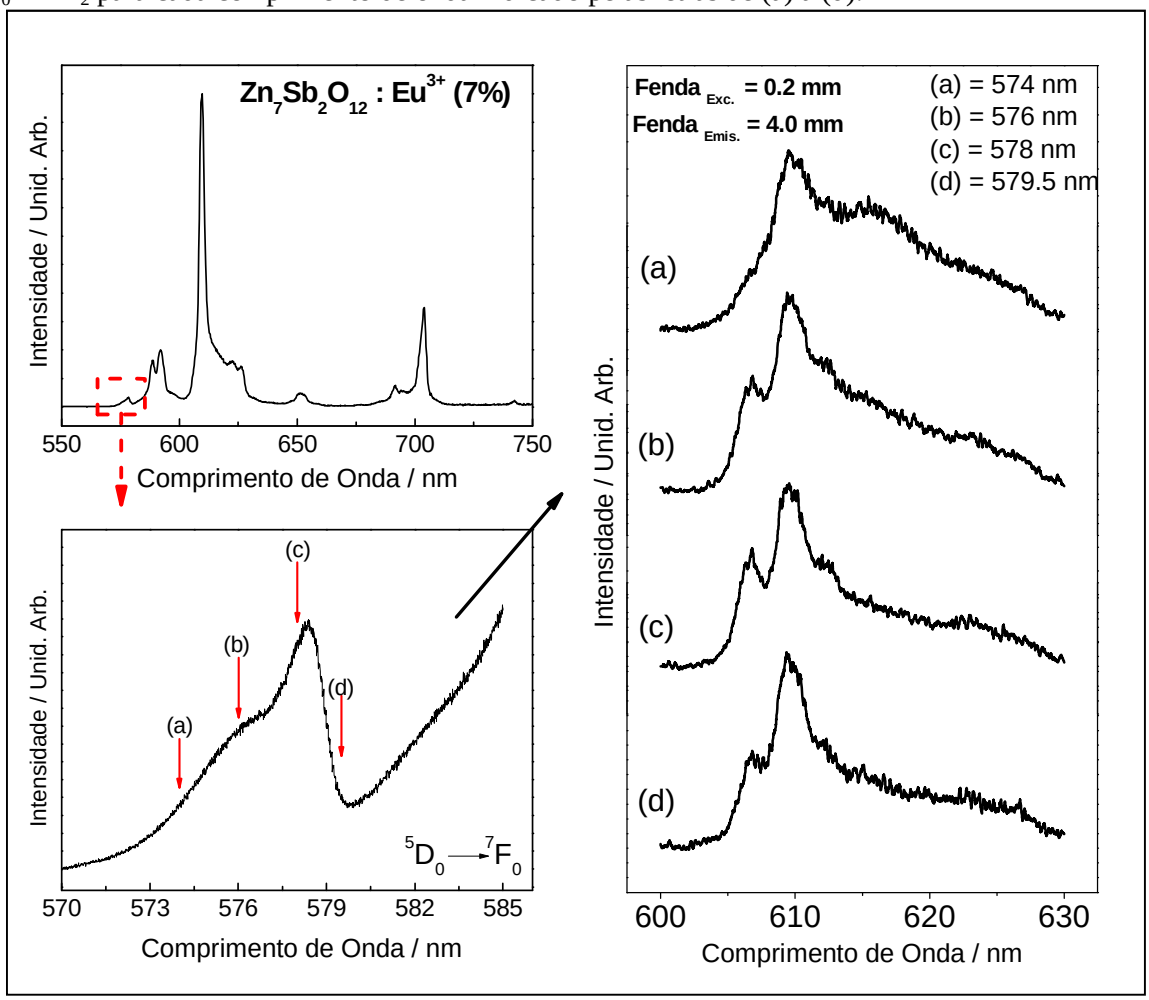
O procedimento inverso também foi realizado na tentativa de se obter espectros referentes às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos dois sítios separadamente. Neste caso, registraram-se espectros de emissão na região desta transição, fixando-se o comprimento de onda de excitação em quatro posições diferentes na região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, Figura 55, na sequencia.

Pode-se observar que ao fixar-se o comprimento de onda de excitação em posições diferentes, obtêm-se espectros com perfis distintos. Verifica-se que a componente em 606 nm não é observada quando se fixa a emissão em 574 nm, mas sob excitação nas demais posições ela é detectada. Desta forma, a componente em 606 nm deve pertencer a um dos sítios enquanto que em 609 nm ambos os sítios têm contribuição.

As condições aplicadas para aquisição dos espectros da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III) foram utilizadas, também, para todas as outras amostras dopadas com

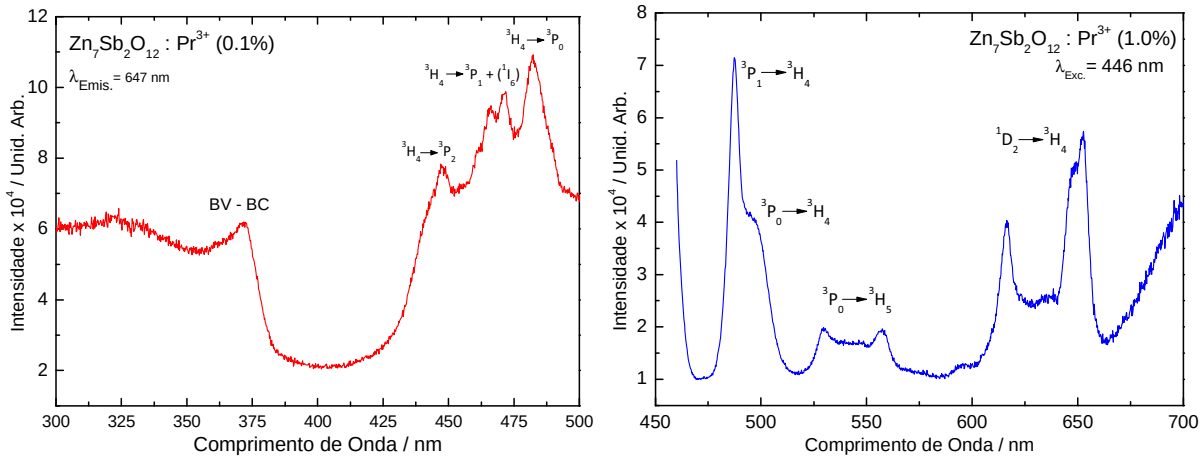
Eu(III) em diferentes porcentagens. Os resultados obtidos foram semelhantes aos que foram apresentados, entretanto, escolheu-se tal amostra por uma questão de resolução dos espectros.

Figura 55 – À esquerda, espectro de emissão da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III) fixando o comprimento de onda de excitação em 463,3 nm. Abaixo, tem-se a ampliação da região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. À direita da Figura, têm-se os espectros de emissão relativos à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para cada comprimento de onda indicado pelas letras de (a) à (d).



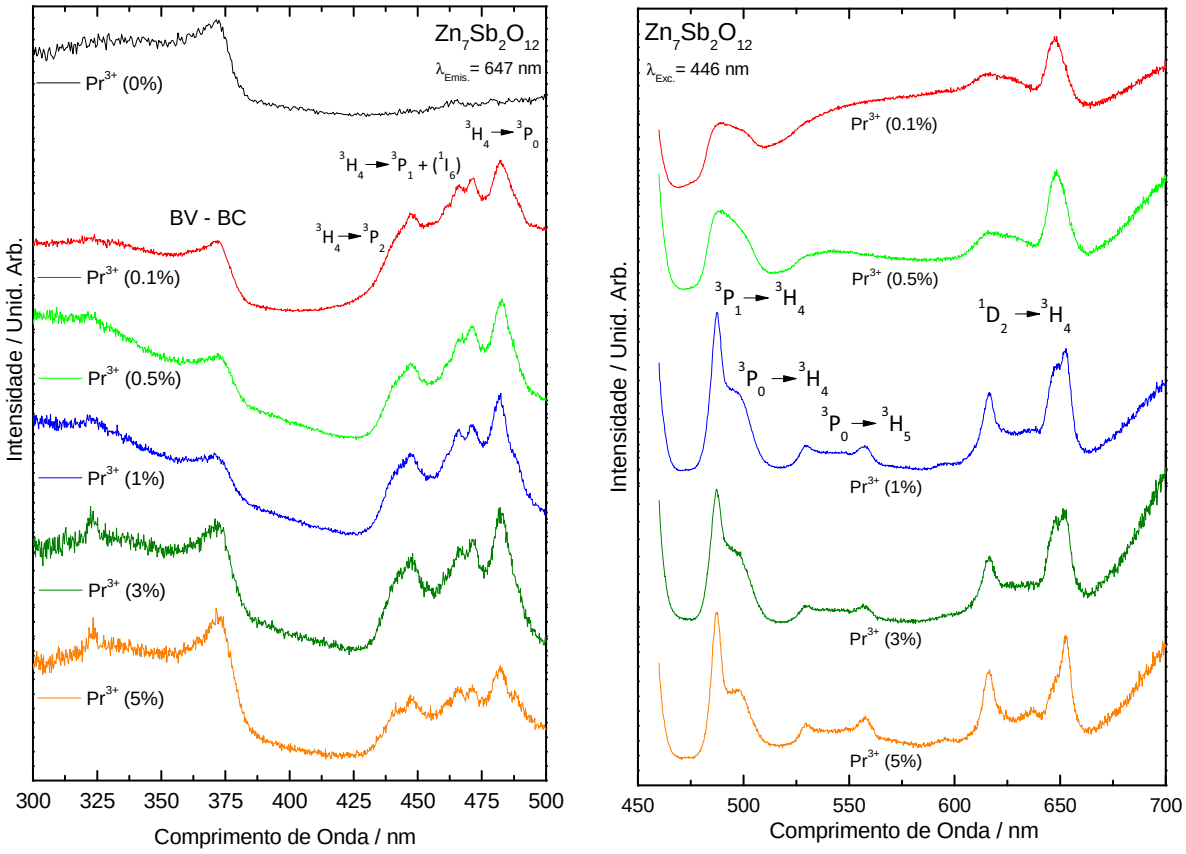
Foram obtidos espectros de excitação e de emissão, também, para as amostras dopadas com Pr(III) e Ce(III). Na Figura 56, tem-se o espectro de excitação da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 0,1% de Pr(III), fixando o comprimento de onda de emissão em 647 nm e, à direita, o espectro de emissão da matriz dopada com 1% de Pr(III). Pode-se observar, no espectro de excitação, transições características do Pr(III), $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ em 447 nm, $^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$ em 471 nm e $^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ em 482 nm. No espectro de emissão, observam-se as transições $^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$, com máximos posicionados em 487, 496, 529, 653 nm.

Figura 56 – Espectros de excitação e de emissão, respectivamente, à temperatura ambiente, da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com Pr(III).



Na Figura 57, a seguir, tem-se os espectros de excitação e de emissão para todas as amostras dopadas com Pr(III).

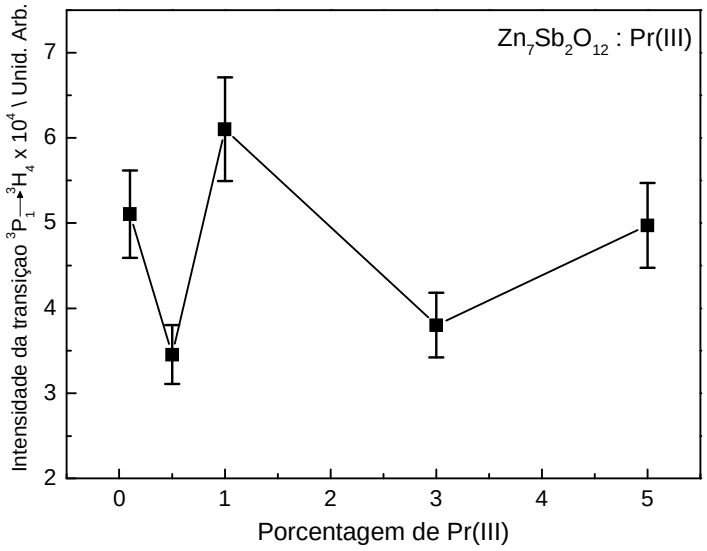
Figura 57 – Espectros de excitação e emissão, respectivamente, à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ sem dopante e dopada com Pr(III) de 0,1 a 5%.



Diferente das amostras dopadas com Eu(III), nos espectros de excitação (Figura 57) das amostras com Pr(III), pode-se observar uma banda centrada em 371 nm, aproximadamente. Para a amostra dopada com 0,1% deste íon, está centrada em 371, 2 nm que corresponde a 3,34 eV. Este valor é próximo do valor de *bandgap* listado na Tabela 13, que foi de 3,36 eV, para esta amostra considerando transição direta.

Com relação à supressão por concentração de Pr(III) destas amostras, a intensidade de emissão da transição $^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ começa a decrescer a partir da amostra com 1% de dopante, como pode ser visto a seguir, na Figura 58, pelo gráfico de porcentagem de dopante *versus* Intensidade relativa da transição $^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$.

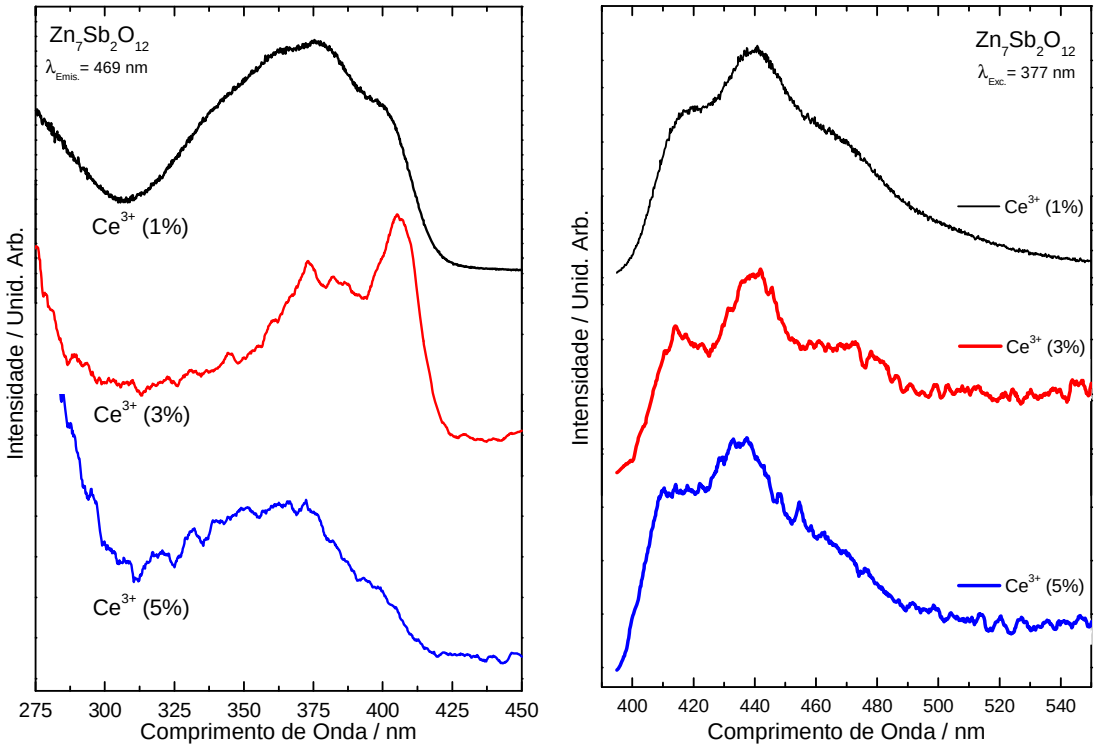
Figura 58 – Porcentagem *versus* intensidade relativa da transição $^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ do íon Pr(III).



Mesmo observando a supressão da luminescência com a adição de 1% de dopante, pode-se observar, nos espectros da Figura 57, que houve uma melhora na resolução espectral, que pode estar associada à ocupação dos diversos sítios destas amostras, à medida que a concentração de dopante aumenta. Na análise dos resultados das medidas de DRX e IV não foram observadas diferenças significativas com o aumento da dopagem. Mas como mencionado anteriormente, estas amostras apresentam pequenas frações de ZnO, além da fase desejada, e conforme aumenta-se a quantidade de dopante, o Pr(III) pode ocupar sítios que levam a um perfil óptico mais definido. Uma quantidade pequena deste íon deve estar ocupar posições muito distorcidas, o que alarga o perfil dos espectros.

Para as amostras dopadas com Ce(III) os espectros de excitação e de emissão estão representados nas Figuras 59, a seguir.

Figura 59 – Espectros de excitação e emissão, respectivamente, à temperatura ambiente das amostras da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1, 3 e 5% de Ce(III).

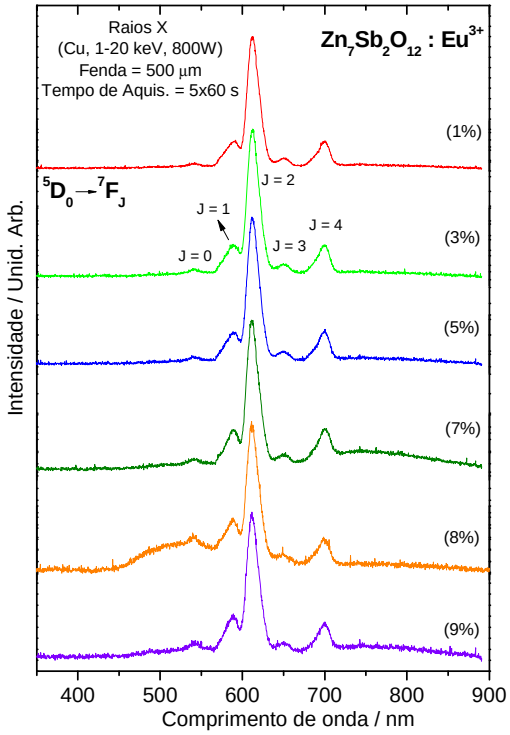


Pode-se observar nos espectros de excitação da Figura 59, à esquerda, as transições *4f* → *5d* características dos íons Ce(III). Em ambos os espectros da figura é possível notar, também, que ocorre supressão por concentração a partir da dopagem com 1% de Ce(III), assim como para as amostras dopadas com Pr(III). Nos espectros de emissão nota-se a presença de três bandas para todas as amostras dopadas. Sabe-se que os orbitais *5d* sofrem desdobramento de campo cristalino, portanto, é muito mais sensível à simetria local do sítio de ocupação do Ce(III). Geralmente, nota-se, no espectro de emissão, a presença de apenas duas bandas largas provenientes do estado excitado de mais baixa energia, para os níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ do estado fundamental [49]. As bandas aparecem nas posições 417 nm (23.981 cm^{-1}), 439 nm (22.779 cm^{-1}) e 469 nm (21.322 cm^{-1}) onde o intervalo, em energia, é de 1202 cm^{-1} e 1457 cm^{-1}. Uma vez que, nesta região, nos espectros no IV, não se observa modos vibracionais relativos aos poliedros presentes na estrutura, tais bandas devem ser devido à presença de mais de um sítio de simetria ocupado pelos íons Ce(III). Sabe-se, como já discutido sobre os difratogramas de raios X, que as amostras contendo este íon apresentam, além da fase desejada, segregação de óxido de Ce(IV) e este não apresenta emissão na região do visível, mas pode contribuir para a variação da simetria local, ocasionando emissão da banda de Ce(III) em diferentes posições.

6.2.6 Espectros de Luminescência com Excitação via Raios X

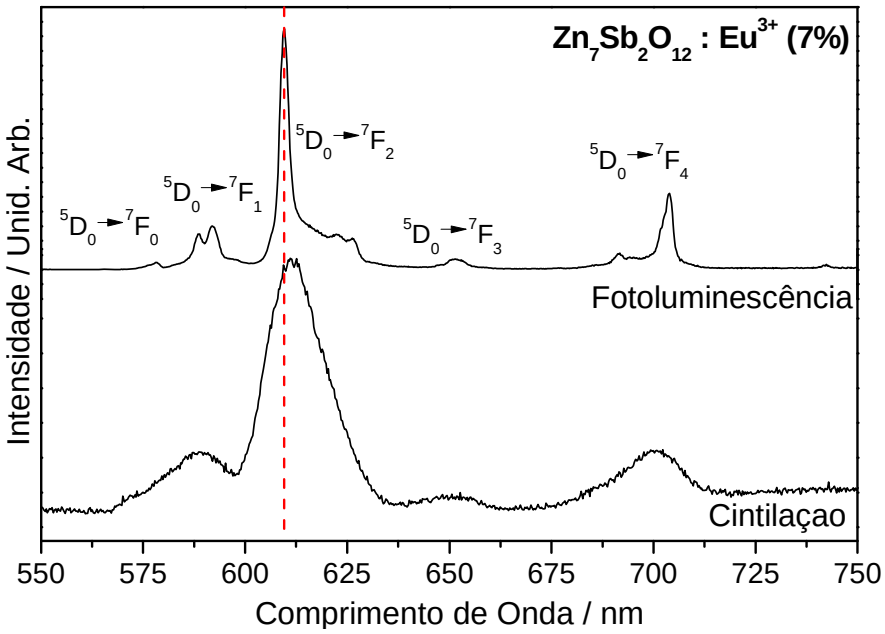
O objetivo inicial do estudo da matriz de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com íons terras raras era avaliar a possibilidade de aplicação como material luminescente. Uma vez evidenciada esta possibilidade, e sabendo que se trata de uma matriz de estrutura aberta, que pode apresentar absorção considerável de radiações ionizantes devido ao elevado número atômico do Sb(V), o objetivo deste trabalho também está associado à aplicação do material como cintilador. Assim, o primeiro estudo envolvendo cintilação foi feito utilizando raios X de baixa energia (Cu, 1-20 keV) como fonte de excitação, com o intuito de avaliar a luminescência e o comportamento das amostras, quando se aumenta a concentração de Eu(III) como dopante, utilizando a excitação por raios X como uma nova técnica de caracterização analítico-estrutural destes materiais. Na Figura 60 tem-se a representação dos espectros obtidos para as amostras dopadas com Eu(III) de 1 a 9%. Analisando esta Figura pode-se notar, as emissões características do Eu(III) ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, J = 0, 1, 2, 3, 4).

Figura 60 – Espectros de luminescência sob excitação de raios X, à temperatura ambiente, das amostras de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopadas com 1, 3,5, 7, 8 e 9% de Eu(III).



Quando se compara os espectros da Figura 60 com os de fotoluminescência, é possível observar que os perfis espectrais das amostras apresentam diferenças sob os dois tipos de excitação. Na Figura 61, estão representados os espectros de ambas as técnicas para comparação.

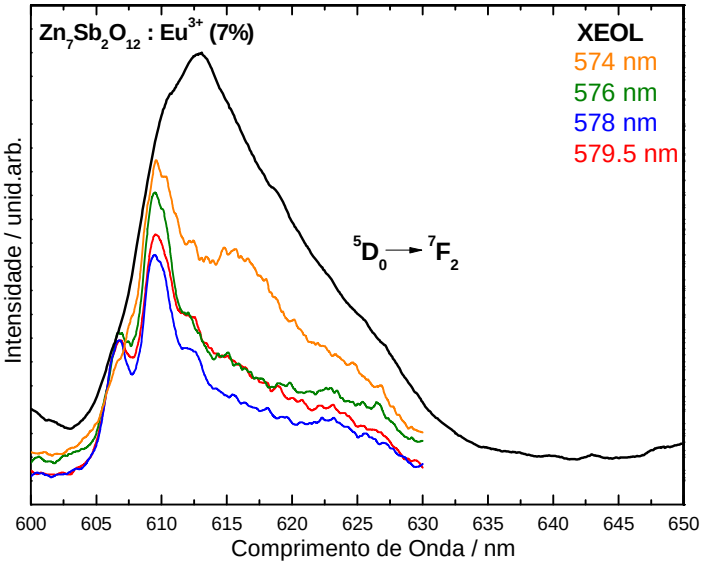
Figura 61 – Comparação dos espectros de luminescência sob fonte de excitação de UV-VIS ($\lambda_{Exc.}$ 463,3 nm) e raios X, obtidos à temperatura ambiente do $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III).



Na fotoluminescência, os espectros de emissão apresentam a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} centrada em 609 nm. Enquanto que na cintilação, esta transição sofre deslocamento (612 nm), onde é observado um aumento significativo da largura a meia altura da banda. Este fato pode indicar que, com excitação por raios X, os dois possíveis sítios distintos de Eu(III) possuem emissão favorecida. Isso não deve acontecer na fotoluminescência, sendo observada preferencialmente a emissão de um sítio com excitação em 466 nm. É importante ressaltar que ambas medidas foram realizadas utilizando fendas de mesma dimensão.

Ainda comparando com as medidas de fotoluminescência, se analisarmos a Figura 55, que apresenta os espectros de emissão relativos à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, fixando o comprimento de onda em diferentes posições da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, podemos notar que, quando estes espectros estão sobrepostos, o perfil que se observa é semelhante ao obtido no espectro de emissão com excitação na região dos raios X. A sobreposição destes espectros está apresentada na Figura 62, a seguir.

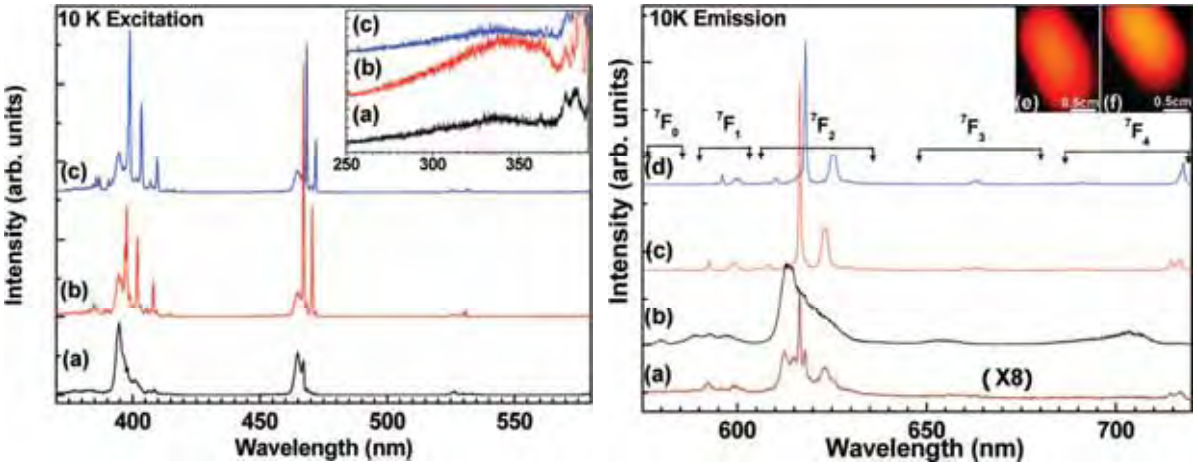
Figura 62 – Sobreposição dos espectros de luminescência sob fonte de excitação de UV-VIS (Figura 55) e raios X, obtidos a temperatura ambiente da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 7% de Eu(III).



Isto indica que a excitação utilizando raios X é menos seletiva que a excitação com radiação UV-VIS, portanto, todos os sítios de ocupação de Eu(III) emitem com intensidade relativamente equivalente, alargando e deslocando o perfil da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

LUO [50], em seu trabalho, observou a ocupação de Eu(III) em variados sítios de simetria dentro de uma mesma estrutura de TiO_2 do tipo anatase tanto no espectro de excitação quanto no de emissão, como pode ser observado na Figura 63, a seguir.

Figura 63 – (I) Espectros de excitação do TiO_2 : Eu(III) monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com emissão em (a) 613,3 nm, (b) 616,7 nm, e (c) 618,1 nm. (II) Espectros de emissão com excitação fixada em (a) 343 nm, (b) 464 nm, (c) 470 nm e (d) 472 nm. Todos realizados a 10 K e calcinados a 400°C.



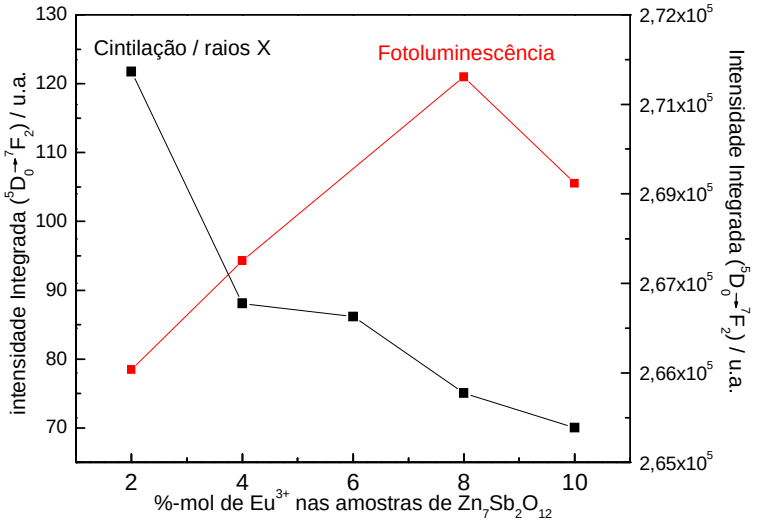
(I) (II)

Fonte: Reproduzido de LUO[50].

Pode-se observar que a emissão de Eu(III), como mostrado na Figura 47-48, é semelhante a obtida para as amostras de $Zn_7Sb_2O_{12}$:Eu(III) com excitação via raios X, de onde se observa cinco picos relativamente largos atribuídos, segundo o autor, às transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ de Eu(III). Os picos largos não apresentaram desdobramento do campo cristalino, com exceção da emissão em $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ onde três linhas ao redor de 590 nm eram moderadamente resolvidas, confirmando que os íons Eu(III) estão localizados num sítio distorcido. No que diz respeito à estrutura local dos íons Eu(III), sabe-se que as linhas da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de íons Eu(III) são de natureza de dipolo-elétrico e muito sensível à simetria local, enquanto as linhas da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, de natureza de dipolo-magnético, é insensível à simetria do local. Se os íons Eu(III) situam-se em sítios D_{2d} ou S_4 da estrutura, somente duas linhas para as transições J=0 a J=1 e três linhas (S_4) ou duas linhas (D_2d) para as transições J=0 a J=2 são permitidas. De acordo com a regra de seleção do dipolo-elétrico, a transição (0-0) é permitida somente nos seguintes 10 casos com sítios de simetria: C*s*, C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, e C_{6v} [50].

A intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com o aumento da porcentagem de dopante na matriz, foi obtida a partir dos espectros de emissão de Eu(III), nas diferentes porcentagens, sob as duas fonte de excitação. O gráfico com a comparação destes valores para as duas técnicas está representado na Figura 64, a seguir.

Figura 64 – Intensidade integrada do espectro de emissão relativo à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para as amostras dopadas de 2 a 10% de Eu(III) sob excitação na região do UV-VIS ($\lambda_{Exc.}$ 463,3 nm) e raios X.



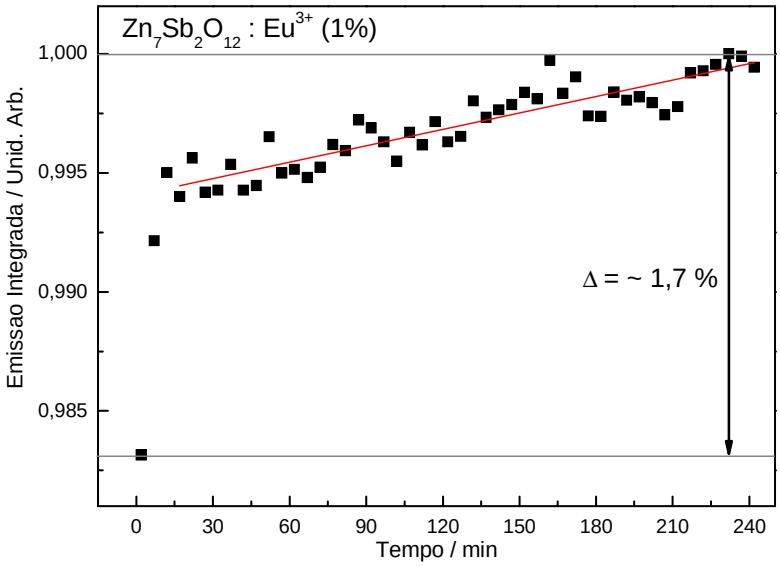
Pode-se notar que o comportamento da emissão integrada em função da concentração de Eu(III) é contrária a da fotoluminescência. À medida que a concentração de Eu(III) aumenta,

é observado diminuição da emissão da amostra (Figura 64). Existindo pelo menos dois sítios ocupados por íons Eu(III), a supressão por concentração pode estar fortemente relacionada ao tipo de sítio ocupado pelo íon Eu(III) e pela fonte de excitação utilizada (UV-VIS ou Raios X). Uma vez que, aparentemente só um tipo de sítio de Eu(III) contribui, predominantemente, para a emissão do composto na fotoluminescência, a distância Eu(III)-Eu(III) tende a ser maior, sendo necessária maior concentração de Eu(III) para atingir a distância crítica em que ocorre transferência de energia e consequentemente supressão da luminescência. Na cintilação, se pelo menos dois sítios de Eu(III) participarem da emissão do composto, a distância média Eu(III)-Eu(III) será menor, sendo que a distância crítica para ocorrência de supressão pela transferência de energia Eu(III)-Eu(III) é alcançada em concentrações menores do dopante. Este pode ser o motivo pelo qual não se observa, até o momento, emissão das amostras dopadas com Pr(III). Para estas amostras e para as amostras dopadas com Ce(III), observou-se supressão por concentração na fotoluminescência com porcentagens menores que para as amostras contendo Eu(III). O mesmo deve ocorrer para as medidas de luminescência com excitação por raios X. No caso das amostras dopadas com Ce(III), tais medidas ainda não foram realizadas e são uma perspectiva deste trabalho.

Uma vez que a amostra menos concentrada de Eu(III) apresenta maior emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, a intensidade de emissão da amostra dopada com 1% de Eu(III) foi monitorada durante 4 horas sob incidência de raios X a uma potência de 800 W. O objetivo desta análise é verificar o comportamento do perfil desta transição sob excitação prolongada. Este estudo é denominado como curva de dano por radiação (*radiation Damage*).

A curva de dano por radiação, obtida monitorando a intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III), é mostrada na Figura 65.

Figura 65 – Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu) da matriz $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III).



Geralmente, o que se observa, durante a primeira hora de exposição à radiação, é um decaimento exponencial da área integrada relativo a transição estudada. Entretanto, o que se verifica para a amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 1% de Eu(III), é um aumento da intensidade de emissão com a evolução do tempo de exposição. O que pode estar ocorrendo é a criação de defeitos no material decorrente da incidência de radiação X, os quais podem estar contribuindo na transferência de energia para o íon Eu(III), provocando maior emissão da luminescência. Desta forma, este resultado abre uma perspectiva de aprofundamento nestes estudos para a aplicação deste material como um sensor de radiação ionizante se for comprovado que este comportamento é reprodutível e que possibilite a construção de uma curva de calibração.

Através da análise utilizando raios X, como fonte de excitação, no estudo por espectroscopia de luminescência, é possível concluir, então, que as diferentes fontes de excitação são importantes para monitorar a emissão dos diferentes sítios do Eu(III).

6.2.7 Crescimento: Fusão de zona com laser (LFZ)

A partir da colaboração entre os grupos de pesquisa da Profa. Dra. Ana Maria Pires e o Prof. Dr. João Veloso do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, tentou-se confeccionar uma fibra policristalina a partir do material em pó contendo 9% de Eu(III), através da técnica de fusão de zona com laser (*Laser Floating Zone - LFZ*) para avaliar sua potencialidade como cintilador.

Foi necessário realizar a síntese de uma das amostras em maior quantidade, uma vez que a massa requerida para efetuar tal procedimento era superior à quantidade comumente preparada. Portanto, escolheu-se a amostra que visualmente apresentava maior emissão de luz, que foi a amostra dopada com 9% de Eu(III), e preparou-se cerca de 15 g de material. O processo de crescimento da fibra e a caracterização ainda estão em andamento. Mesmo que o processo de caracterização ainda não tenha sido finalizado, a seguir será discutido um pouco dos possíveis resultados com a formação da fibra na amostra, baseado em outros sistemas que possuem alguns dos cátions constituintes da amostra e a descrição do método de crescimento dos cristais.

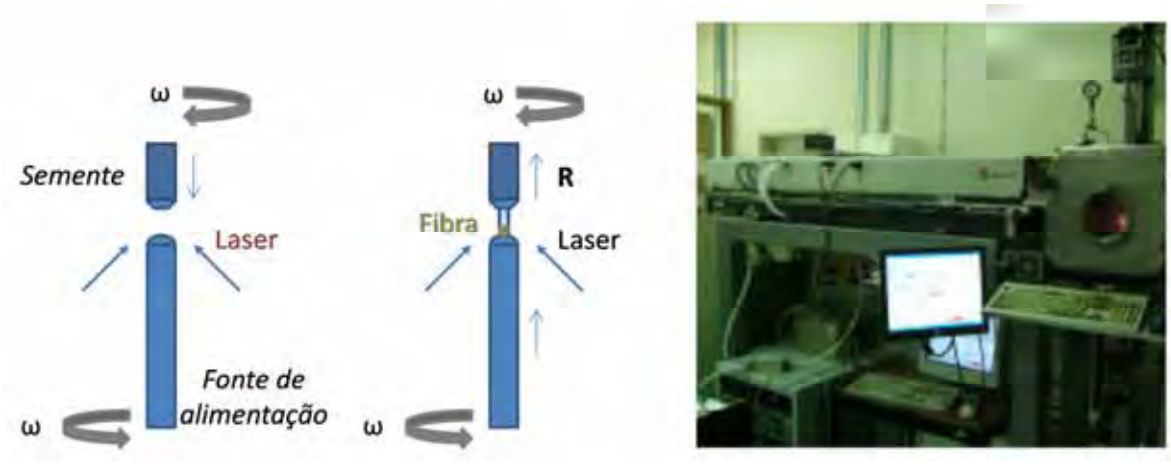
Realizou-se o crescimento de fibras do material dopado com Eu(III) através da técnica de fusão de zona com laser (LFZ - *laser floating zone*). Para crescer fibras por essa técnica são necessários precursores (barras cilíndricas, com cerca de 2 mm de diâmetro), que funcionam como semente e, também, como alimentação, durante o crescimento. Esses precursores são preparados pelo processo de extrusão, onde é adicionado um ligante, PVA (*Polyvinyl alcohol*), para que o pó se mantenha agregado.

A solução do ligante é preparada adicionando 5 g de PVA a 50 mL de água destilada.

Antes de iniciar o crescimento é necessário alinhar a semente e a fibra de forma a garantir um crescimento estável. A semente é mergulhada no topo da fibra de alimentação, que vai sendo continuamente fundida pelo feixe laser, como está representado da Figura 66, a seguir. Para a formação da fibra será utilizado um laser de CO_2, com $\lambda = 10{:}6\ \mu m$ e uma potência total de 200 W. A fibra é crescida deslocando a semente a uma taxa constante (R). O diâmetro da fibra é determinado pela razão entre a velocidade de crescimento e de alimentação. A região fundida é mantida na sua posição pelo sólido acima e abaixo dela e pela sua própria tensão superficial. O volume da região fundida é mantida constante, controlando a potência do laser e as velocidades de alimentação e crescimento[51].

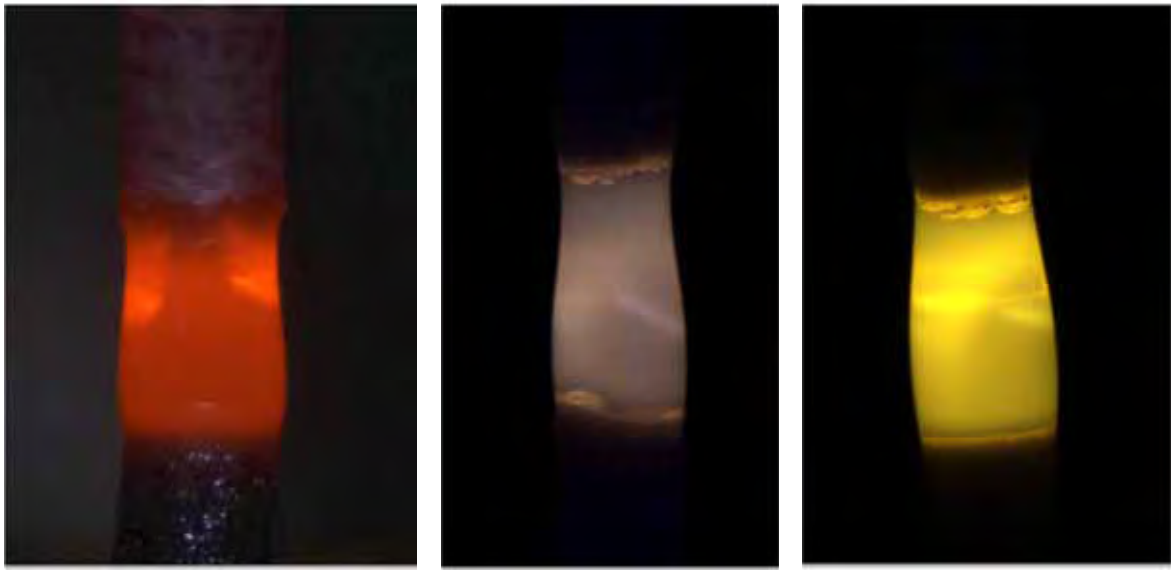
Um dos parâmetros fundamentais para este processo é também a taxa de rotação (ω) da semente e da fibra durante o crescimento [15].

Figura 66 – Representação esquemática do processo de LFZ e o sistema utilizado no crescimento das fibras na Universidade de Aveiro.



As imagens na Figura 67, a seguir são do processo de crescimento de alguns materiais sintetizados no grupo de pesquisa da Profa. Dra. Florinda Mendes da Costa.

Figura 67 – Imagens do processo de crescimento das fibras através do método de LFZ.

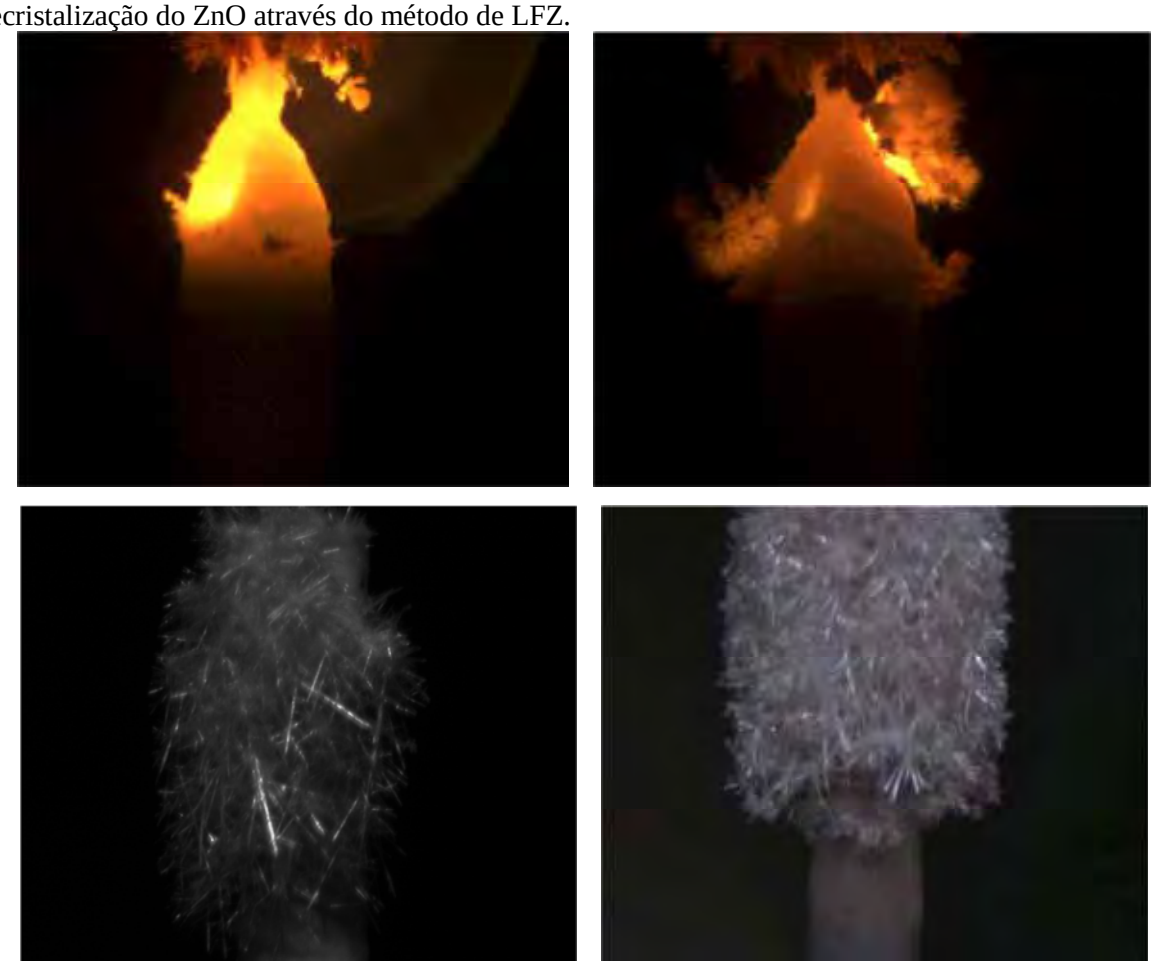


Utilizando esta técnica, foram crescidos nano e microcristais de ZnO em substratos de safira pela aluna de pós graduação da Universidade de Aveiro, Joana Catarina Ferreira Rodrigues[15].

Durante este processo verificou-se que existia formação de cristais, no precursor e na câmara de crescimento. Isso ocorreu porque o valor ponto de fusão do ZnO é próximo do ponto de ebulição fazendo, com que o composto antes que seja formada a fibra, evapore e recristalize na superfície, do que foi formado de fibra. Na Figura 68, a seguir, tem-se algumas imagens dos cristais de ZnO sobre a fibra formada.

Como a matriz estudada neste projeto possui grande quantidade de cátions Zn(II) na matriz, esperaría-se que tal fenômeno também pudesse ocorrer. Entretanto, como resultado da síntese, a fibra de antimoniato de zinco foi formada com sucesso e como perspectivas tem-se a sua caracterização estrutural e espectroscópica, tanto sob excitação no UV quanto raios X.

Figura 68 – Imagens do processo de crescimento das fibras e concomitante evaporação e recristalização do ZnO através do método de LFZ.



7. CONCLUSÕES

Amostras na forma de solução sólida da matriz semicondutora contendo altas concentrações de Ce(III) ou Pr(III) haviam sido anteriormente preparadas. Os resultados serviram de base para a seleção do Eu(III) como elemento a ser introduzido para auxiliar na investigação das propriedades estruturais do sistema. No espectro de luminescência da solução sólida contendo Pr(III) foi possível observar, mesmo com alta concentração deste íon, o fenômeno de emissão com transições características. O mesmo não ocorre para a amostra contendo Ce(III) uma vez que a supressão por concentração pode ter sido atingida ou durante o processo de síntese terem se estabilizado espécies de Ce(IV), que não apresentam emissão na região do visível. Na análise por MET observou-se um aumento do tamanho das partículas quando havia a presença do íon TR e no caso da amostra contendo Ce(III), através da técnica de EDS, confirmou-se a presença de Cério nas partículas de menor tamanho.

A partir dos resultados acima, foram preparadas amostras contendo variadas porcentagens dos íons Eu(III), Ce(III) e Pr(III). Na análise por DRX destas amostras, foi confirmada a formação da fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e uma pequena fração das fases β-$Zn_7Sb_2O_{12}$ e Zincita de ZnO, o que possibilita a ocupação desses íons dopantes em diferentes ambientes de simetria. No caso das amostras contendo Ce(III), como esperado, houve a formação de óxido de Ce(IV), uma vez que este estado de oxidação é mais estável que o primeiro.

Nos espectros no IV, foi possível observar que a adição de dopante provoca distorções locais na estrutura, possivelmente, devido à grande diferença de seus raios iônicos, quando comparados aos dos cátions da matriz. Tal diferença, aliada aos pequenos deslocamentos e assimetrias observados no estudo detalhado dos perfis das bandas atribuídas aos poliedros de coordenação, garantem que a ocupação dos dopantes na rede do semicondutor não é substitucional aos sítios de Sb(V) ou Zn(II).

Os espectros de luminescência possibilitaram o estudo da ocupação dos vários sítios de simetria pelo Eu(III) e comparando com a técnica de luminescência com excitação via raios X pôde-se perceber que esta é menos seletiva quando se fala em emissão em diferentes ambientes de simetria. Quando excitado na região do UV-VIS, a emissão de Eu(III) ocupando um determinado sítio é mais favorecida, enquando que com raios X, como fonte de excitação, os íons Eu(III) em todos os sítios emitem ocasionando um alargamento das bandas e alterando a posição espectral da transição hipersensitiva. Destaca-se o potencial da espectroscopia de luminescência quando se usa também a excitação via raios X como técnica

analítico-estrutural. Com relação ao estudo de dano por radiação (*radiation damage*) efetuado para as amostras contendo Eu(III), surpreendentemente foi verificado que há um ganho na intensidade de emissão do Eu(III) com o tempo de exposição aos raios X, o qual deve estar associado à criação de defeitos na estrutura. Desta forma, este resultado abre uma perspectiva de aprofundamento nestes estudos para a aplicação deste material como um sensor de radiação ionizante se for comprovado que este comportamento é reprodutível e que possibilite a construção de uma curva de calibração. Com relação à fibra preparada a partir da amostra de $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopada com 9% com Eu(III), esta não apresentou a formação de cristais de ZnO, e portanto, pode-se considerar que o método é viável para sua produção. No entanto, somente a partir dos estudos de determinação da fase formada e características espectroscópicas poderá ser feita uma avaliação realística do potencial de aplicação do material como cintilador.

No caso da luminescência das amostras dopadas com os íons Pr(III) e Ce(III), considerando a fotoluminescência, obteve-se resultados interessantes os quais serão melhor explorados em trabalhos futuros. Destaca-se o comportamento óptico do Ce(III) nesta matriz, cujo perfil espectral é muito influenciado pelo ambiente químico, e portanto, útil como sonda estrutural. Considerando as amostras dopadas com Pr(III), a partir da combinação dos resultados de luminescência e de espectroscopia de reflectância difusa, pôde-se concluir que o material apresenta um tipo de transição direta mesmo sem a realização dos estudos de estruturas de bandas. Isto foi possível uma vez que para a amostra dopada com Pr(III) a posição no espectro de excitação da transição relativa à banda de valência e banda de condução da matriz coincide com o valor em energia do *bandgap* estimado para transição direta, dado este inédito na literatura até o momento. Já a parte de cintilação destes materiais, em função do que foi discutido em termos de supressão da luminescência sob excitação no UV, provavelmente a preparação de matrizes dopadas com menores porcentagens destes íons poderá resultar em emissão efetiva a partir de excitação via raios X.

8. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para todas as amostras, estudos espectroscópicos mais aprofundados serão importantes deste sistema dopado, tais como, medidas de tempo de vida e a partir do espectro de emissão, determinar os parâmetros de intensidade Ω_2, Ω_4 para os espectros seletivos de cada ambiente de simetria apontado na transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Este é um ponto importante onde se abre a perspectiva de, utilizando tais medidas e estudos complementares, aliados ao refinamento estrutural das diversas amostras para quantificar as fases presentes, mapear os sítios de ocupação dos terras raras na matriz de antimoniato de zinco.

REFERÊNCIAS

1 MARTINS, T. S; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, nov. 2004.

2 SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 2001. 115 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

3 BARROS, B. S. et al. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+}. **Cerâmica**, v. 51, p. 63-69, fev. 2005.

4 NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Revista Química Nova**. v. 26, n. 5, p. 674-677, fev. 2003.

5 CASTRO, M. C. et al. Utilização de cloreto de érbio como precursor na dopagem de GaAs pelo método de evaporação resistiva. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 392-398, 2004.

6 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

7 PIRES, A. M. **Luminóforos de terras-raras com conversão ascendente e controle morfológico com potencial aplicação em sistemas biológicos**. 2001. 301 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica)-Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 2001.

8 LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, out. 2003.

9 GOMES, J.; SERRA, O. A.; PIRES, A. M. Luminóforo azul preparado a partir do método de combustão. **Eclética Química**, v. 27, p. 187-196, 2002. Número especial.

10 SAEZ, R.; CARO, P. A. **Rare earths**: cursos de el verano de el escorial. Madrid: Complutense, 1998.

11 HECK, A. L. et al. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via “sol-gel ”. **Cerâmica,** v. 50, p. 117-120, 2005.

12 BARBOSA, R. et al. Síntese e caracterização do espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ dopado com terras raras. **Revista Matéria**, v. 10, n. 2, p. 364-369, jun. 2005.

13 GASPAROTTO, G. **Luminescência e propriedades estruturais de $LiTaO_3$ nanoestruturado dopado com európio(III) ou európio(III) e magnésio**. 2007. 91 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

14 NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Electrical characterization by impedance spectroscopy of $Zn_7Sb_2O_{12}$ ceramic. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 151-155, Mar. 2003.

15 PU, Y. et al. Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics. **Cerâmica**, v. 51, p. 214-218, jun. 2005.

16 PEVERARI, C. et al. Synthesis, structural and morphological characterization of CeO_2 – ZnO nanosized powder systems from Pechini´s method. **Eclética Química**, v. 30, p. 59-64, 2005.

17 FURTADO, J. G. M. et al.Caracterização e perspectivas de uso de concentrados de óxidos de terras-raras para fabricação de cerâmicas varistoras à base de óxido de zinco. **Revista Matéria**, v. 11, n.3, p. 223-231, 2006.

18 NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New evidence of grain boundary phenomenon in $Zn_7Sb_2O_{12}$ ceramic: an analysis by impedance spectroscopy. **Materials Letters**, v. 50, p. 322-327, Sept. 2001.

19 GOUVEIA, D. et al. The characterization of $Co_xZn_{7-x}Sb_2O_{12}$ spinel obtained by the pechini method. **Materials Research**, v.8, n. 2, p. 213-219, Nov. 2005.

20 SILVA, A. C. S. et al. Synthesis and structural characterization of Eu(III)-doped $Zn_7Sb_2O_{12}$. **Journal of Material Science**, v. 45, p. 4216-4223, 2010.

21 GAMA, L. et al. Correlação entre dados estruturais e bandas de vibração no infravermelho para a fase espinélio $Zn_{7-x}Ni_xSb_2O_{12}$. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 220-224, set. 2000.

22 GONÇALVES, R. F. et al. Fotoluminescência e adsorção de CO_2 em nanopartículas de $CaTiO_3$ dopadas com lantânio. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 862-865, ago. 2004.

23 CHAVES, A. C. et al. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4). **Cerâmica**, v. 51, p. 296-301, jul. 2005. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s0366-69132005000300020&script=sci_arttext>. Acesso em: 17 mar. 2010.

24 ANTONELLI, E.; BERNARDI, M. I. B.; HERNANDES, A. C. Pós nanométricos de $BaZrO_3$: preparação e caracterização de cerâmicas. **Cerâmica**, v. 51, p. 428-433, jul. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/ce/v51n320/29542.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2010.

25 PIRES, A. M. et al. Low temperature up conversion spectroscopy of the nanosized Y_2O_3:Er,Yb phosphor. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-7, 2005.

26 FERRARI, J. L. et al. Estudo da decomposição térmica de oxalato de estrôncio dopado com cério(III) como precursor de materiais luminescentes. **Eclética Química**, v. 27, p. 315-328, 2002. Número especial.

27 NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $Zn_7Sb_2O_{12}$: an inverse spinel-type phase. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 451-453, 2002.

28 CICILLINI, S. A. **Síntese e caracterização de luminóforos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. 122 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

29 OLIVEIRA, R. S. **Estudo do comportamento térmico e da luminescência de filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

30 RIBEIRO, A. O. **Estudo da interação entre sistemas luminescentes e α e β-ciclodextrina em solução aquosa**. 2004. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química)-Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

31 BUNZLI, J. C. G. New opportunities for lanthanide luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 257-274, 2007.

32 PIRES, A. M. **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês**. 1995. 147 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

33 NAKAGAWA, F. T. et al. Estudos espectroscópicos de sais de 2- tenoiltrifluoroacetonato de uranilo dopados com európio(III). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Resumos...** Joinville: CBECIMAT, 2006. Disponível em: < http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-302-104.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2009.

34 VICENTINI, G. et al. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 353-382, Aug. 1999.

35 LEONARD, J. P.; GUNNLAUGSSON, T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: developing lanthanide luminescent-based devices. **Journal of Fluorescence**, v. 15, n. 4. July 2005.

36 NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; AGUIAR, E. F. A. Troca iônica no estado sólido de europio^{3+} em zeólita Y: influência do tempo de reação. **Química Nova**, v. 21, n. 2, p. 121-124, 1998.

37 HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**: Photochemistry Reviews. v. 5. p. 183-202, Oct. 2004.

38 CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_2S:Ce^{3+}$, Pr^{3+}**. 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

39 OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais $GdAlO_3$ e (Gd, Lu)AlO_3 dopados com Eu^{3+}, Tb^{3+} e Pr^{3+}**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

40 NOBRE, M. A. L. **Estudo na formação de fases no sistema $ZnO.Sb_2O_3$ por síntese química e efeito de cátions de metais de transição sobre a cristalinidade**. 1995. 135 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1995.

41 GACON, J. C. et al. Energy levels of Pr^{3+} in $CsPrP_4O_{12}$ and $RbPrP_4O_{12}$ cyclotetraphosphates. **Optical Materials**, v. 24, p. 169-174, 2003.

42 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New York: John Wiley, 1997.

43 WANG, Z. et al. High-pressure raman spectroscopy study of spinel ($ZnCr_2O_4$). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 165, p. 165-170, 2002.

44 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Databases, Scientific (SRD)**: atomic spectra database. Disponível em: < http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>. Acesso em: 01 jun. 2011.

45 FLORIANO, E. A. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO_2, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Revista Cerâmica**, v. 55, p. 88-93, 2009.

46 SILVA, A. A. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de espinélios $ZnAl_2O_4$ contendo Eu^{3+} ou Tb^{3+}**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

47 DIAS, C. A. C. M.; PAES JÚNIOR, H. R. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 267-272, ago. 2006.

48 SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO_2: testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, nov. 2010.

49 FLOR, J. et. al. Time-resolved spectroscopy studies of $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ from spherical particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 323-326, 2002.

50 LUO, W. et al. Evidence of trivalent europium incorporated in anatase TiO_2 nanocrystals with multiple sites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 323-326, abr. 2008.

51 RODRIGUES, J. C. F. **Crescimento e caracterização de fibras de TiO_2 e nano/microcristais de ZnO**. 2010. 62 f. Dissertação (Mestrado em Física)-Departamento de Física, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2010.

ANEXOS

ANEXO 1 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos *hkl* observados nos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_7Sb_2O_{12}$ não dopada e dopada com Eu(III) de 1 a 10%, Pr(III) de 0,1 a 5% e Ce(III) de 1 a 5%. Onde, A = JCPDS 74-1858, relativo à fase α-$Zn_7Sb_2O_{12}$, B = JCPDS 36-1445, relativo à fase β-$Zn_7Sb_2O_{12}$, C = JCPDS 36-1451, relativo à fase Zincita do ZnO e D = JCPDS 34-394, relativo à fase Cerianita de CeO_2.

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (1%)						**$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (2%)**					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,879	4,9571	552	0,158	A	111	17,871	4,9594	601	0,138	A	111
29,398	3,0357	864	0,161	A	220	21,269	4,1739	13	0,123		
31,809	2,8109	198	0,179	C	100	23,339	3,8083	14	0,117		
34,616	2,5891	4370	0,160	A	311	28,241	3,1574	25	0,145		
36,225	2,4777	1032	0,166	AC	222/101	29,389	3,0366	984	0,136	A	220
42,058	2,1466	1007	0,164	A	400	29,802	2,9955	188	0,167		
46,042	1,9697	99	0,178	A	331	31,083	2,8749	36	0,182	B	420
47,645	1,9071	64	0,179	C	102	31,778	2,8136	129	0,159	C	100
52,139	1,7528	321	0,174	A	422	34,611	2,5895	4961	0,138	A	311
55,562	1,6526	1272	0,178	A	511	36,213	2,4785	1048	0,140	ABC	222/171/101
56,696	1,6222	83	0,193	C	110	38,188	2,3548	12	0,130		
60,976	1,5182	1600	0,181	A	440	42,052	2,1469	1179	0,139	AB	400/371
63,002	1,4742	51	0,197			46,033	1,9701	121	0,153	AB	331/224
64,093	1,4517	128	0,190	A	531	47,618	1,9081	35	0,162	C	102
68,052	1,3766	54	0,197	C	112	49,254	1,8485	50	0,165		
69,130	1,3577	122	0,197	AC	620/201	50,968	1,7903	32	0,173		
72,031	1,3100	332	0,207	A	533	52,136	1,7529	371	0,156	A	422
73,001	1,2950	285	0,207	A	622	54,311	1,6877	14	0,115	B	482
76,814	1,2399	114	0,227	A	444	55,556	1,6528	1430	0,155	A	511
						56,690	1,6224	49	0,161	C	110
						59,396	1,5548	40	0,176	B	4 10 1
						60,970	1,5183	1820	0,161	AB	440
						62,964	1,4750	32	0,152	BC	2 12 1/103
						64,081	1,4519	148	0,169	AB	531
						67,977	1,3779	36	0,152	C	112
						69,093	1,3583	135	0,179	AC	620
						72,012	1,3103	379	0,174	A	533
						72,980	1,2953	334	0,172	A	622
						76,791	1,2404	121	0,137	A	444

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (3%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (4%)					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,864	4,9611	393	0,178	A	111	17,894	4,9528	473	0,137	AB	111/203
29,381	3,0374	651	0,184	A	220	28,233	3,1582	36	0,148		
29,902	2,9857	141	0,256			29,404	3,0351	818	0,137	AB	220/400
31,059	2,8770	38	0,190	B	420	29,795	2,9961	402	0,142		
31,776	2,8137	110	0,209	C	100	31,087	2,8745	78	0,162	B	420
34,608	2,5897	3213	0,177	A	311	31,786	2,8129	112	0,178	C	100
36,210	2,4787	746	0,179	ABC	222/171/101	34,634	2,5878	4099	0,140	A	311
42,043	2,1473	754	0,179	AB	400/371	36,239	2,4768	913	0,141	ABC	222
46,026	1,9703	76	0,195	AB	331/224	42,071	2,1459	987	0,142	AB	400
47,615	1,9082	35	0,187	C	102	46,057	1,9691	94	0,156	AB	331
49,260	1,8483	37	0,214			47,653	1,9068	43	0,149	C	102
50,962	1,7905	30	0,214			49,230	1,8493	89	0,172		
52,138	1,7528	243	0,198	AB	422	51,026	1,7884	60	0,167		
54,301	1,6880	37	0,182	B	482	52,162	1,7521	316	0,157	AB	422/571
55,559	1,6527	952	0,192	A	511	54,292	1,6882	41	0,154	B	482
56,676	1,6228	45	0,308	C	110	55,581	1,6521	1221	0,157	A	511
59,359	1,5557	54	0,245	B	4 10 1	56,705	1,6220	56	0,164	BC	135/110
60,974	1,5183	1264	0,193	AB	440/464	59,362	1,5556	61	0,181	B	4 10 1
62,993	1,4744	31	0,237	B	2 12 1	60,994	1,5178	1544	0,164	AB	440/464
64,089	1,4518	96	0,217	AB	531/663	63,001	1,4742	49	0,161	B	
67,996	1,3776	31	0,234	C	112	64,102	1,4515	123	0,160	AB	531/663
69,124	1,3578	86	0,219	AC	620/201	68,059	1,3764	31	0,202	C	112
72,036	1,3099	261	0,239	A	533	69,117	1,3579	105	0,181	AC	620/201
73,000	1,2950	242	0,220	A	622	72,031	1,3100	326	0,173	A	533
76,821	1,2398	100	0,229	A	444	72,994	1,2951	275	0,175	A	622
						76,802	1,2403	110	0,135	A	444

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (5%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (6%)					
2θ	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,867	4,9605	359	0,181	A	111	17,879	4,9571	451	0,136	A	111
29,379	3,0376	588	0,188	A	220	29,389	3,0366	791	0,138	A	220
29,808	2,9948	385	0,183			29,771	2,9985	492	0,143		
31,070	2,8760	82	0,243	B	420	31,080	2,8751	111	0,164	B	420
31,804	2,8114	93	0,194	C	100	31,804	2,8113	124	0,152	C	100
34,611	2,5895	2846	0,179	A	311	34,616	2,5891	3596	0,139	A	311
36,215	2,4784	658	0,178	ABC	222/171/101	36,224	2,4778	797	0,142	ABC	222/171/101
42,048	2,1471	696	0,178	AB	400/371	42,055	2,1467	857	0,140	AB	400/371
46,037	1,9699	69	0,196	AB	331/224	46,037	1,9699	90	0,153	AB	331/224
47,631	1,9076	34	0,193	C	102	47,628	1,9077	39	0,159	C	102
49,244	1,8488	113	0,225			49,222	1,8496	119	0,162		
51,010	1,7889	74	0,229			51,030	1,7882	74	0,178		
52,132	1,7530	217	0,199	A	422	52,142	1,7527	257	0,157	AB	422
55,557	1,6528	861	0,194	A	511	55,559	1,6527	1039	0,157	A	511
56,684	1,6226	50	0,299	C	110	56,676	1,6228	60	0,159	C	110
58,575	1,5746	32	0,239			58,548	1,5753	36	0,176		
59,386	1,5550	101	0,237	B	4 10 1	59,380	1,5552	82	0,168	B	4 10 1
60,978	1,5182	1159	0,194	AB	440/464	60,977	1,5182	1333	0,165	AB	440/464
63,022	1,4738	30	0,210	B	2 12 1	62,969	1,4749	29	0,193	BC	2 12 1/103
64,082	1,4519	92	0,210	AB	531/663	64,089	1,4518	105	0,176	AB	531/663
68,048	1,3766	27	0,226	C	112	68,024	1,3771	35	0,172	C	112
69,124	1,3578	84	0,212	AC	620/201	69,115	1,3580	96	0,178	AC	620/201
72,042	1,3098	237	0,239	A	533	72,010	1,3103	272	0,176	A	533
73,005	1,2949	219	0,222	A	622	72,984	1,2952	246	0,174	A	622
76,815	1,2399	89	0,223	A	444	76,787	1,2405	83	0,133	A	444
79,588	1,2035	21	0,176	A	551						

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (7%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (8%)					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,866	4,9607	396	0,157	A	111	17,194	5,1529	21	0,198		
28,229	3,1587	101	0,167			17,885	4,9553	349	0,141	AB	111/203
29,362	3,0393	647	0,152	A	220	24,049	3,6974	30	0,144		
29,772	2,9984	715	0,159			29,376	3,0379	651	0,138	A	220
31,053	2,8776	159	0,194	B	420	29,757	2,9999	762	0,144		
31,694	2,8209	205	0,175	C	100	31,116	2,8719	165	0,166	B	420
34,611	2,5895	3122	0,158	A	311	31,814	2,8105	151	0,168	C	100
36,214	2,4784	673	0,157	ABC	222/171/101	34,612	2,5894	3044	0,141	A	311
42,044	2,1473	714	0,157	AB	400/371	36,228	2,4775	734	0,145	ABC	222/171/101
46,036	1,9699	77	0,177	AB	331	42,053	2,1468	740	0,141	AB	400/371
47,612	1,9083	32	0,169	C	102	46,029	1,9702	68	0,152	AB	331/224
49,246	1,8488	173	0,190			47,623	1,9079	53	0,151	C	102
50,977	1,7900	118	0,190			49,225	1,8495	209	0,167		
52,138	1,7528	250	0,175	AB	422/571	51,041	1,7879	136	0,175		
54,308	1,6878	101	0,178	B	482	52,133	1,7530	234	0,161	A	422
55,553	1,6529	889	0,169	A	511	55,555	1,6528	904	0,158	A	511
56,680	1,6227	52	0,178	C	110	56,679	1,6227	86	0,162	C	110
58,472	1,5771	58	0,250			58,550	1,5752	63	0,194		
59,356	1,5557	118	0,199	B	4 10 1	59,381	1,5551	132	0,170	B	4 10 1
60,967	1,5184	1161	0,178	AB	440	60,968	1,5184	1214	0,163	AB	440/464
62,948	1,4753	34	0,185	BC	2 12 1/103	62,963	1,4750	52	0,161	BC	2 12 1/103
64,099	1,4516	99	0,189	AB	531/663	64,077	1,4520	95	0,172	AB	531/663
67,986	1,3777	55	0,195	C	201	68,036	1,3768	53	0,168	C	112
69,103	1,3582	85	0,196	AC	620	69,121	1,3579	83	0,192	AC	620/201
72,017	1,3102	236	0,198	A	533	72,013	1,3103	236	0,181	A	533
72,977	1,2953	212	0,184	A	622	72,970	1,2954	218	0,171	A	622
76,802	1,2401	83	0,203	A	444	73,596	1,2860	21	0,192		
						76,789	1,2404	54	0,140	A	444

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (9%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Eu^{3+} (10%)					
2θ	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,867	4,9604	308	0,159	A	111	17,240	5,1392	24	0,195		
24,027	3,7008	35	0,164			17,879	4,9569	351	0,140	A	111
29,341	3,0414	501	0,154	A	220	24,086	3,6917	34	0,141		
29,749	3,0007	998	0,159			24,848	3,5803	18	0,144	B	311
31,078	2,8753	240	0,185	B	420	29,376	3,0379	688	0,137	A	220
31,791	2,8124	128	0,182	C	100	29,758	2,9998	963	0,143		
34,607	2,5898	2464	0,162	A	311	31,112	2,8723	230	0,162	B	420
36,221	2,4780	599	0,160	ABC	222/171/101	31,821	2,8098	171	0,146	C	100
42,040	2,1475	586	0,158	AB	400/371	34,619	2,5889	2846	0,141	A	311
46,020	1,9706	60	0,174	AB	331/224	36,239	2,4768	688	0,147	ABC	222/171/101
47,622	1,9079	46	0,170	C	102	39,722	2,2673	16	0,143		
49,229	1,8494	286	0,187			42,058	2,1466	661	0,141	AB	400/371
51,012	1,7888	197	0,191			46,038	1,9699	67	0,157	AB	331/224
52,128	1,7531	191	0,174	A	422	47,634	1,9075	52	0,164	C	
55,550	1,6530	724	0,174	A	511	49,224	1,8495	238	0,170		
56,669	1,6229	60	0,175	C	110	51,045	1,7877	167	0,167		
58,560	1,5750	98	0,208			52,141	1,7527	210	0,154	AB	422/571
59,365	1,5555	186	0,202	B	4 10 1	55,561	1,6526	788	0,158	A	511
60,964	1,5185	1008	0,179	AB	440/464	56,679	1,6227	90	0,166	C	110
61,729	1,5015	45	0,256			58,572	1,5747	78	0,205		
62,963	1,4750	43	0,187	BC	2 12 1/103	59,391	1,5549	161	0,176	B	4 10 1
64,081	1,4519	81	0,175	AB	531/663	60,975	1,5182	1058	0,165	AB	440/464
68,044	1,3767	44	0,197	C	112	61,733	1,5014	33	0,218		
69,121	1,3579	76	0,198	AC	620/201	62,991	1,4744	49	0,168	B	2 12 1
72,016	1,3102	197	0,202	A	533	64,079	1,4520	80	0,173	AB	531/663
72,985	1,2952	177	0,193	A	622	68,025	1,3770	56	0,174	C	112
						69,120	1,3579	74	0,183	AC	620/201
						72,006	1,3104	213	0,171	A	533
						73,008	1,2954	250	0,157	A	622
						73,594	1,2860	25	0,233		
						76,779	1,2406	46	0,132	A	444

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,1%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (0,5%)					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,874	4,9583	647	0,136	A	111	17,878	4,9574	651	0,137	A	111
21,475	4,1344	14	0,118			29,399	3,0355	1058	0,138	AB	220/400
29,391	3,0364	1050	0,137	AB	220/400	31,828	2,8092	83	0,152	C	100
31,815	2,8104	83	0,149	C	100	32,803	2,7280	13	0,125	B	421
34,611	2,5894	5272	0,136	A	311	34,616	2,5891	5103	0,138	A	311
36,209	2,4787	1071	0,139	ABC	222/171/101	36,216	2,4783	1030	0,142	ABC	222/171/101
42,050	2,1470	1244	0,141	AB	400/371	42,055	2,1467	1191	0,143	AB	400/371
46,031	1,9701	125	0,152	AB	331/224	46,044	1,9696	123	0,156	AB	331/224
47,617	1,9081	31	0,148	C	102	47,646	1,9071	27	0,170	C	102
52,132	1,7530	391	0,151	A	422	52,139	1,7528	375	0,154	AB	422/571
55,556	1,6528	1602	0,154	A	511	55,559	1,6527	1544	0,158	A	511
56,652	1,6234	27	0,154	C	110	56,686	1,6225	39	0,156	C	110
60,970	1,5184	1931	0,162	AB	440/464	60,974	1,5183	1850	0,165	AB	440/464
62,984	1,4747	21	0,135	BC	2 12 1/103	63,008	1,4741	25	0,172	B	2 12 1
64,086	1,4518	166	0,172	AB	531/663	64,084	1,4519	149	0,170	AB	531/663
68,087	1,3759	21	0,168			69,111	1,3580	130	0,176	AC	620/201
69,102	1,3582	130	0,183	AC	620/201	72,016	1,3102	407	0,174	A	533
72,039	1,3103	636	0,157	A	533	72,980	1,2954	320	0,160	A	622
72,983	1,2953	367	0,148	A	622	76,791	1,2404	121	0,139	A	444
76,790	1,2404	149	0,138	A	444						

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (1%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (3%)					
2θ	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
17,875	4,9581	593	0,138	A	111	23,725	3,7471	9	0,159		
27,954	3,1892	27	0,146			29,446	3,0309	96	0,197	AB	220/400
28,668	3,1113	29	0,206			34,629	2,5881	431	0,178	A	311
29,398	3,0357	1027	0,140	AB	220/400	36,239	2,4768	121	0,190	ABC	222/171/101
31,346	2,8513	83	0,145	B	401	42,062	2,1464	155	0,188	AB	400/371
31,842	2,8080	41	0,157	C	100	52,116	1,7535	48	0,204	A	422
32,356	2,7646	20	0,142			55,551	1,6529	217	0,202	A	511
32,783	2,7295	19	0,128	B	421	57,858	1,5924	13	0,152	B	514
34,609	2,5896	4904	0,139	A	311	60,974	1,5183	278	0,201	AB	440/464
36,202	2,4792	961	0,141	ABC	222/171/101	64,106	1,4514	31	0,200	AB	531/663
42,048	2,1471	1148	0,142	AB	400/371	69,059	1,3589	13	0,178	AC	620/201
46,025	1,9704	111	0,154	AB	331/224	72,009	1,3103	44	0,250	A	533
47,600	1,9088	19	0,138	C	102	72,952	1,2957	45	0,223	A	622
52,134	1,7529	353	0,159	A	422						
53,766	1,7035	36	0,169	B	0 10 2						
55,553	1,6529	1444	0,159	A	511						
56,684	1,6226	18	0,153	C	110						
59,460	1,5533	15	0,140	B	4 10 1						
60,969	1,5184	1776	0,164	AB	440/464						
64,073	1,4521	134	0,178	AB	531/663						
68,019	1,3771	13	0,133	C	112						
69,091	1,3584	121	0,182	AC	620/201						
72,011	1,3103	373	0,176	A	533						
72,979	1,2954	266	0,157	A	622						
76,802	1,2405	177	0,150	A	444						

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Pr^{3+} (5%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (1%)					
2θ	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	**d_{hkl} / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
29,395	3,0360	100	0,208	AB	220/400	28,572	3,1215	9	0,174	D	111
34,567	2,5927	388	0,189	A	311	29,396	3,0359	105	0,162	A	220
36,179	2,4807	120	0,201	ABC	222/171/101	30,939	2,8879	9	0,161		
42,004	2,1492	147	0,193	A	400	31,825	2,8095	11	0,159		
52,063	1,7552	52	0,202	A	422	32,310	2,7684	9	0,124		
54,281	1,6886	12	0,188	B	482	33,032	2,7095	18	0,154	D	200
55,501	1,6543	196	0,211	AB	511/661	34,610	2,5896	577	0,153	A	311
56,597	1,6248	13	0,174	C	110	36,209	2,4787	151	0,168	A	222
60,912	1,5197	260	0,206	AB	440/464	42,038	2,1476	203	0,166	A	400
64,045	1,4527	15	0,194	AB	531/663	45,986	1,9719	16	0,157	A	331
69,064	1,3588	23	0,194	AC	620/201	47,603	1,9087	12	0,177		
71,933	1,3115	47	0,241	A	533	52,110	1,7537	84	0,176	A	422
72,936	1,2959	53	0,225	A	622	54,355	1,6864	19	0,157		
76,744	1,2409	14	0,216	A	444	55,532	1,6535	301	0,177	A	511
						56,702	1,6221	10	0,123		
						60,936	1,5191	370	0,177	A	440
						62,920	1,4759	17	0,154		
						64,031	1,4530	26	0,172	A	531
						69,049	1,3591	24	0,187	A	620
						71,984	1,3107	75	0,204	A	533
						72,942	1,2959	65	0,198	A	622
						76,765	1,2406	29	0,172	AD	444/331

$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (3%)						$Zn_7Sb_2O_{12}$: Ce^{3+} (5%)					
2θ	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***	**2θ**	***d_{hkl}* / Å**	**I**	**FWHM**	**Ficha**	***hkl***
28,576	3,1211	34	0,169	D	111	22,642	3,9239	7	0,138		
29,391	3,0364	108	0,159	A	220	28,486	3,1308	38	0,173	D	111
33,130	2,7018	18	0,176	D	200	29,312	3,0444	94	0,168	A	220
34,620	2,5888	619	0,154	A	311	33,023	2,7102	13	0,174	D	200
36,225	2,4777	158	0,164	A	222	34,520	2,5961	482	0,155	A	311
42,063	2,1463	202	0,169	A	400	36,112	2,4852	122	0,171	A	222
46,009	1,9710	19	0,170	A	331	39,034	2,3056	13	0,145		
47,558	1,9104	39	0,184	D	220	41,956	2,1516	174	0,166	A	400
52,148	1,7525	74	0,176	A	422	45,348	1,9,982	8	0,139		
55,553	1,6529	314	0,178	A	511	45,940	1,9738	10	0,174	A	331
56,437	1,6291	17	0,250	D	311	47,435	1,9150	46	0,184	D	220
60,968	1,5184	380	0,181	A	440	52,041	1,7559	53	0,181	A	422
64,058	1,4524	30	0,192	A	531	55,453	1,6556	238	0,179	A	511
69,101	1,3582	23	0,175	A	620	56,304	1,6326	19	0,273	D	311
72,009	1,3103	78	0,201	A	533	58,974	1,5649	13	0,176		
72,974	1,2954	75	0,194	A	622	60,864	1,5208	288	0,186	A	440
76,742	1,2409	44	0,185	AD	444/331	63,875	1,4561	11	0,136		
						71,896	1,3121	58	0,213	A	533
						72,855	1,2972	51	0,179	A	622
						76,686	1,2417	23	0,166	AD	444/331