

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Caracterização de material luminóforo de composição $Zn_2SiO_4:Mn$ em função do tamanho de grão.

Luma Taciane Lopes

Prof.Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Luma Taciane Lopes

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LUMINÓFORO DE
COMPOSIÇÃO $Zn_2SiO_4:Mn$ EM FUNÇÃO DO TAMANHO
DE GRÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2017

621 Lopes, Luma Taciane
L864c Caracterização de material luminóforo de composição
 $Zn_2SiO_4:Mn$ em função do tamanho de grão / Luma Taciane
 Lopes. - Rio Claro, 2017
 36 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física aplicada. 2. Material luminóforo. 3.
 $Zn_2SiO_4:Mn$. 4. Tamanho de grão. 5. Fotoluminescência. I.
Título.

LUMA TACIANE LOPES

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LUMINÓFORO DE
COMPOSIÇÃO $Zn_2SiO_4:Mn$ EM FUNÇÃO DO TAMANHO
DE GRÃO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Profº Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

Profº Dr. Fábio Simões de Vicente

Profº Dr. Luiz Antônio Barreiro

Rio Claro, 23 de Novembro de 2017.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, por compartilhar seu conhecimento e sobretudo por ser tão paciente comigo durante todos os anos de iniciação e com o trabalho de conclusão de curso.

Agradeço especialmente aos meus pais, Elisangela H. I. Lopes e Marcos R. Lopes, por todo apoio, amor e sacrifícios que fazem para que eu possa alcançar meus objetivos e realizar meus sonhos.

Aos meus avós Marlene M. Isler, Catharina O. Lopes e José A. Lopes pelos ensinamentos, amor e apoio sempre. Ao meu avô José V. Isler, já falecido, que foi um dos meus maiores incentivadores e que todos os dias se faz presente pelo grande amor em meu coração.

Aos meus padrinhos Marcia L. Lopes e Renato Biasotto por todo carinho e apoio recebido.

Agradeço ao meu companheiro e amigo Nelson M. A. Junior por esses anos compartilhados de amor, carinho, respeito e faculdade. Sou grata pelo apoio durante a realização deste trabalho e por toda ajuda que pôde me dar.

À toda a minha família que diretamente ou indiretamente acabaram me ajudando nessa jornada.

Agradeço a minha amiga Richelle por todos esses anos de amizade, por acreditar que eu conseguia e por me ouvir sempre.

Aos colegas de curso que foram importantes durante todo o processo, em especial a Pamella V. Ramos por todas as tarde e noites de estudo e também as de diversão.

Não poderia deixar de agradecer também ao meu outro orientador Prof. Dr. Eugenio M. F. Ramos pelos projetos desenvolvidos no programa Pibid e pela amizade adquirida.

Agradeço também a Dra. Maria I. B. Bernardi e equipe do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela colaboração e trabalho com as amostras.

À Capes e à Pró Reitoria de Pesquisa Unesp (PROPe) pelas bolsas concedidas durante minha graduação.

RESUMO

O Silicato de Zinco dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) é um material de estrutura cristalina romboédrica que tem sido amplamente aplicado como luminóforo. Sabe-se, da literatura, que o tamanho de grão desse material altera suas propriedades luminescentes. Portanto, o presente trabalho estuda as propriedades fotoluminescentes apresentadas a partir de diferentes tamanhos de grãos. Foram produzidas quatro amostras distintas: uma sem moer e outras três que passaram pelo processo de moagem com os respectivos tempos 8, 16 e 24 horas de moagem. Análises feitas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que houve uma redução no tamanho de grão de 5, 28 e 43% para 8, 16 e 24 horas de moagem respectivamente, indicando então, que o método de moagem foi eficiente. A técnica de difração de raios X (DRX) permitiu analisar que durante o processo de moagem não houve formação de fases secundárias, sendo assim, o método de moagem se mostrou efetivo novamente. A partir da técnica de fotoluminescência pôde-se observar que o aumento de defeitos estruturais causou uma diminuição na emissão em aproximadamente 50%.

Palavras-chave: $Zn_2SiO_4:Mn$, Tamanho de Grão, Fotoluminescência.

ABSTRACT

Manganese-doped Zinc Silicate ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) is a rhombohedral crystal structure material that has been widely applied as a luminophore. It is known from the literature that the grain size of this material alters its luminescent properties. Therefore, the present work studies the photoluminescent properties presented from different grain sizes. Four different samples were produced: one without grinding and another three that went through the grinding process with the respective times 8, 16 and 24 hours of milling. Analyzes made with the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique showed a reduction in grain size of 5, 28 and 43% for 8, 16 and 24 hours of milling respectively, indicating that the milling method was efficient. The X-ray diffraction (XRD) technique allowed us to analyze that during the milling process there was no formation of secondary phases, so the milling method proved to be effective again. From the photoluminescence technique it was observed that the increase in structural defects caused a reduction in emission by approximately 50%.

Keywords: $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$, Grain Size, Photoluminescence.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1.INTRODUÇÃO | 1 |
| 2.REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 3 |
| 2.2.MATERIAIS CERÂMICOS | 3 |
| 2.2.MATERIAIS SEMICONDUTORES..... | 5 |
| 2.3.MATERIAIS LUMINESCENTES | 7 |
| 2.4.SILICATO DE ZINCO DOPADO COM MANGANÊS ($Zn_2SiO_4:Mn$) | 8 |
| 2.5.TAMANHO DE GRÃO | 10 |
| 2.6.DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS ELETROLUMINESCENTES | 11 |
| 3.PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 13 |
| 3.1.TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS | 13 |
| 3.1.1.MOAGEM | 13 |
| 3.2.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 13 |
| 3.2.1.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... | 13 |
| 3.2.2.DIFRRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) | 14 |
| 3.2.3.FOTOLUMINESCÊNCIA | 15 |
| 4.RESULTADOS E DISCUSSÕES | 17 |
| 4.1.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 17 |
| 4.2. DIFRRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)..... | 24 |
| 4.3. FOTOLUMINESCÊNCIA | 24 |
| 5.CONCLUSÃO | 26 |
| 6.REFERÊNCIAS | 27 |

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o avanço da ciência e o crescente interesse em dispositivos com propriedades luminescentes, a busca por materiais que apresentam essa característica tem se intensificado^{1,2}.

A luminescência é o fenômeno apresentado por certos materiais que possuem a capacidade de gerar energia radiativa não térmica a partir da energia absorvida de uma fonte independente³. Materiais inorgânicos que apresentam esta característica são conhecidos como luminóforos e suas propriedades ópticas baseiam-se de acordo com sua composição, estrutura e características morfológicas do grão⁴. Dentre as variadas composições químicas, os silicatos, germanatos e sulfetos dopados com Manganês (Mn), Európio (Eu), Térbio (Tb) e Cério (Ce) são os mais utilizados⁴.

Os silicatos são materiais cerâmicos compostos essencialmente pelos dois elementos mais abundantes na crosta terrestre (silício e oxigênio), portanto, grande parte dos solos, rochas, argilas e areia estão dentro dessa categoria⁵. Os materiais baseados no silicato de zinco fosforoso, por apresentarem alta luminescência, estão sendo muito estudados para a fabricação de dispositivos emissores de luz².

O Silicato de Zinco dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$), é um fósforo amplamente utilizado devido a sua luminescência forte². Ele pertence ao grupo espacial $R3H$, apresenta estrutura romboédrica e recebe o nome de *wilemite*^{6,7}.

A luminescência deste material se dá pela substituição dos íons Zn^{+2} pelos íons Mn^{+2} em sua estrutura, sendo assim, ocorre a transição entre um estado fundamental e um estado excitado do Mn^{+2} , dando origem à emissão.

Neste tipo de material, o tamanho de grão é de grande importância. Para obter partículas cada vez menores, uma das técnicas conhecidas que permite a redução do tamanho de partícula é a moagem, processo que influencia suas propriedades de emissão⁸.

Afim de averiguar esta alteração da emissão, utiliza-se a técnica de fotoluminescência, que é a emissão espontânea da luz de um material sob excitação por fótons. Com ela, então, é possível verificar a intensidade da luminescência que o material em questão emite e fazer correlações com o tamanho de grão de cada amostra.

Neste trabalho, estima-se estudar a caracterização estrutural e as propriedades luminescentes do $Zn_2SiO_4:Mn$ em função do tamanho de grão. Para isso foram utilizadas três técnicas de caracterização: microscopia eletrônica de varredura (MEV)

para a determinação do tamanho do grão, difração de raios X (DRX) para investigar sua estrutura e fotoluminescência para analisar o comportamento das diferentes amostras com relação à luminescência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são aqueles formados por uma liga de elementos metálicos e não metálicos, como os carbeto (carbeto de silício, SiC), os silicatos (silicato de zinco, Zn_2SiO_4), os óxidos (óxido de alumínio, Al_2O_3), entre outros. A ligação atômica nas cerâmicas varia de unicamente iônica até completamente covalente, além de muitas delas revelarem uma combinação dos dois tipos de ligação^{5,9}.

Até algumas décadas atrás os produtos em que a matéria prima é a argila (louças de porcelanas, tijolos, azulejos, vidros, etc) foram denominados como “cerâmicas tradicionais”, mas recentemente, com uma nova geração desses materiais, o conhecimento sobre cerâmica se tornou mais amplo. Essa nova geração de materiais apresenta grande influência diária em nossas vidas; estando presente, nas indústrias de computadores, de componentes eletrônicos, entre outras⁵.

Como propriedades, as cerâmicas apresentam uma resistência e rigidez, mas com pouca ductilidade e altamente suscetíveis à fratura. Devido à falta de elétrons livres esses materiais são tipicamente isolantes térmicos e elétricos e também possuem uma maior resistência a altas temperaturas comparados aos metais e polímeros^{5,9}.

No diagrama da Figura 1 é possível observar a classificação dos diferentes tipos de materiais cerâmicos.

Os vidros são formados por silicatos não cristalinos que possuem outros óxidos, se destacam entre eles a soda (Na_2O) e o cal (CaO). Suas duas principais características são: a transparência óptica e a facilidade com que podem ser fabricados. Os produtos à base de argila são amplamente utilizados, pois a sua matéria prima (argila) é encontrada em excesso na natureza, tornando o custo barato. Sua facilidade de utilização é um de seus benefícios, se misturado nas quantidades exatas com água, formam uma massa plástica de fácil modelagem. Após modelada, a peça precisa ser seca e depois cozida em alta temperatura para que tenha sua resistência mecânica melhorada⁵.

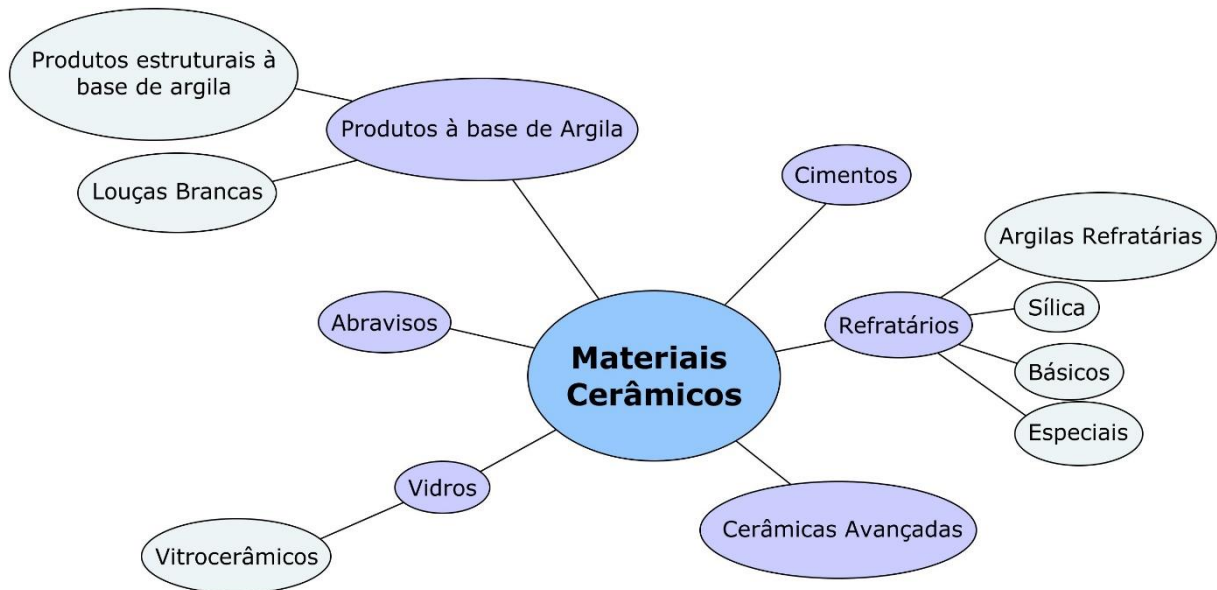


Figura 1 - Classificação dos materiais cerâmicos. *Fonte: Adaptada da referência (5).*

Materiais refratários são aqueles que possuem a característica de resistir a temperaturas elevadas sem sofrer alterações, devido a essa capacidade, eles são amplamente utilizados para revestir fornos, por exemplo. Levando em consideração sua composição e suas aplicações, essa classe de material é subdividida em quatro: argila refratária (mistura de alumina e sílica), sílica (alta quantidade de sílica), básicos (ricos em magnésia, podem conter também cromo, cálcio e ferro) e especial (materiais cerâmicos utilizados em aplicações específicas, como a grafita)⁵.

As cerâmicas abrasivas têm como propriedade a dureza, pois são utilizadas para desgastar, cortar ou polir outro material. Entre os abrasivos mais comuns estão o diamante, carbetto de silício e areia. A classe dos cimentos possui como característica principal a formação de uma pasta capaz de assumir a forma desejada, quando misturado com água. Em seguida essa pasta reage e endurece à temperatura ambiente⁵.

As cerâmicas avançadas estão empregadas nas novas tecnologias modernas. Novos produtos estão sendo desenvolvidos levando em consideração propriedades mecânicas, químicas, elétricas, magnéticas e ópticas das cerâmicas. Nesta classe incluem os materiais utilizados em sistemas microeletromecânicos e também nanocarbonos⁵.

2.2. MATERIAS SEMICONDUTORES

Dentre as propriedades elétricas dos materiais, podemos citar aqui três tipos: condutor, semicondutor e isolantes, que são diferenciados pelos elétrons que preenchem as bandas.

Os materiais condutores são aqueles que não apresentam sua última banda totalmente preenchida e deste modo os elétrons livres podem ser acelerados na presença de um campo elétrico¹⁰.

Por outro lado, os materiais isolantes possuem uma camada de valência cheia e o *gap* entre a banda de valência e a de condução é acima de 4,5 eV¹¹. Por esta razão os elétrons não adquirem energia facilmente de um campo elétrico não conseguindo assim, conduzirem elétrica.

A condutividade intermediária entre os condutores e os isolantes é a exibida pelos semicondutores. Essa classe de materiais possuem a característica de que com o aumento da temperatura há uma diminuição da sua resistividade. Suas ligações atômicas são do tipo covalente e os elétrons da banda de valência não apresentam ligações fortes com os átomos, sendo assim, os elétrons são facilmente removidos com um estímulo energético.

Nos semicondutores a energia necessária para retirar um elétron da banda de valência e transportá-lo para a banda de condução é, em média, abaixo de 4,5 eV¹¹.

Na Figura 2 está apresentado o esquema simplificado das bandas de energias dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

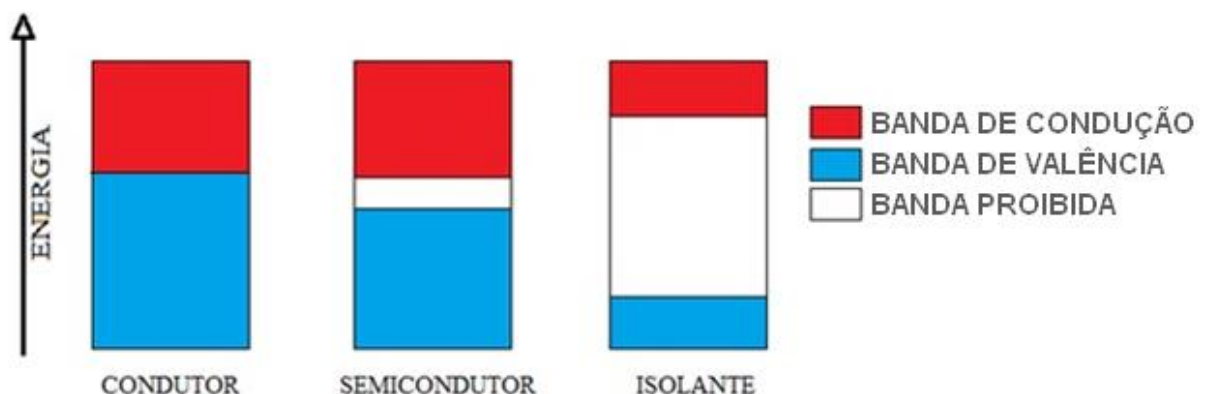


Figura 2 – Diagrama de bandas de energia em um condutor, semicondutor e isolante. *Fonte: Adaptada da referência (10).*

Os semicondutores podem ser divididos em duas classes: intrínsecos e extrínsecos.

Semicondutores intrínsecos são aqueles livres de impurezas e o comportamento elétrico é baseado em sua estrutura eletrônica, isto é, ele possui o mesmo número de buracos e elétrons^{2,12}.

No momento em que um semicondutor é dopado com impurezas ele é chamado de semicondutor extrínseco. Eles podem ser de dois tipos: p e n , que dependem da quantidade de buracos ou elétrons que elemento dopante ocasiona na mistura^{2,12}, como na Figura 3.

Os semicondutores do tipo p são os caracterizados pela adição de impurezas que provocam o excesso de buracos na banda de valência do material e os do tipo n deixa o material com excesso de elétrons^{2,10,12}.

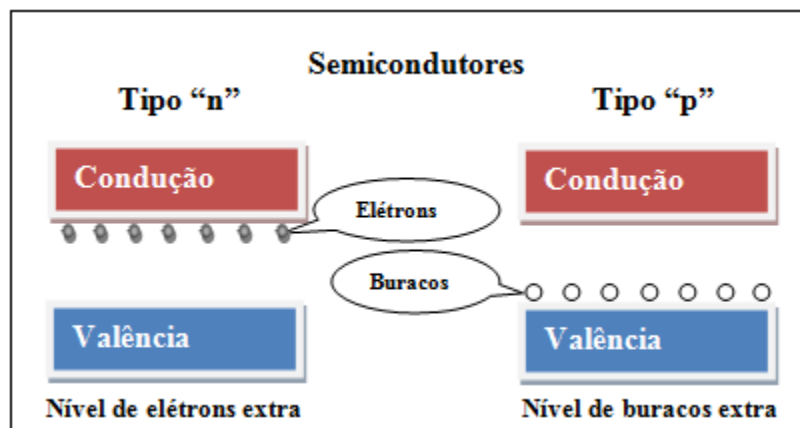


Figura 3 - Representação das bandas de energia para os semicondutores dos tipos p e n . Fonte: Reprodução da referência (10).

O composto aqui estudado $Zn_2SiO_4:Mn$ é um material semicondutor e como característica principal temos sua sensibilidade em relação à presença de concentrações de impurezas, então ele está dentro da classe de semicondutor extrínseco.

2.3. MATERIAIS LUMINESCENTES

Diariamente nos deparamos com vários materiais e dispositivos como: lâmpadas fluorescentes, painéis de dispositivos de plasma (PDP), sabão em pó, televisores, aparelhos de radiologia, entre outros. O que eles possuem em comum são as propriedades luminescentes¹.

Este fenômeno é ocorrência de uma radiação não térmica, oriundo da energia absorvida de uma fonte independente. O termo luminescência foi introduzido na literatura por Wiedemann, do latim "Brilho fraco", em 1888³.

O processo de luminescência pode, em geral, ser separado em três etapas. A primeira é a excitação, que ocorre devido a incidência de raios-X ou ultravioleta-visível (UV-Vis) ou ainda infravermelho (IV). A segunda é a absorção, que sobrevém da absorção de uma energia de excitação e por fim, conversão, no qual a energia pode ser convertida em uma ou mais, sendo elas: energia luminosa, emissão de elétrons, processos térmicos, modificações químicas e estruturais^{1,2}.

Os sólidos luminescentes inorgânicos, normalmente chamados de luminóforo, podem ocorrer em arranjos cristalinos ou amorfos, matérias condensadas ou não, orgânicas ou inorgânicas. Os luminóforos têm em sua composição uma matriz e um ativador, que são impurezas adicionadas de forma premeditada na matriz. Os ativadores são excitados e ao retornarem ao seu estado fundamental emite radiação, proveniente das transições envolvidas^{3,13}. As matrizes normalmente têm em sua composição óxidos, oxissulfetos, sulfetos e silicatos e ativadores como terras raras e elementos de transição¹³. Alguns fósforos possuem também sensibilizadores, que favorece na emissão.

Entre as inúmeras estruturas para materiais luminescentes, os que estão sendo amplamente estudados são os compostos de silicatos. Eles apresentam algumas vantagens, como sua estabilidade, transparência à luz visível e métodos de preparação relativamente fáceis⁶. Um exemplo de silicato muito utilizado como fosforescentes verdes e que vêm sendo largamente estudado é o silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$)^{2,6}.

A luminescência pode ocorrer de duas maneiras: na primeira o ativador (A) é capaz de absorver a excitação (Figura 4) e na segunda a excitação ocorre a partir dos sensibilizadores (S) e/ou a matriz (M), que a recebem e tem como alternativa transferir a energia recebida para os ativadores ou decaírem em processos radiativos ou não (Figura 5).

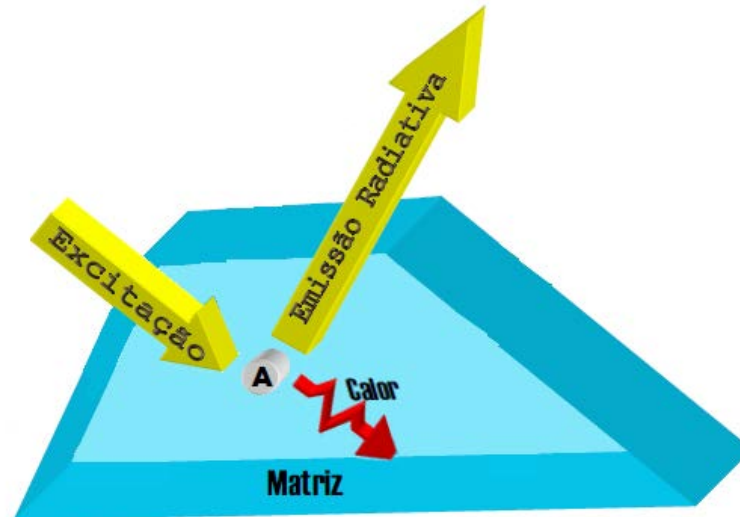


Figura 4 - Ilustração de um material luminescente composto por uma matriz (M), um ativador (A). Fonte: Adaptada da referência (1).

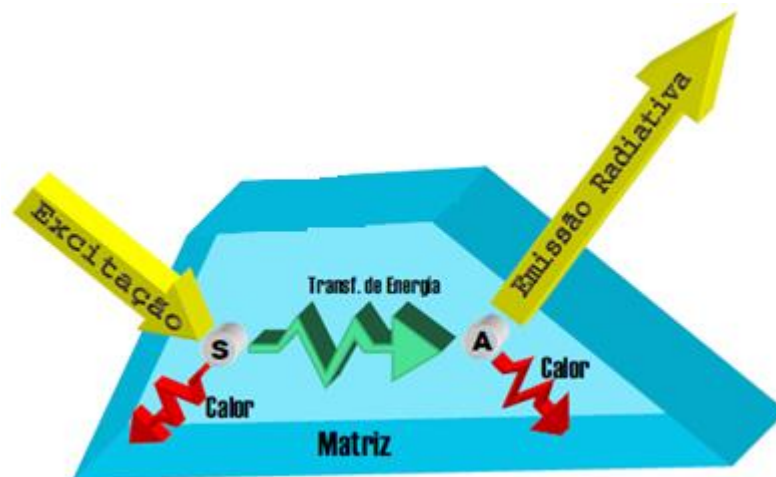


Figura 5 - Ilustração de um material luminescente composto por uma matriz (M), um ativador (A) e um sensibilizador (S). Fonte: Adaptada da referência (1).

2.4.SILICATO DE ZINCO DOPADO COM MANGANÊS ($Zn_2SiO_4:Mn$)

Os silicatos são formados essencialmente por silício e oxigênio, que podem ser encontrados em abundância na crosta terrestre, sendo assim, a maioria dos solos, rochas, argilas e areia se encaixam na classificação de silicatos⁵.

O silicato de zinco quando dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) é um fósforo (denominação usualmente aplicada à sólidos luminescentes inorgânicos) utilizado desde a década de 30². Possui estrutura cristalina romboédrica (Figura 6), pertence

ao grupo espacial $R3H$ (JCPDF 37-1485) e é conhecido como *willemite*^{6,7}. Sua célula unitária é definida pelas dimensões a : 13.93 Å e c : 9.31 Å⁷.

O silício e o oxigênio possuem ligações do tipo covalente, com estrutura tetraédrica. Dentro dessa estrutura, o zinco está associado ao oxigênio a partir de interações do tipo iônicas entre Zn^{2+} e SiO_4^{4-} .

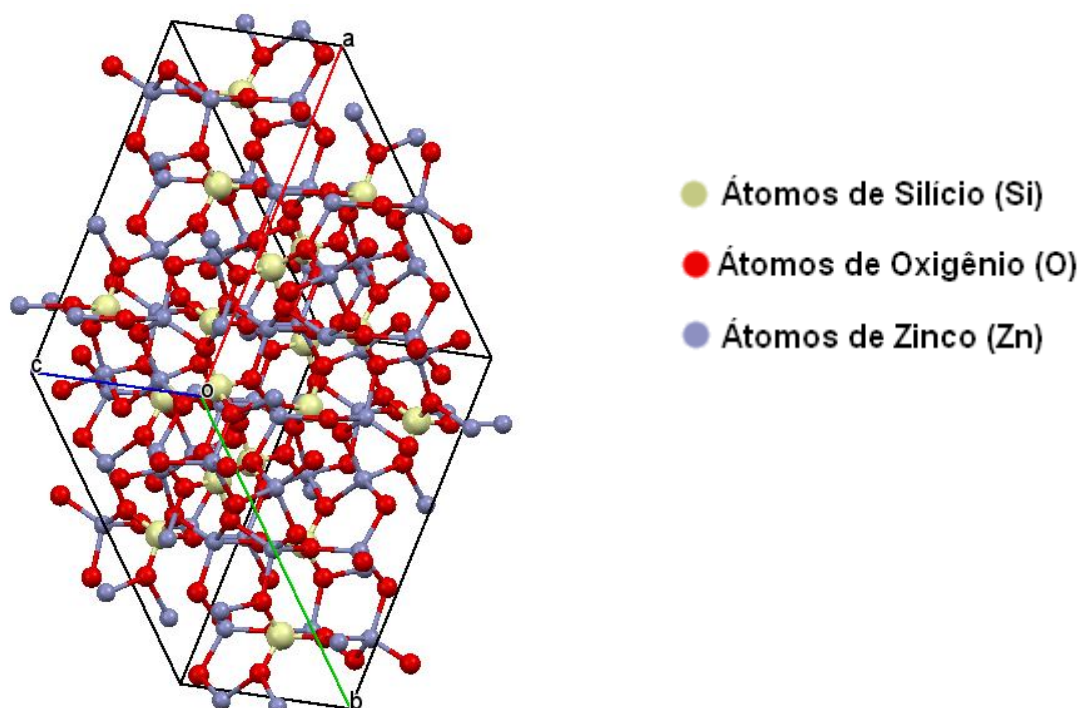


Figura 6 - Estrutura cristalina romboédrica do Zn_2SiO_4 . Fonte: Fornecida pelo autor.

Atualmente, muitas pesquisas têm sido efetuadas para aperfeiçoar as qualidades físicas, químicas e fotoluminescentes do $Zn_2SiO_4:Mn$ a partir de novos métodos de síntese, como: *hydrothermal*, *sol-gel* e *método de reação por solução*^{4,14}.

O fator que favorece as transições eletrônicas nesse material é a substituição dos íons de Zn^{2+} pelos íons de Mn^{2+} . Estudos apontam que as propriedades luminescentes deste fósforo variam de acordo com seu processo de síntese, podendo exibir luminescência verde ou amarela^{15,16}. Esta diferença é decorrente da formação de fase α ou β de $Zn_2SiO_4:Mn$ ¹⁶.

A fase α do $Zn_2SiO_4:Mn$ (*willemite*) apresenta luminescência verde de acordo da sua estrutura cristalina, que pode modificar com as condições de preparação¹⁷, enquanto a fase β do $Zn_2SiO_4:Mn$, que possuem estrutura cristalina ortorrômbica, é metaestável e a altas temperaturas transforma-se na fase α ¹⁷.

Na questão da intensidade da fotoluminescência, o espectro da fase α é maior do que o da fase β ¹⁷.

Como pode-se observar no diagrama da Figura 7, a transição entre o estado excitado (4T_1) e o fundamental (6A_1) do Mn^{+2} que dá origem à luminescência².

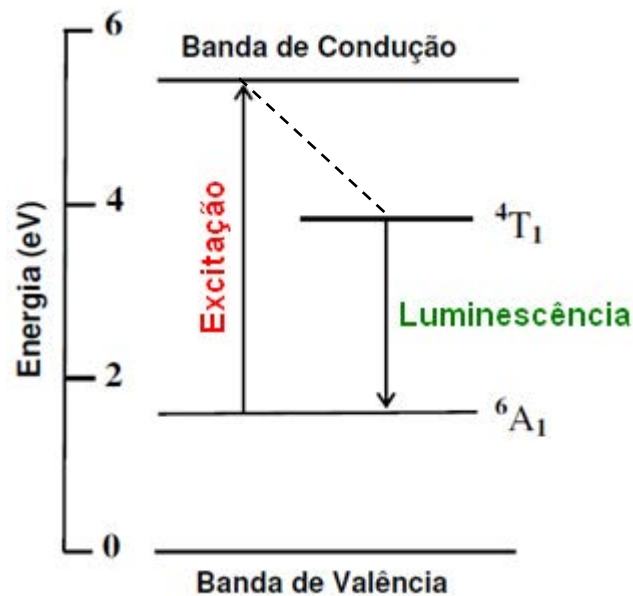


Figura 7 - Diagrama de banda de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$. Fonte: Adaptada da referência (2).

2.5.TAMANHO DE GRÃO

O tamanho de grão, nos materiais luminescentes fosforosos possui grande influência em suas propriedades¹⁸.

O processo de diminuição do tamanho de grão traz consequências para o cristalito, tais como o aumento da sua superfície e a mudança em sua morfologia^{8,18}. Essas alterações, em alguns fósforos como o silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) e aluminato de estrôncio dopado com Eu^{2+} e co-dopado Dy^{3+} ($SrAl_2O_4:Eu,Dy$), estão diretamente relacionadas com a emissão da luminescência, assim, espera-se como resultado neste trabalho que a intensidade de emissão diminua.

Neste trabalho, o método utilizado para fazer a redução do tamanho das partículas foi a moagem, que é um processo relativamente simples.

2.6.DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS ELETROLUMINESCENTES

Com o crescente avanço na tecnologia, a procura por displays eletroluminescentes (ELD) que possuem um brilho constante, massa e espessura reduzida e que consomem pouca energia têm se intensificado.

Esses displays são classificados em quatro tipos de dispositivos: diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos que utilizam pós de material com a tecnologia do fósforo, dispositivos eletroluminescentes baseados em filmes finos (TFEL) e dispositivos eletroluminescentes com dielétricos espessos⁴.

A classe dos LEDs pode ser subdividida em outras duas: os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) e os diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs).

Uma das vantagens no uso de materiais orgânicos e poliméricos é a facilidade em fazer misturas entre os componentes gerando assim um novo composto com diferentes propriedades. No caso dos polímeros eletroluminescentes, essa versatilidade se torna ainda mais interessante, pois discretas alterações nas rotas de síntese resultam a materiais com estruturas diversas e que emitam em diferentes regiões do espectro¹⁹.

Os PLED's possuem uma estrutura básica como representado na Figura 8, que consiste em um substrato de vidro que tem depositado sobre ele, por meio de diversas técnicas, uma camada de polímero luminescente que fica disposta entre dois eletrodos, um transparente (ITO) e outro metálico.

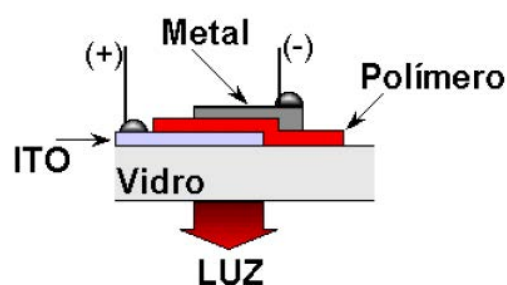


Figura 8 - Estrutura de um dispositivo eletroluminescente. *Fonte: Reprodução da referência (20).*

No dispositivo, as cargas positivas são injetadas pelo ânodo (ITO) e as negativas pelo cátodo (Metal). As cargas fluem pelo polímero em direções opostas, formando assim pólarons positivos e negativos que ao interagirem coulombicamente

formam o éxciton. A emissão de luz se dá pelo decaimento radioativo do éxciton (Figura 9)¹⁹⁻²¹.

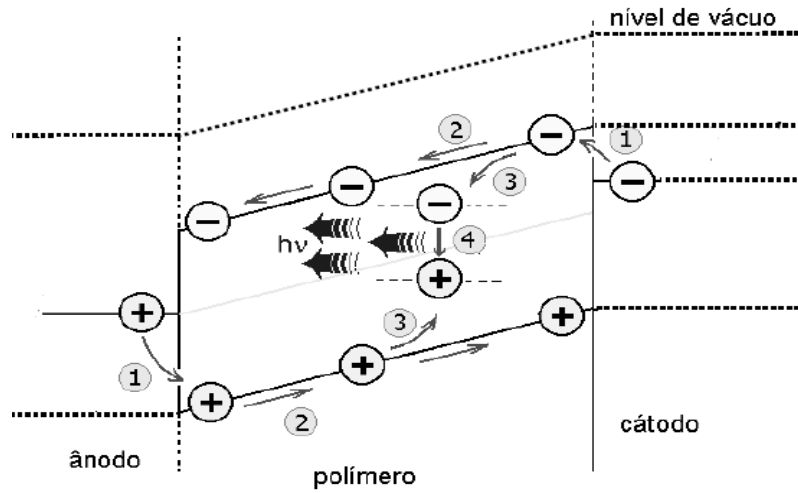


Figura 9 - Etapas para o processo de luminescência nos PLEDs. (1) injeção dos portadores, (2) transporte dos mesmos, (3) formação do éxciton e (4) emissão de luz. Fonte: Reprodução da referência (20).

3.PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nosso material de estudo é o silicato de zinco dopado com manganês, $Zn_2SiO_4:Mn$, que foi obtido comercialmente do fabricante Fluka. A partir deste, vamos produzir amostras e fazer análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e fotoluminescência.

3.1.TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1.MOAGEM

O processo de moagem foi realizado por meio de um moinho digital de jarro, SP LABOR de potência 200 W. Foram feitas quatro amostras, uma com o $Zn_2SiO_4:Mn$ comprado comercialmente, sem moer, e outras três com 8, 16 e 24 horas de moagem respectivamente.

As moagens foram realizadas em um recipiente de plástico (Nalgon) contendo o composto, álcool isopropílico (C_3H_7OH) e esferas de óxido de zircônia estabilizadas com Ítrio (3Y-ZrO₂) de diâmetro na ordem de milímetros. Após sair do moinho, as misturas foram lavadas com álcool isopropílico, com o auxílio de uma peneira.

Após a lavagem, as misturas foram despejadas em refratário de vidro e levada a uma estufa de secagem, SP LABOR à 80 °C por 8 horas.

3.2.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1.MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite caracterizar algumas propriedades dos materiais, tais como a composição química, a morfologia e determinar a estrutura atômica. Ela pode ser utilizada em polímeros, metais, cerâmicas e espécimes biológicas²².

Neste trabalho, a técnica foi utilizada com o propósito de determinar o tamanho de grão das amostras de $Zn_2SiO_4:Mn$. As imagens foram obtidas por meio de um microscópio de alta resolução Zeiss Sigma, operando em 5 kV. Para cada amostra, foi determinada a distribuição do tamanho de grão e em seguida ajustada aplicando uma função de distribuição Gaussiana. Os resultados serão discutidos na seção 4.

3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A técnica de caracterização estrutural de difração de raios X (DRX) é uma das mais importantes dentro do estudo de materiais. Ela permite obter informações da estrutura cristalina a longas distâncias, deste modo, é possível determinar os parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, uma análise quantitativa de fases cristalinas presentes e uma avaliação do grau de cristalinidade²³.

Esta técnica foi utilizada a fim de caracterizar os planos cristalográficos das amostras de silicato de zinco. O método consiste em feixes de raios X que ao incidirem sobre a amostra podem ser espalhados elasticamente, sem que haja perda de energia pelos elétrons de um átomo. A onda eletromagnética pode-se dizer que é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, isso ocorre devido o elétron mudar a sua trajetória após a colisão, porém, a fase e a energia do fóton incidente se mantêm¹².

Se os átomos da estrutura cristalina que produzem o espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, de modo em que as distâncias atômicas estejam próximos ao comprimento de onda da radiação incidente, em razão a isso, é possível notar que as fases entre os espalhamentos se tornam periódicas e os efeitos causados pela difração podem ser observados em vários ângulos. Se considerarmos dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou na mesma fase) irão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente¹².

Para melhor compreensão considere dois feixes incidentes. Cada um irá atingir um plano atômico com índices de Miller (hkl), formam um ângulo θ com os planos em que o feixe é difratado. Como estamos supondo uma reflexão especular, os feixes difratados formam um ângulo θ com o seu plano difratante, e todos saem paralelos. O processo é mostrado na Figura 10.

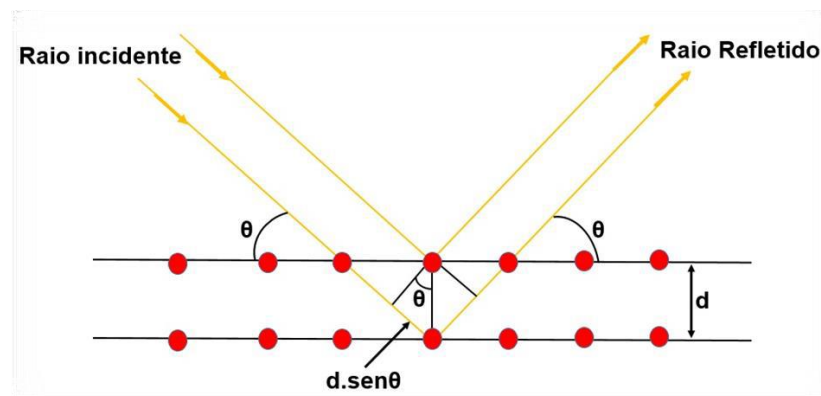


Figura 10 - Difração dos feixes de raios-X por planos atômicos. Fonte: Reprodução da referência (11).

Para que haja uma interferência construtiva é necessário que os caminhos percorridos pelos feixes de raios X sejam valores múltiplos inteiros do comprimento de onda, ou seja, $\Delta = n \cdot \lambda$, onde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, onde $\Delta = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ ²⁴.

Deste modo os conceitos aqui apresentados podem ser descritos pela lei de Bragg

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Para as medidas de difração de raios X utilizou-se o difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, radiação $K\alpha$ do cobre nas seguintes condições: 50 KV, 100 mA , 1,545 Å.

3.2.3.FOTOLUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno que compreende a emissão espontânea de luz quando um elétron retorna ao estado fundamental (estável) após ser excitado e levado à um estado energético superior (instável). A luminescência é classificada de acordo com o tipo de energia de excitação, alguns exemplos são: catodoluminescência, fotoluminescência, eletroluminescência, entre outros¹⁰.

A fotoluminescência é então a luminescência cuja excitação é estimulada por fótons. Ela é dividida em dois fenômenos distintos, a fosforescência e a fluorescência, que diferem graças as transições de energia eletrônica. A fluorescência é uma emissão de curta duração, pois não há mudança de multiplicidade de spin eletrônico,

aqui, quando o fornecimento de energia é interrompido a emissão da radiação cessa imediatamente. Já a fosforescência, como há mudança de spin eletrônico, a radiação pode continuar por alguns segundos ou mais, mesmo depois do término da excitação luminosa, por isso é considerada emissão de longa duração^{25,26}.

Neste trabalho os espectros de fotoluminescência foram medidos à temperatura ambiente com um monocromador térmico Jarrell-Ash Monospec e um fotomultiplicador Hamamatsu R446. Foi utilizado o comprimento de onda de 350,7 nm de um laser de íons de criptônio (Coherent Innova). A potência do laser foi mantida a 200 mW.

4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização.

Na Tabela 1 está descrita a nomenclatura que foi utilizada para identificação de cada amostra presentes neste trabalho.

Tabela 1 - Nomenclatura para as amostras.

| Nomenclatura | Amostra |
|--------------|---|
| 0H | Zn ₂ SiO ₄ :Mn sem processo de moagem |
| 8H | Zn ₂ SiO ₄ :Mn com 8 horas de moagem |
| 16H | Zn ₂ SiO ₄ :Mn com 16 horas de moagem |
| 24H | Zn ₂ SiO ₄ :Mn com 24 horas de moagem |

4.1.MicroscopiaEletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam a morfologia das amostras de Zn₂SiO₄:Mn analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, a fim de determinar o tamanho médio de grão de cada amostra.

Todas imagens foram importadas para o *software* Image-Pro Express²⁷ para que manualmente pudesse ser determinado o tamanho de grão, como mostrado na Figura 15.

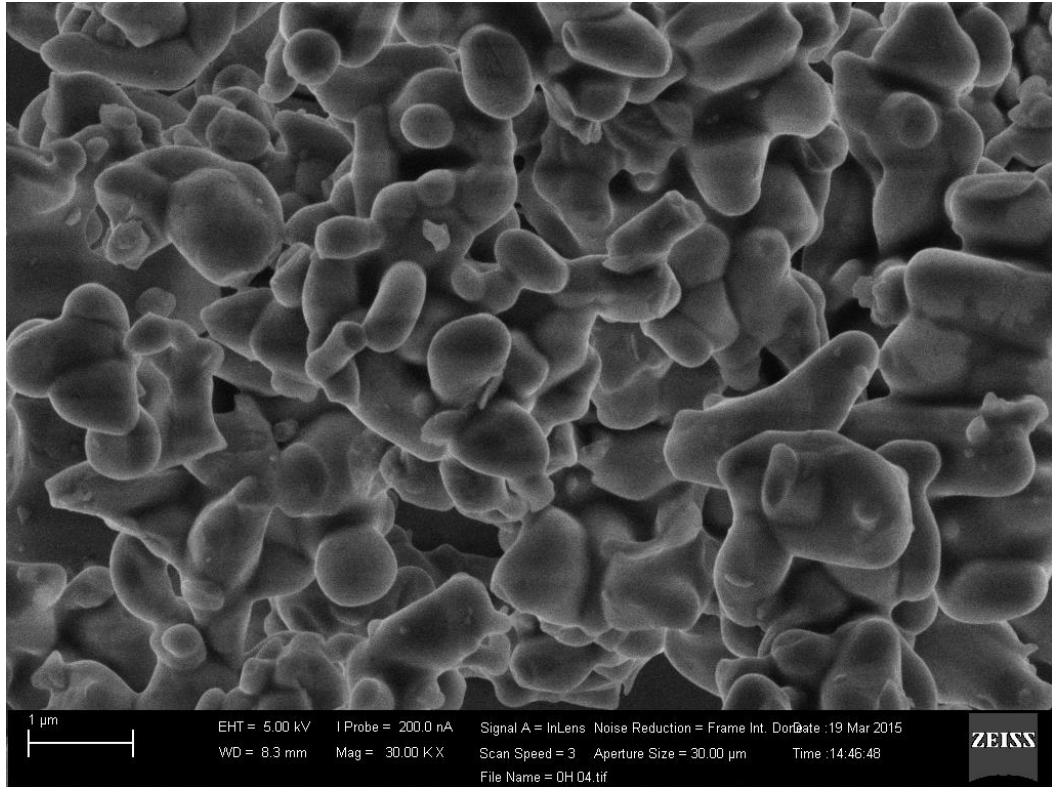


Figura 11 - Imagem de MEV da amostra 0H. *Fonte: fornecido pelo autor.*

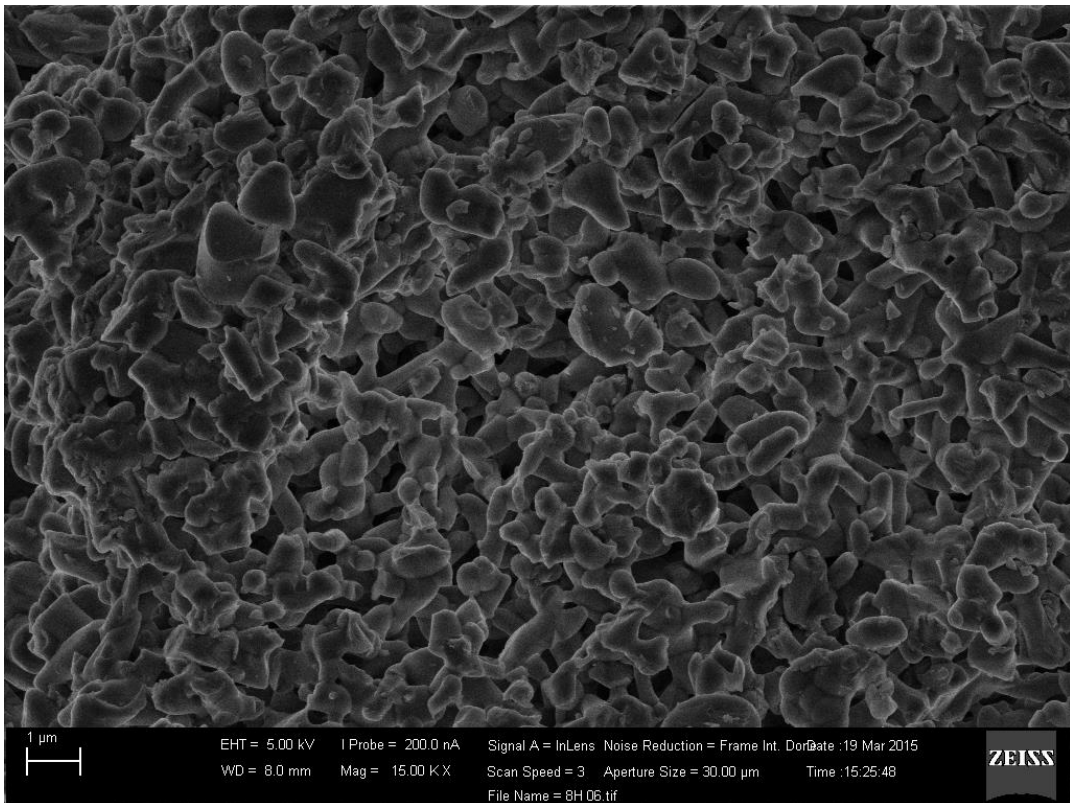


Figura 12 - Imagem de MEV da amostra 8H. *Fonte: fornecido pelo autor.*

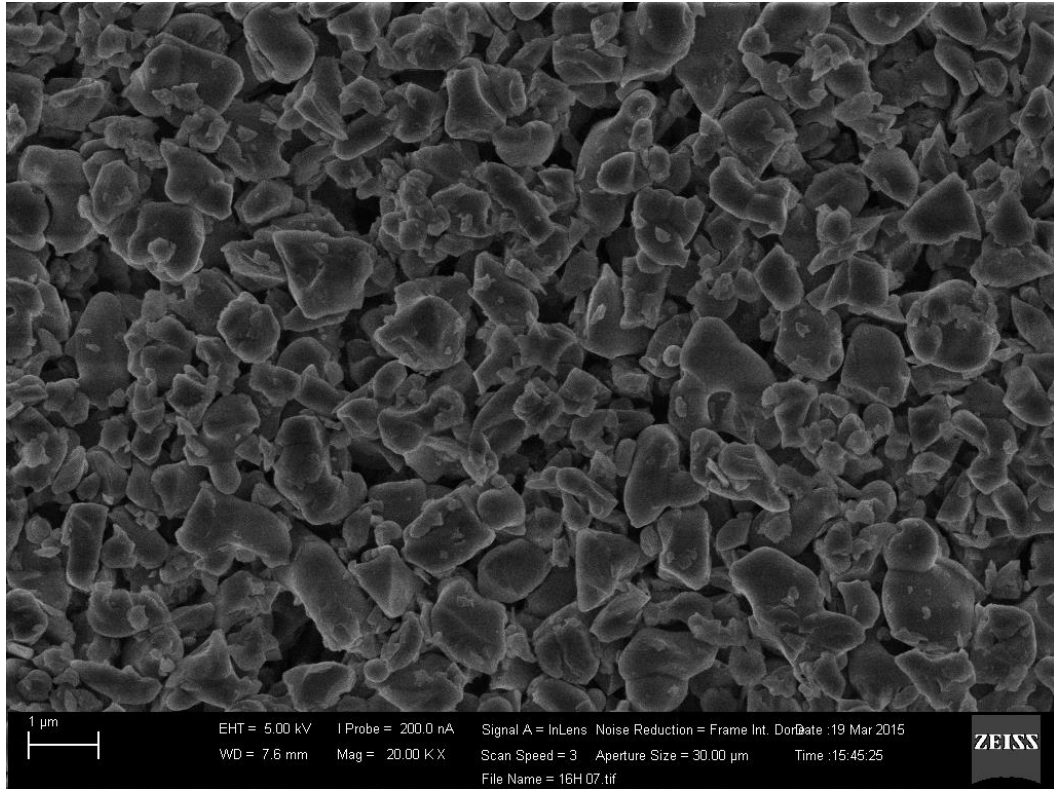


Figura 13 - Imagem de MEV da amostra 16H. *Fonte: fornecido pelo autor.*

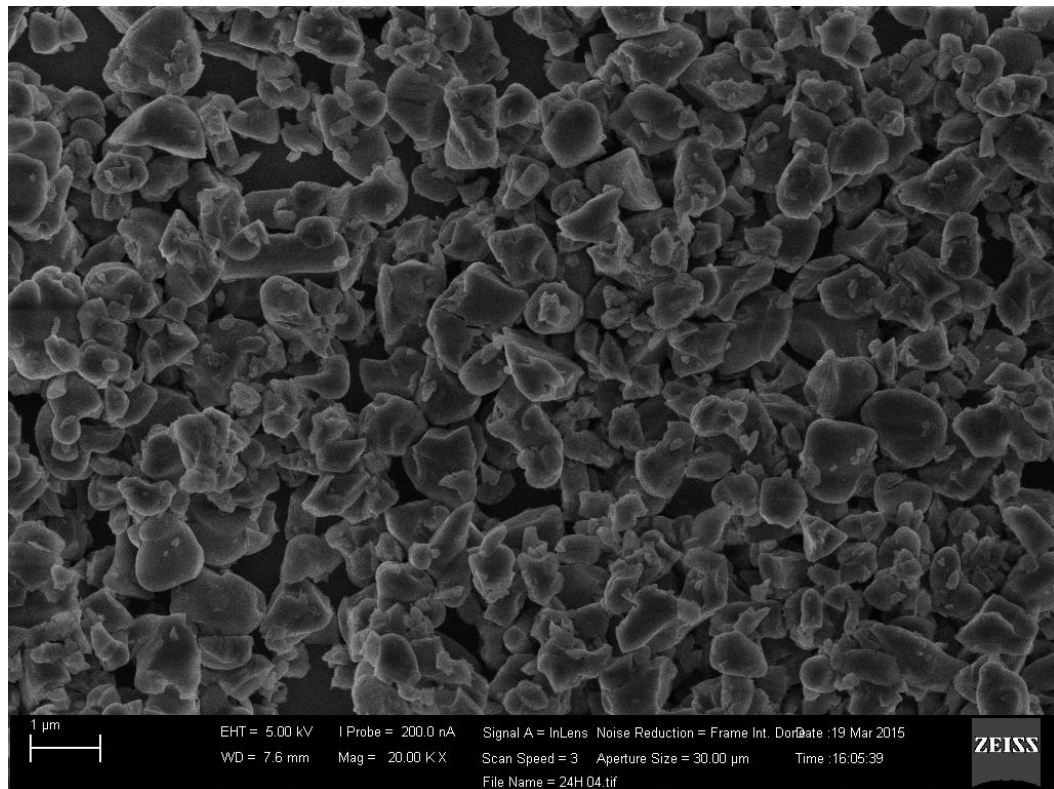


Figura 14 - Imagem de MEV da amostra 24H. *Fonte: fornecido pelo autor.*

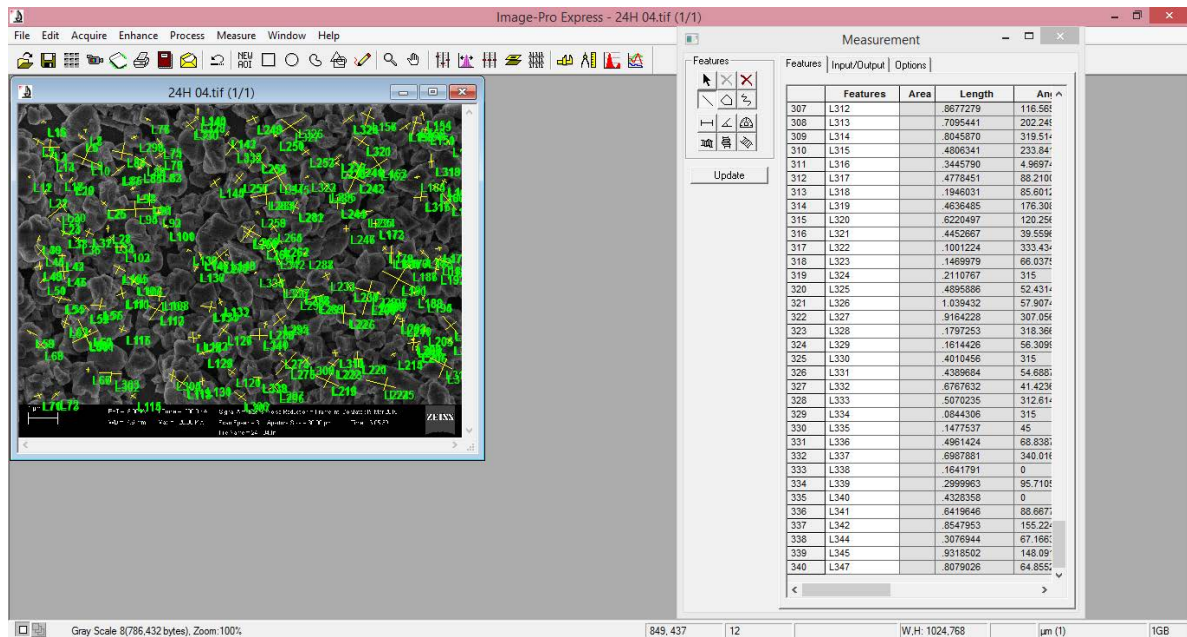


Figura 15 - Apresentação do *software* Image-Pro Express, referente a análise da amostra 24H. *Fonte: fornecida pelo autor.*

Na amostra de 0H (Figura 11) os grãos exibem um formato mais ovalado com superfícies praticamente lisa, devido ao processo de moagem esse formato foi sofrendo deformações e deixando os grãos, aparentemente, com uma morfologia fraturada e angulosa como na amostra de 24 H (Figura 15).

Com a tabela gerada pelo *software* Image-Pro Express foi possível graficar e ajustar uma gaussiana, no *software* SciDAVis²⁸, para o tamanho médio de grão de cada uma das amostras, como apresentado nas Figura 16, 17, 18 e 19.

A fim de confirmar que o método de moagem, que foi proposto como preparação das amostras neste trabalho, é efetivo como forma de diminuição no tamanho médio de grão, os valores do mesmo podem ser encontrados na Tabela 2, que foi obtida a partir do ajuste da gaussiana dos gráficos das Figura 16, 17, 18 e 19 respectivamente.

Tabela 2 - Tamanho médio de grãos obtido após o ajuste das gaussianas.

| Amostra | Tamanho médio de grãos (μm) | Erro (μm) |
|----------------|--|--|
| 0H | 0,42 | 0,03 |
| 8H | 0,40 | 0,02 |
| 16H | 0,30 | 0,01 |
| 24H | 0,24 | 0,01 |

A partir dos dados obtidos na Tabela 2, é possível determinar a porcentagem de redução do tamanho da partícula, onde a amostra de 0H é o tamanho inicial. Estes resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Redução aproximada do tamanho de grão em porcentagem.

| Amostra | Porcentagem de redução (%) |
|----------------|-----------------------------------|
| 0H | 0 |
| 8H | 5 |
| 16H | 29 |
| 24H | 43 |

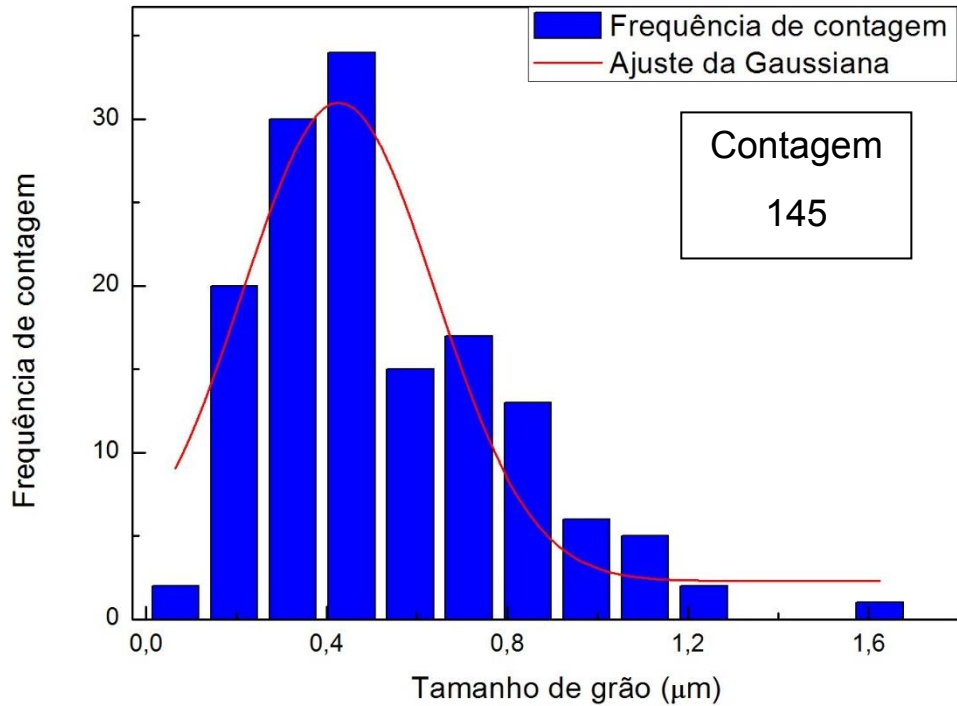


Figura 16 - Gráfico da amostra 0H obtido estatisticamente do tamanho médio de grão. *Fonte: Fornecida pelo autor.*

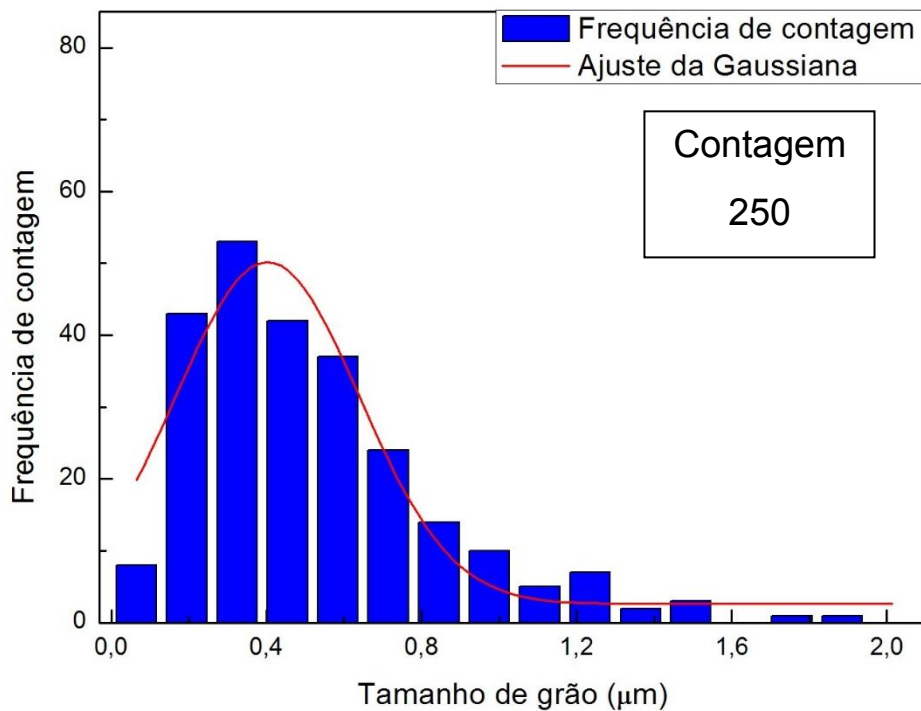


Figura 17 - Gráfico da amostra 8H obtido estatisticamente do tamanho médio de grão. *Fonte: Fornecida pelo autor.*

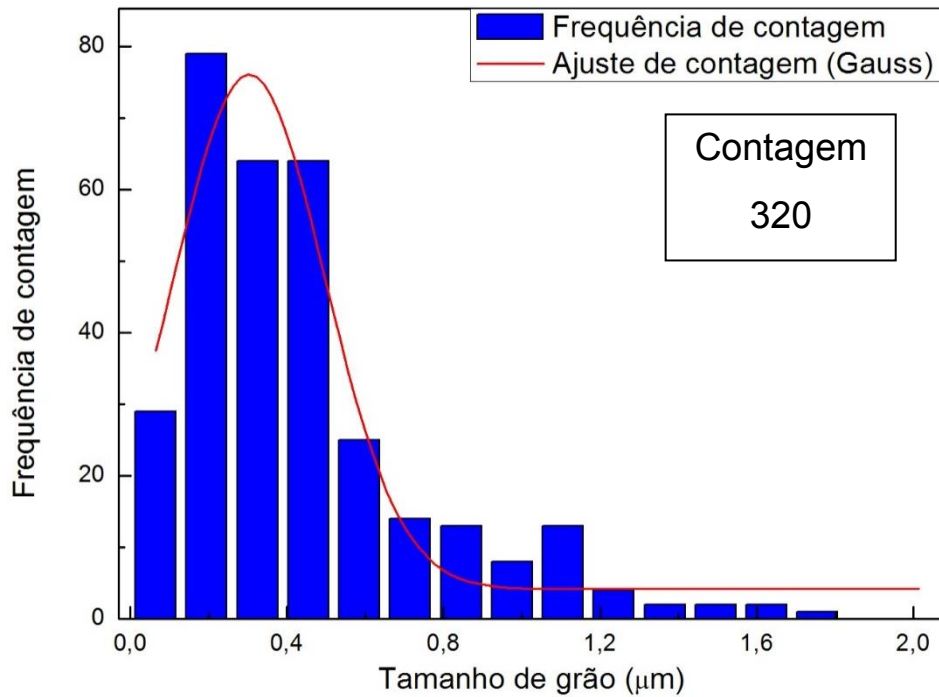


Figura 18 - Gráfico da amostra 16H obtido estatisticamente do tamanho médio de grão. *Fonte: Fornecida pelo autor.*

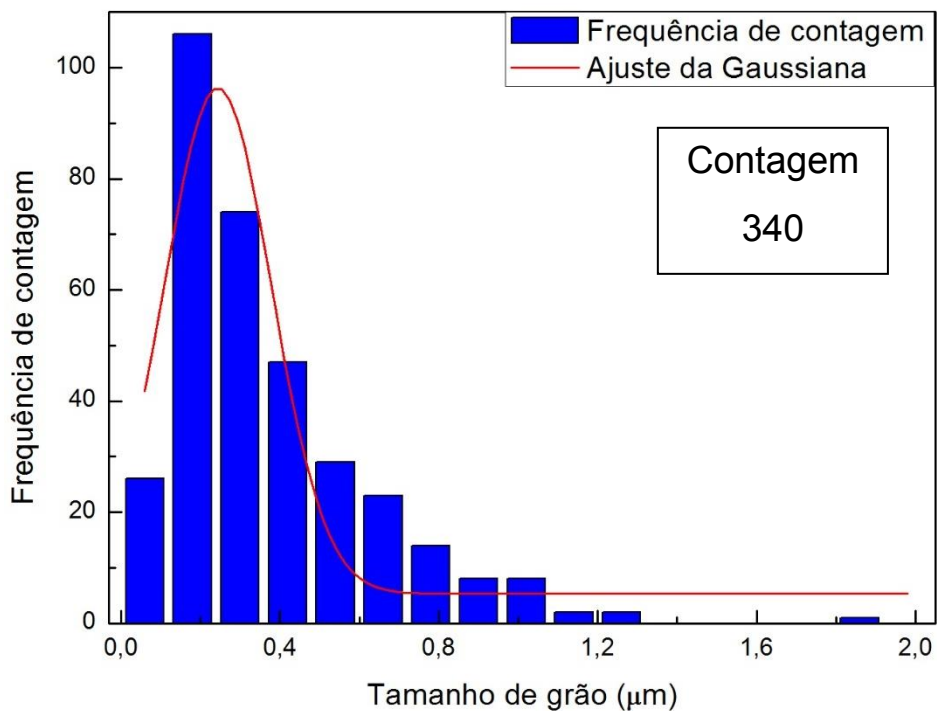


Figura 19 - Gráfico da amostra 24H obtido estatisticamente do tamanho médio de grão. *Fonte: Fornecida pelo autor.*

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A partir desta técnica foi possível verificar que o processo de moagem, de todos os tempos, não ocasionou o aparecimento de fases secundárias. Na Figura 20 é possível verificar que os tempos de moagem 8, 16 e 24 horas apresentam os mesmos picos de difração do $Zn_2SiO_4:Mn$ comprado comercialmente (0H).

Os planos cristalográficos da fase do Zn_2SiO_4 apresentados na Figura 20 segue conforme o utilizado na seguinte referência⁷.

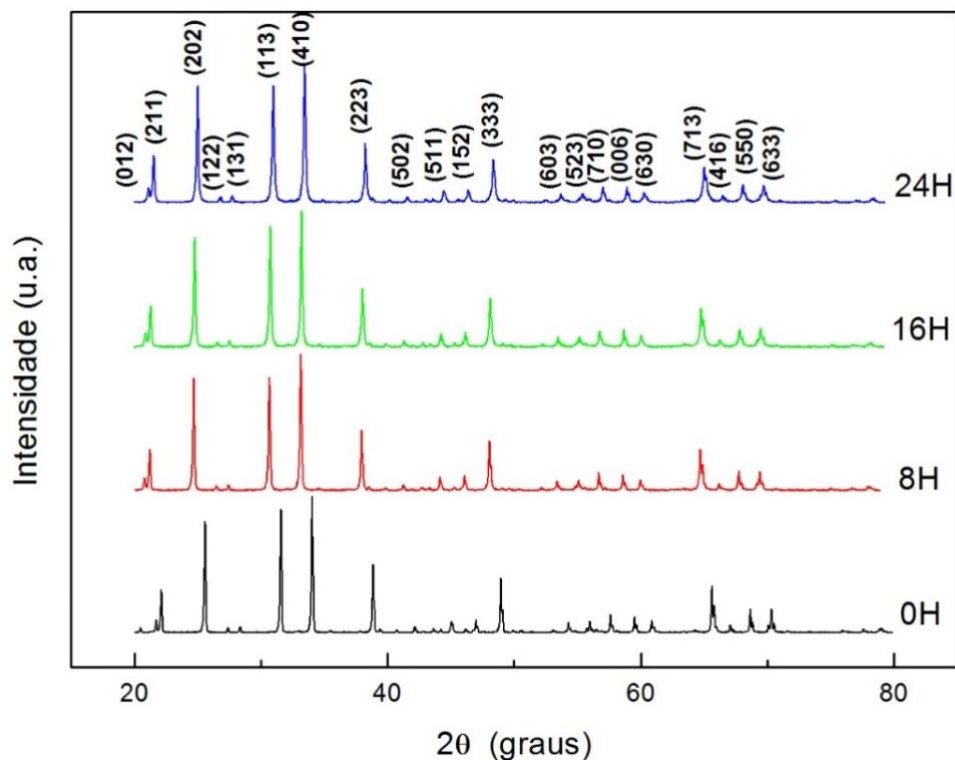


Figura 20 - Difrátogramas das amostras de $Zn_2SiO_4:Mn$. Fonte: fornecida pelo autor.

4.3. Fotoluminescência

A intensidade da luminescência reduziu em aproximadamente 50% (Figura 21) assim como o tamanho de grão (Tabela 2), deste modo, a diminuição na emissão é decorrente do processo de moagem utilizado na preparação das amostras.

Na Figura 21 podemos observar um pequeno pico em torno de 400 nm para a amostra 0H que é resultado da recombinação excitônica⁷ do Zn_2SiO_4 e também uma banda elevada entre 400 e 480 nm para as demais amostras que é decorrente de defeitos devido ao processo de moagem realizado.

A emissão centrada em torno 530 nm, na Figura 21 é correspondente à presença de Mn^{2+} na rede cristalina do Zn_2SiO_4 ⁷. Esta luminescência, que é na região do verde, se deve pela transição proibida entre o estado excitado (4T_1) e o fundamental (6A_1) do Mn^{+2} ^{20,30}.

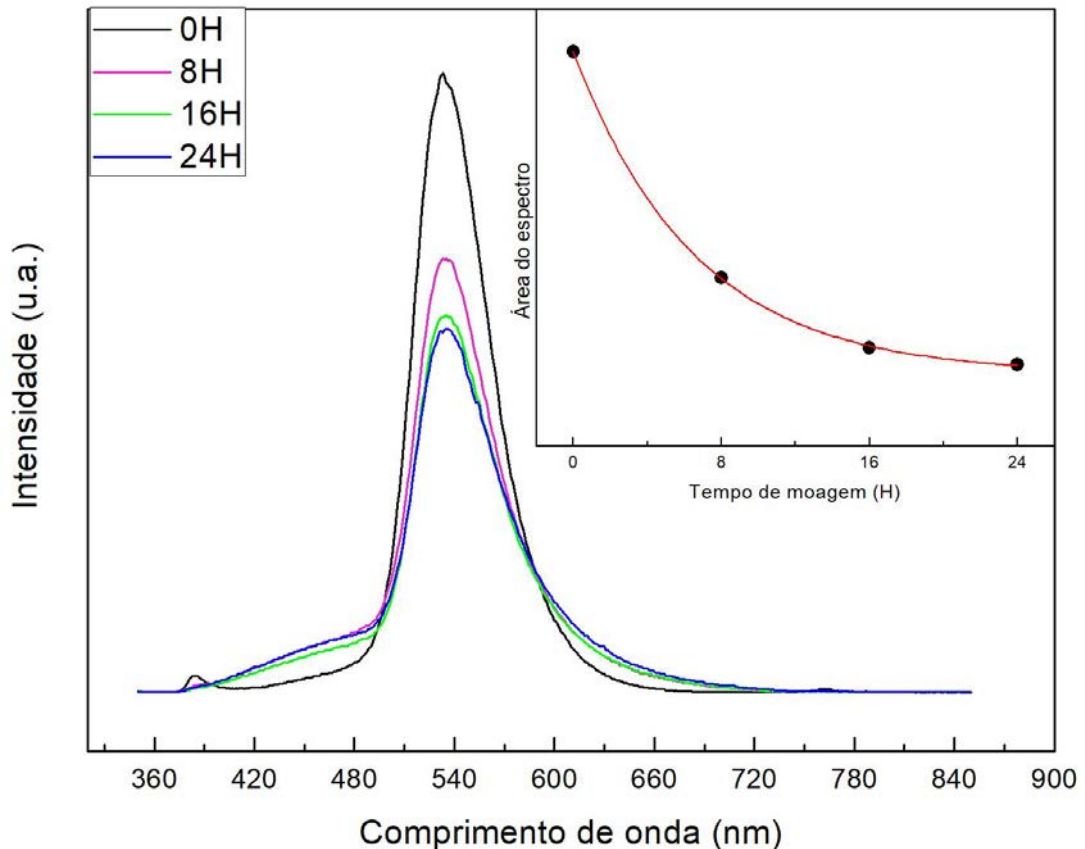


Figura 21 - Espectro de fotoluminescência das amostras de $Zn_2SiO_4:Mn$. *Fonte: Fornecida pelo autor.*

A partir do gráfico de área do espectro pelo tempo de moagem, podemos verificar que para tempos maiores do que 16 horas a intensidade da luminescência sofre saturação.

O processo de moagem provoca o aumento da superfície da partícula, causando defeitos, como a mudança da morfologia do grão para uma forma fragmentada^{8,18}. Essas mudanças na partícula são apontadas como o motivo para a diminuição na intensidade da luminescência⁸.

5. CONCLUSÃO

A finalidade deste trabalho, foi investigar o comportamento luminescente e a caracterização estrutural do material cerâmico luminescente, Silicato de Zinco dopado com Manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) a partir de diferentes tamanhos de grão, moídos pelo processo mecânico de moagem. Para tal análise, foram produzidas quatro amostras com tempos de moagem distintas, uma sem moer, utilizando apenas o $Zn_2SiO_4:Mn$ comprado comercialmente e outras três com 8, 16 e 24 horas de moagem.

Por meio deste estudo, foi possível comprovar a eficiência do método de moagem pelo moinho de jarro para reduzir o tamanho de grão das amostras. Entre as amostras 0H e 24H houve uma redução de 43% no tamanho da partícula, o que provou mudanças na estrutura do material.

A técnica de caracterização de fotoluminescência nos permitiu analisar que o tamanho de grão teve uma relação direta com a intensidade de emissão. Com a diminuição do tamanho foi observada a diminuição na intensidade da luminescência, como esperado baseado na literatura⁸. Isso se deve ao fato que o processo de moagem aumentou sua superfície de contato, modificando assim, a cristalinidade do pó e a morfologia do grão que ficou toda fragmentada e angulosa^{8,18}.

Para investigar se o material apresentou fases secundárias, foi utilizado o método de difração de raios X (DRX). Observa-se que nenhuma das amostras obteve fases secundárias decorrentes do processo de moagem.

6.REFERÊNCIAS

- ¹ SANTOS, O. de S. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2008.
- ² STEFANELO, J. C. Estudo das propriedades elétrico-óptica de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido. 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2009.
- ³ YEN, W. M.; SHIONOYA, S. (Deceased); YAMAMOTO, H. Fundamentals of Phosphors. Second Edi ed. [s.l.] CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- ⁴ BISCUOLA, M. A. Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2006.
- ⁵ CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. Materials science and engineering: an introduction. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007. v. 94
- ⁶ DE OLIVEIRA, H. F. N.; TRINCA, R. B.; GUSHIKEM, Y. Síntese e estudo de ortossilicatos de zinco luminescentes com aplicação da técnica sol-gel. Química Nova, v. 32, n. 5, p. 1346–1349, 2009.
- ⁷ THIYAGARAJAN, P.; KOTTAISAMY, M.; RAMACHANDRA RAO, M. S. Improved Luminescence of Zn₂SiO₄:Mn Green Phosphor Prepared by Gel Combustion Synthesis of ZnO:Mn–SiO₂. Journal of The Electrochemical Society, v. 154, n. 4, p. H297–H303, 2007.
- ⁸ WANG, W.-N.; WIDIYASTUTI, W.; OGI, T.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite / Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicron Phosphors. Chemistry Mater, v. 19, n. 7, p. 1723–1730, 2007.
- ⁹ ALVES, F. J. L. Cerâmicos: Materiais em que vale a pena pensar. In: 7as Jornadas de Fractura da SPM. Covilhã: Univ. da Beira Interior, 2000. p. 204–218.
- ¹⁰ CURCIO, A. L. Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base ZnS. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2016.
- ¹¹ LIMA, N. A. Caracterização estrutural e magnética do ZnO do sistema ZnO:Mn. 2016. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

- ¹² OLIVEIRA, R. C. de. Síntese e caracterização de materiais luminescentes nanoestruturados de composição ZnO em função do método de síntese e da incorporação de Mg. 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2017.
- ¹³ PIRES, A. M. Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês. 1995. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- ¹⁴ CHO, T. H.; CHANG, H. J. Preparation and characterizations of Zn₂SiO₄:Mn green phosphors. *Ceramics International*, v. 29, n. 6, p. 611–618, 2003.
- ¹⁵ OMRI, K.; EL GHOUL, J.; ALYAMANI, A.; BARTHOUC, C.; EL MIR, L. Luminescence properties of green emission of SiO₂/Zn₂SiO₄:Mn nanocomposite prepared by sol-gel method. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 53, p. 48–54, 2013.
- ¹⁶ TAGHAVINIA, N.; LERONDEL, G.; MAKINO, H.; YAO, T. Blue- and red-emitting phosphor nanoparticles embedded in a porous matrix. *Thin Solid Films*, v. 503, n. 1–2, p. 190–195, 2006.
- ¹⁷ RIVERA-ENRÍQUEZ, C. E.; FERNÁNDEZ-OSORIO, A.; CHÁVEZ-FERNÁNDEZ, J. Luminescence properties of α - and β -Zn₂SiO₄:Mn nanoparticles prepared by a co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 688, p. 775–782, 2016.
- ¹⁸ ROJAS-HERNANDEZ, R. E.; RUBIO-MARCOS, F.; ENRÍQUEZ, E.; DE LA RUBIA, M. a.; FERNANDEZ, J. F. A low-energy milling approach to reduce particle size maintains the luminescence of strontium aluminates. *Royal Society of Chemistry*, v. 5, n. 53, p. 42559–42567, 2015.
- ¹⁹ DE OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quimica Nova*, v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.
- ²⁰ BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. 2002. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- ²¹ HÜMMELGEN, I. a.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. De. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.

- ²² DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- ²³ MESQUITA, A. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R = La, Ba). 2011. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ²⁴ MAIA, A. D. O. G. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- ²⁵ MATOS, K. R. M. de. Filmes Sensíveis a Pressão pela Técnica de fotoluminescência. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- ²⁶ KWORK, H. L. Electronic Materials. Boston: PWS Publishing Company, 1997.
- ²⁷ MEDIA CYBERNETICS. Image-Pro Express - The Proven Soluyion, 1999.
- ²⁸ SCIENTIFIC DATA ANALYSIS AND VISUALIZATION. SciDAVis, Sourceforge, 2017. Disponível em: <<http://scidavis.sourceforge.net/about.html>>.
- ²⁹ SIVAKUMAR, V.; LAKSHMANAN, A.; KALPANA, S.; RANI, R. S.; SATHEESH KUMAR, R.; JOSE, M. T. Low-temperature synthesis of $Zn_2SiO_4:Mn$ green photoluminescence phosphor. Journal of Luminescence, v. 132, n. 8, p. 1917–1920, 2012.
- ³⁰ XU, G. Q.; XU, H. T.; ZHENG, Z. X.; WU, Y. C. Preparation and characterization of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors with hydrothermal methods. Journal of Luminescence, v. 130, n. 10, p. 1717–1720, 2010.