

unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

HENRIQUE REATTO PORCEL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILICATO DE ZINCO
DOPADO COM MANGANÊS.**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO - SP**

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

HENRIQUE REATTO PORCEL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILICATO DE ZINCO DOPADO COM
MANGANÊS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP
2019

P833s Porcel, Henrique Reatto
Síntese e caracterização de silicato de zinco dopado
com manganês / Henrique Reatto Porcel. -- Rio Claro,
2019
50 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio
Claro
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física aplicada. 2. Silicato de zinco. 3.
Nanopartículas. 4. Difração de raios X. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

HENRIQUE REATTO PORCEL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SILICATO DE ZINCO DOPADO COM
MANGANÊS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (Orientador)

Prof. Dr. Carlos Augusto Escanhoela Júnior

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Resultado: **APROVADO**

Rio Claro/SP, 19 de agosto de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita, um exemplo a ser seguido, além de um grande professor, orientador e amigo, me motivou a continuar determinado na busca pelo conhecimento. Sou muito grato pela compreensão e supervisão durante toda esta jornada.

À professora colaboradora Dra. Maria Inês Basso do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

Ao técnico de laboratório Manoel Ricardo Roncon também do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

Aos Professores Dr. Fábio Simões e Dr. Giovanni Gozzi e o técnico Leandro Xavier, todos do departamento de Física da UNESP de Rio Claro.

Agradeço à minha família, que sempre me deram o apoio necessário para conquistar todos os meus objetivos.

A grande companheira e amiga Laura H. Pozzo pelo suporte e pelos anos compartilhados com amor, respeito e gratidão.

Aos queridos amigos que fiz durante todo o tempo de graduação e pós, os quais compartilharam desafios e alegrias ao longo deste período, permitindo um crescimento pessoal e intelectual único.

Todos esses que me deram suporte e base para concluir meus trabalhos, proporcionaram excelentes momentos e representam para mim, uma segunda família.

As instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) na cidade de Campinas-SP.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os materiais nanoestruturados vêm sendo extensivamente estudados, não somente pelas novas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos aspectos físicos e químicos. Em relação a materiais semicondutores, estudos da estrutura em escala nanométrica tem recebido considerável interesse em razão do efeito de tamanho que exibem. Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos e são objeto de intensa pesquisa, apresentando uma grande diversidade de aplicações quando na forma nanoestruturada. Dentre esses materiais, o silicato de zinco (Zn_2SiO_4) puro ou dopado tem recebido atenção em razão de notáveis propriedades fundamentais, versatilidade e potencial para diversas aplicações tecnológicas. Nesse contexto, essa dissertação teve como objetivo realizar a síntese e a caracterização de Zn_2SiO_4 puro e dopado com átomos de manganês e sua correlação com propriedades fotoluminescentes. Neste trabalho, foi utilizado o método químico de preparação conhecido por co-precipitação. Deste modo, a caracterização morfológica foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV), a qual demonstra um aglomerado de grãos, tornando a determinação do tamanho do mesmo difícil. As propriedades estruturais das nanopartículas, bem como suas propriedades físicas e químicas, foram determinadas através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e fotoluminescência, com a qual é possível observar a formação de partículas nanométricas e os picos de excitação e emissão. A estrutura local dos materiais semicondutores foi avaliada através de técnicas absorção de raios X (XANES) as quais foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram analisadas a borda K do Mn.

Palavras Chave: Nanopartículas, silicato, silicato de zinco, Zn_2SiO_4 , propriedades morfológicas, estruturais e luminescentes.

ABSTRACT

Nanostructured materials have been extensively studied, not only for new properties and their possible technological applications, but also for a better understanding of the physical and chemical aspects. With regard to semiconductor materials, nanoscale structure studies have received considerable interest because of the size effect they exhibit. Nanocrystalline semiconductors have intermediate electronic properties between those of molecular structure and macrocrystalline solids and are the subject of intense research, presenting a great diversity of applications when in nanostructured form. Among these materials, pure or doped zinc silicate (Zn_2SiO_4) has received attention because of its remarkable fundamental properties, versatility and potential for various technological applications. In this context, this dissertation aimed to synthesize and characterize pure and doped Zn_2SiO_4 with manganese atoms and its correlation with photoluminescent properties. In this work, the chemical preparation method known as co-precipitation was used. Thus, the morphological characterization was performed by the high resolution scanning electron microscopy (FEG-SEM) technique, which demonstrates a grain cluster, making the size determination difficult. The structural properties of nanoparticles, as well as their physical and chemical properties, were determined by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and photoluminescence techniques, with which it is possible to observe the formation of nanometric particles and the excitation and emission peaks. The local structure of the semiconductor materials was evaluated by X-ray absorption techniques (XANES) which were performed at the Synchrotron National Light Laboratory (LNLS), where the Mn K edge was analyzed.

Keywords: Nanoparticles, silicate, zinc silicate, Zn_2SiO_4 , morphological, structural and luminescent properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 NANOMATERIAIS	4
2.2 SILICATO DE ZINCO DOPADO COM MANGANÊS	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS	9
3.1 MÉTODO DA CO-PRECIPITAÇÃO: Método da co-precipitação na preparação do $Zn_2SiO_4:Mn$	9
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	10
3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	11
3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	12
3.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	14
3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN	15
3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	15
3.8 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	18
4.2 ANÁLISES: TERMOGRAVIMÉTRICA E TÉRMICA DIFERENCIAL	22
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	24
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	26
4.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	29
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	32
5. CONCLUSÃO	35
6. TRABALHOS FUTUROS	36
7. REFERÊNCIAS	37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Escala comparativa entre o mundo nano e o macro. Comparação entre o tamanho do menor átomo, o H, ao tamanho do nosso planeta, a Terra.	5
Figura 2: Ilustração da célula unitária de $Zn_2SiO_4:Mn$. Cada cor representa um dos elementos da estrutura. Roxo: átomos de manganês (Mn) ou zinco (Zn); Vermelho: átomos de oxigênio (O); Branco: átomos de silício (Si).	6
Figura 3: Diagrama de bandas de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$	7
Figura 4: Dados da literatura sobre Espectroscopia Raman para o material dopado nas a) fase alfa e b) fase beta. Retirado e adaptado de [25]	8
Figura 5: Esquema sobre a Difração de Raios X e determinação da Lei de Bragg.	11
Figura 6: Espectro de absorção de raios-X da borda K de determinado material e sua representação das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro, a pré-borda e as regiões de XANES e EXAFS.	13
Figura 7: Esquema detalhado de um equipamento de termogravimetria.	16
Figura 8: Curva típica de uma análise térmica diferencial (DTA).	17
Figura 9: Difratoograma do Zn_2SiO_4 puro. Amostras aquecidas a 750, 800, 850, 900 e 950 °C por 2 horas. Fornecido pelo autor.	18
Figura 10: Difratoograma das amostras de Zn_2SiO_4 puro por 2 horas e 6 horas respectivamente. a) Relativo a temperatura de calcinação de 950 °C, b) relativo a temperatura de calcinação de 850°C. Fornecido pelo autor.	19 e 20
Figura 11: Difratoograma de raios X. a) São as amostras ZMn750_1,5, ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0 e b) ZMn950_1,5, ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0. Fornecido pelo autor.	21
Figura 12: Análise TG (cor azul) e DTA (cor vermelha). Fornecido pelo autor.	23
Figura 13: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). a), b) e c) representam o mesmo composto, ZMn950_3,0, porém em diferentes regiões analisadas. Fornecido pelo autor.	25 e 26
Figura 14: Comparações de espectros Raman das diversas amostras sem dopagem. Cada linha é referente a uma determinada temperatura. a) Zn800, b) Zn850, c) Zn900, d) Zn950. Fornecido pelo autor.	27
Figura 15: Comparações de espectroscopia Raman das diversas amostras com dopagem de Manganês. Cada linha é referente a uma determinada temperatura e sua referente dopagem. a) ZMn750_6,0; b) ZMn950_6,0. Fornecido pelo autor.	28

Figura 16: Espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 750°C. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os compostos ZMn750_1,5 ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.	30
Figura 17: Espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 950°C. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os compostos ZMn950_1,5 ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.	31
Figura 18: Comparação entre os espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 950 °C. Nota-se uma certa diminuição na intensidade do pico principal em azul. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os os compostos ZMn950_1,5 ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.	32
Figura 19: Espectro XANES da borda K do manganês para as amostras de ZMn750_1,5, ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0. Espectros de MnO (2+), Mn2O3 (3+), MnO2 (4+), também são mostrados. Fornecido pelo autor.	33

TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese dos materiais.	9
Tabela 2: Análise TG e DTA. Eventos térmicos de perda de massa para o Zn ₂ SiO ₄ dopado em 6,0% de manganês.	24
Tabela 3: Análise de Espectroscopia Raman. A primeira coluna é referente as temperaturas de calcinação. A segunda e terceira coluna são referentes aos dados obtidos e as últimas colunas, os valores do deslocamento Raman teóricos. Fonte: Fornecido pelo autor e [25].	28

1. INTRODUÇÃO

A optoeletrônica tem se tornado grande importância nas diversas aplicações tecnológicas de nosso cotidiano. Onde quer que a luz seja utilizada para transmitir informações, dispositivos semicondutores em escala nanométrica são necessários para a transferência de corrente elétrica. [1] Exemplos destes dispositivos incluem diodos luminescentes em rádios e outras aplicações, fotodetetores em portas de elevador e câmeras digitais e lasers de diodo que transmitem chamadas de telefones por meio de fibras ópticas [1]. Tais dispositivos optoeletrônicos fazem uso de sofisticadas interações entre elétrons e luz.

Dispositivos optoeletrônicos trazem juntas propriedades ópticas e eletrônicas no mesmo dispositivo ou no mesmo material [1]. Este material deve permitir a manipulação da luz, a manipulação da corrente elétrica e a interação entre ambas. Metais são excelentes condutores elétricos, mas não permitem a passagem da luz em seu interior. Vidros e materiais dielétricos relacionados podem guiar ondas de luz, como em fibras ópticas, mas essencialmente são isolantes elétricos. Semicondutores se situam entre esses dois tipos de materiais, sendo que alguns materiais semicondutores permitem tanto a passagem da corrente elétrica como de luz [1]. Mais do que isso, alguns desses materiais podem ser projetados para a emissão de luz a partir da corrente elétrica e vice-versa [1].

Os materiais luminescentes, a base de luminóforos, possuem grande aplicabilidade em mostradores ou em painéis eletroluminescentes [2]. Alguns tipos de novos luminóforos vêm sendo desenvolvidos para aplicações nas tecnologias dos FEDs (display de emissão de campo), em luz de fundo de LCDs (display de cristal líquido) e PDP (painéis de exibição de plasma) [2]. Uma maneira eficaz de construção de dispositivos eletroluminescentes é na forma de compósitos em que materiais inorgânicos luminescentes são incorporados em matriz polimérica [2, 3].

O limite tecnológico dos atuais micro-dispositivos tem estimulado uma ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude e os nanomateriais são considerados uma das opções para atingir esse objetivo [4]. Assim, a escala nanométrica de estruturas de materiais semicondutores está no cerne dos modernos dispositivos optoeletrônicos [1].

É bem estabelecido que a obtenção de um determinado material na forma de nanopartículas provoca uma mudança significativa em suas propriedades estruturais, físicas e químicas [5]. Dos fatores mais significativos que causam estas modificações podemos citar o

aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume, que ocorre à medida que as dimensões das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior (volume) [5]. Este fato afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com outras partículas ou com outros materiais. Os materiais catalisadores são um bom exemplo onde a razão entre a área superficial e o volume da amostra é considerado um fator crítico em seu desempenho. Recentemente, tem sido mostrado também que a obtenção de nanomateriais apresentando formas anisotrópicas leva a modificação de suas propriedades físicas e químicas [4].

Quando o tamanho das partículas diminui e fica abaixo de um valor crítico, as leis da física quântica devem substituir as leis da física clássica. Por exemplo, materiais que normalmente são bons condutores de eletricidade, quando na escala nanométrica, podem se tornar isolantes, ou vice-versa. O óxido de titânio e o óxido de zinco que são largamente utilizados como painéis solares tornam-se transparentes na escala nanométrica [6], uma propriedade muito interessante e desejável na fabricação, por exemplo, de dispositivos em optoeletrônica.

Entre os principais objetivos a serem alcançados no estudo de materiais nanoestruturados na forma de nanopartículas estão a compreensão e o domínio dos diferentes métodos de síntese em sua forma isolada, os efeitos sobre estas partículas quando de sua agregação e o desenvolvimento de uma nova classe de materiais de mais alta performance quando comparados aos materiais convencionais. Um objetivo adicional a ser perseguido é a determinação de quais são os métodos ou técnicas mais adequadas para se caracterizar partículas que apresentam essa dimensão.

Um exemplo de material luminescente que nos últimos anos vem recebendo grande dedicação em estudos é o silicato de zinco (Zn_2SiO_4), devido não apenas por possuir excelentes propriedades luminescentes nas regiões espectrais do azul, verde e vermelho, mas também alta estabilidade química. [7] O Zn_2SiO_4 é polimórfico e pode existir nas fases α e β e em outras. A fase β é metaestável e se transforma em na fase α em altas temperaturas. O material, na fase α , quando dopado com manganês, apresenta uma estrutura quimicamente estável e exibe luminescência na cor verde e recebe o nome de willemite, enquanto que a fase β da mesma, é uma estrutura metaestável e luminesce na cor amarela. [7] A willemite é um material hospedeiro, ou *host*, particularmente conhecido para aplicações no campo dos

materiais luminescentes e desenvolvimento de dispositivos emissores de luz. Quando dopado com os elementos químicos como Eu^{3+} , Ce^{3+} e Mn^{2+} , as cores vermelha, azul e verde são obtidas. A dopagem com Mn^{2+} é particularmente interessante devido à sua alta eficiência de luminescência e alta fotoestabilidade (especialmente sob excitação UV). [7] Diversos métodos são utilizados para a síntese do silicato, tais como o método sol-gel, método do precursor polimérico, métodos de pirólise por spray e método hidrotermal. [8, 9]

Em relação aos materiais semicondutores, estudos da estrutura em escala nanométrica tem recebido considerável interesse em razão do efeito de tamanho quântico que exibem [10]. Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos e são objeto de intensa pesquisa [10-13]. Ademais, partículas nanométricas de materiais semicondutores exibem novas propriedades em razão do grande número de átomos de superfície e do confinamento tridimensional de elétrons [10]. Modificando o tamanho de partícula altera-se o grau do confinamento dos elétrons e afeta a estrutura eletrônica do sólido, em particular a estrutura de banda, que se torna ajustável com o tamanho de partícula [10]. Nanopartículas de materiais semicondutores tem apresentado potenciais aplicações tecnológicas, tais como diodos luminescentes [14], fotocatalisadores [15] e células eletroquímicas [16].

Neste contexto, com o objetivo de realizar a síntese e a caracterização das nanopartículas dos sistemas Zn_2SiO_4 puro e dopados com manganês ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$), o método de síntese utilizado foi o método químico de co-precipitação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência, análises térmicas diferencial e termogravimétrica (DTA e TG) e, para a investigação da estrutura local, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e utilizou-se a espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES (X-ray absorption near edge structure), cujas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram preparadas amostras de materiais nanoestruturados de sistemas $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, com $x = 0$ (Zn_2SiO_4), $x = 0,015$ ($(\text{Zn}_{0,985}\text{Mn}_{0,015})_2\text{SiO}_4$), $x = 0,030$ ($(\text{Zn}_{0,97}\text{Mn}_{0,03})_2\text{SiO}_4$), $x = 0,060$ ($(\text{Zn}_{0,94}\text{Mn}_{0,06})_2\text{SiO}_4$). As caracterizações estrutural, morfológica e óptica tiveram o objetivo de obter um melhor entendimento sobre a influência das diferentes concentrações de dopantes e sua correlação com as temperaturas de tratamento térmico em relação ao tamanho dos grãos e as diferentes fases. Este trabalho possibilitou a preparação e caracterização do Zn_2SiO_4 com a síntese dos compostos puro ou dopados em escala nanométrica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, inicialmente serão apresentadas as principais características de materiais em nanoescala, sobre o $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, e algumas de suas principais propriedades.

2.1 Nanomateriais

Com o avanço da tecnologia, conhecimentos que antes eram inexistentes surgem rapidamente e nos dias atuais os materiais em escala nanométrica aparecem em grande parte dos esforços científicos das últimas décadas. Esses materiais representam um fator de escala na ordem de 10^{-9} m, ou seja, 1 bilhão de vezes menor que o 1 metro e como é um termo associado a comprimento, recebe o nome de nanômetro (nm). Materiais com ordem de grandeza de 1 nm até 100 nm são os chamados nanomateriais [17]. É notável que além de estudar os materiais nanoparticulados e compreender suas propriedades, é necessário também ter-se conhecimento de como se desenvolver materiais nessa escala e com isso, conhecimentos sobre sua morfologia e futuras aplicações também são amplamente estudado.

Em sistemas físicos, químicos e biológicos, a nanotecnologia representou uma nova vertente para o desenvolvimento nessas áreas. As diversas novas possibilidades geradas pelos nanomateriais estão ligadas as propriedades magnéticas, fotoluminescentes, eletroluminescentes, elétricas, eletrônicas, entre outras. Para o estudo nessa nova escala foi necessário desenvolver uma instrumentação apropriada e metodologia que investigassem as propriedades da matéria com uma resolução em nível atômico. [18]

Em termos tecnológicos, a preparação de nanomateriais consiste na manipulação da matéria à escala atômica e molecular de forma a desenvolver novos materiais e processos de fabricação. Para a sua obtenção existem diversas técnicas com diferentes resultados, podendo ser mais rápidas, ou com melhor controle do tamanho do grão ou mais econômicas [17]. Existem também os processos de síntese por meio de dispersão de partículas, os quais podemos citar decomposição-precipitação, métodos sol-gel, método dos precursores poliméricos, hidrotermais e solvotermais e o que foi utilizado nesse trabalho, o método da co-precipitação.

Para ilustrar um pouco esse assunto, a Figura 1 mostra algumas diferenças que vão desde o planeta Terra (macroscópico) até a escala de Angstroms, a qual é ainda menor que a nanométrica.

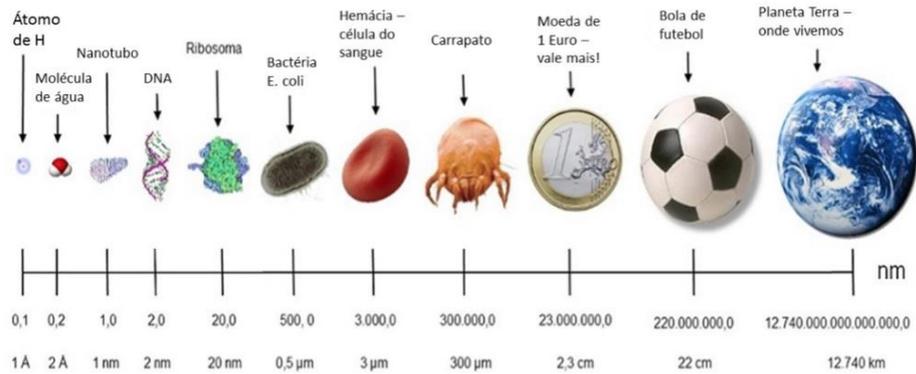


Figura 1: Escala comparativa entre o mundo nano e o macro. Comparação entre o tamanho do menor átomo, o H, ao tamanho do nosso planeta, a Terra. Retirado e adaptado de [19].

Devido às suas pequenas dimensões, quando comparadas aos correspondentes sólidos maciços, as nanopartículas apresentam uma elevada razão superfície/volume e, conseqüentemente, uma proporção muito maior de átomos subcoordenados, podendo gerar assim, uma alteração significativa de suas propriedades físicas e químicas. Esses efeitos de alteração nas propriedades têm origem na mecânica quântica, devido ao chamado efeito de confinamento quântico, outros estão relacionados a fenômenos de superfície, já que a proporção de átomos localizados na superfície de uma partícula aumenta com a diminuição de seu tamanho [20].

Tem-se que alguns nanomateriais, devido a redução do tamanho de suas partículas de sua composição a ponto de ficar abaixo de um valor crítico, as leis da física clássica já não conseguem descrever os efeitos que ocorrem, sendo assim, necessárias as leis da física quântica para um melhor entendimento. Um exemplo dessa mudança são materiais que em condições normais se comportam como condutores elétricos passam a se comportar como isolantes na nanoescala, por exemplo o ouro [18]. Como outros exemplos de mudança de características, pode-se citar um material não magnético que na nanoescala torna-se magnético, como a prata e o cobre [18].

Como a dopagem de materiais semicondutores influencia no “tamanho” da banda proibida, ou energia de *gap*, esses materiais em específico, quando estudados em escala nanométrica geralmente apresentam alguma mudança significativa em suas propriedades [20].

Como já citado, sabe-se que na escala nanométrica, os materiais semicondutores apresentam variação de sua condutividade elétrica e conseqüentemente de sua resistividade. Essa variação ocorre através estímulos externos, como exemplo, pode-se citar um campo magnético aplicado ou alterações de temperatura. O que ocorre nestes materiais, é que as

ligações entre os átomos são do tipo covalente e relativamente fracas, assim, os elétrons presentes na camada de valência não possuem uma ligação forte entre os átomos, o que permite que os mesmos sejam removidos facilmente através desses estímulos energéticos citados. [20]

2.2 Silicato de Zinco dopado com Manganês

O silicato de zinco dopado com manganês ($Zn_2SiO_4:Mn$) tem sido usado desde 1930. Esse material é um emissor de luz no verde muito usado em painéis de plasma (Plasma Display Panel) (PDP), tubos de raios catódicos (CRT) e lâmpadas fluorescentes. Sua banda de emissão está centralizada em 520 nm, apresentando alta eficiência e persistência relativamente longa. [7, 21]

O $Zn_2SiO_4:Mn$ na fase willemita apresenta uma rede cristalina de estrutura trigonal. De acordo com a literatura, seus parâmetros de rede podem apresentar os valores de $a = 13,962 \text{ \AA}$, $b = 13,962 \text{ \AA}$ e $c = 9,329 \text{ \AA}$, pertencente ao grupo espacial R-3H [22]. As reflexões para a fase $\beta-Zn_2SiO_4$ foram indexadas no sistema ortorrômbico (o grupo espacial indeterminado), com parâmetros celulares $a = 8,4 \text{ \AA}$, $b = 5,1 \text{ \AA}$ e $c = 32,2 \text{ \AA}$. A Figura 2 ilustra a estrutura do $Zn_2SiO_4:Mn$ na fase alfa.

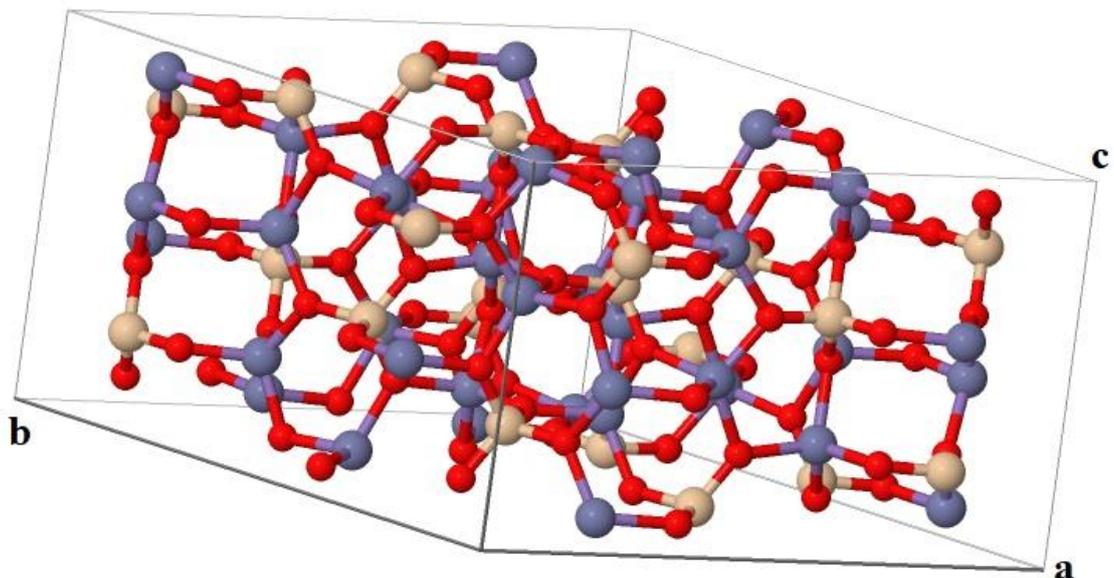


Figura 2: Ilustração da célula unitária de $Zn_2SiO_4:Mn$ na fase alfa. Cada cor representa um dos elementos da estrutura. Roxo: átomos de manganês (Mn) ou zinco (Zn); Vermelho: átomos de oxigênio (O); Branco: átomos de silício (Si). [22]

A substituição dos íons de Zn^{+2} , pelos íons de Mn^{+2} no $Zn_2SiO_4:Mn$ favorecem as

transições eletrônicas que resultam a emissão na região verde do espectro eletromagnético, com a banda de emissão centralizada em 520 nm. Essa luminescência tem origem na transição 6A_1 e 4T_1 , que é proibida segundo as regras de seleção, e é por esse motivo que a luminescência tem uma persistência relativamente longa. [23]

A Figura 3 abaixo ilustra o diagrama de banda de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$, onde o estado fundamental e o excitado do Mn^{+2} são representados por 6A_1 e 4T_1 , respectivamente. Tem sido reportado na literatura que o gap óptico do silicato de zinco é aproximadamente 5,6 eV. Em relação ao átomo de Mn, a menor energia que um fóton precisa para excitar um elétron do nível 6A_1 para a banda de condução do silicato de zinco é 3,9 eV. O estado 6A_1 do Mn^{+2} tem um valor aproximadamente 1,6 eV acima da banda de valência de zinco, enquanto que o estado 4T_1 do Mn^{+2} e localiza-se a 2,38 eV acima do estado 6A_1 do Mn^{+2} . [7, 21, 24]

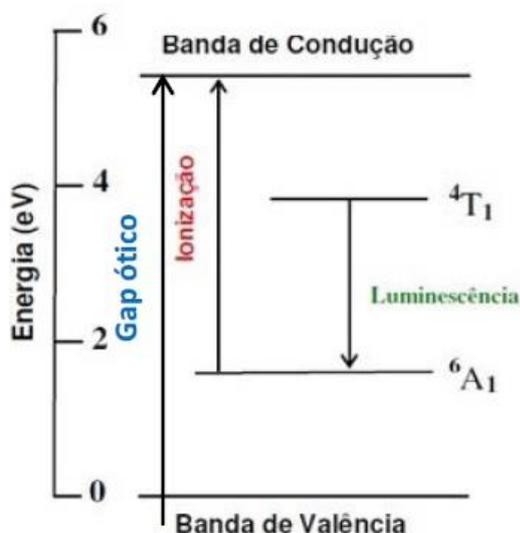


Figura 3: Diagrama de bandas de energia do $Zn_2SiO_4:Mn$. Retirado de [21].

Quando um fóton possui energia maior que 3,9 eV, ele é absorvido pelo íon de Mn^{+2} no nível d^5 sendo excitado para a banda de condução do Silicato de Zinco. Esses elétrons excitados passam pelo processo de relaxação em diferentes centros da rede cristalina, alguns se recombinam imediatamente com os centros ionizados do Mn^{+3} , produzindo inicialmente uma população excitada dos centros do Mn^{+2} no estado excitado 4T_1 . Quando os elétrons do estado excitado relaxam para o estado fundamental, ocorre a emissão de fótons. Quanto aos elétrons restantes na banda de condução são capturados em armadilhas do retículo cristalino [7, 21].

Dependendo do íon dopante utilizado, é possível observar diferentes cores de emissão, por exemplo, quando o dopante usado é o Eu^{+3} temos emissão vermelha, já para o Eu^{+2} e Ce^{+3}

temos emissão azul. [23]

A figura 4 traz as relações, obtidas de dados da literatura, de Espectroscopia Raman para as fases alfa e beta do composto trabalhado. Elas demonstram picos em determinados pontos. Esses dois primeiros picos podem ser atribuídos a vibrações de alongamento simétrico (*symmetric stretching vibration*) das ligações dos átomos de Si-O (ν_1) e o último pico, menos intenso por vez, pode ser associado a vibrações de alongamento assimétrico (*asymmetric stretching vibration*) de Si-O (ν_2). [25]

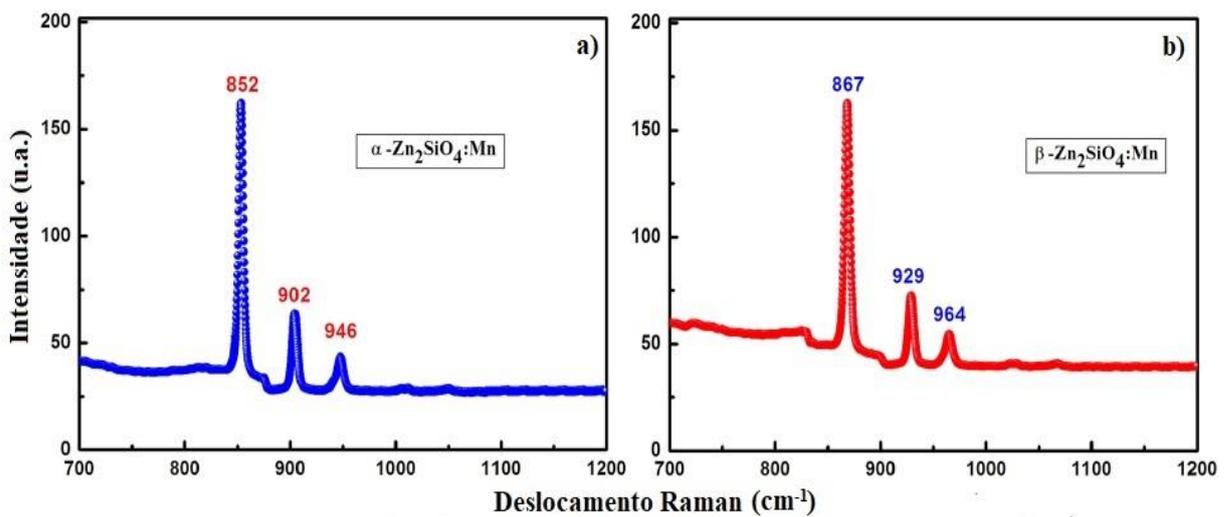


Figura 4: Dados da literatura sobre Espectroscopia Raman para o material dopado nas a) fase alfa e b) fase beta. Retirado e adaptado de [25].

Têm sido reportados na literatura estudos que mostram a obtenção de pós de silicato de zinco dopados em diversos métodos de síntese [21]. Neste trabalho, o método escolhido foi o método da co-precipitação, explicado melhor adiante, pois o mesmo apresenta-se como um procedimento relativamente rápido e barato e, além disso, através deste método, é possível produzir partículas de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ em escala nanométrica, cujo objetivos visam melhorar a compreensão de suas propriedades ópticas e físicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados e os procedimentos para a síntese dos sistemas $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, bem como as técnicas de caracterização destes materiais.

3.1 Método de Co-Precipitação: Método de co-precipitação na preparação do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$.

A síntese do silicato de zinco dopado com átomos de manganês se deu pelo método de co-precipitação. A formação dos precipitados neste método é um processo cinético, ou seja, envolve a velocidade com que os solutos e o solvente se misturam, e o controle dessa velocidade de formação e de outras condições, em certa extensão, permite ao processo de precipitação, gerar uma fase sólida com as melhores características físicas possíveis. Algumas variáveis experimentais podem influenciar no tamanho da partícula, como exemplo, a solubilidade do precipitado, a temperatura de mistura, a concentração dos reagentes (saturado, supersaturado) e a velocidade de agitação dos reagentes [26, 27].

Na formação de silicato de zinco em escala nanométrica pode ser explicado em partes, as quais são, primeiro, os íons de Zn^{2+} e Mn^{2+} são dispersos na água destilada e quando o metassilicato de sódio é adicionado, ocorre a formação de partículas de $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e os íons Zn^{2+} e Mn^{2+} são adsorvidos nas superfícies dessas partículas. Quando o hidróxido de sódio é adicionado, pH se torna básico, favorecendo assim na formação de uma fase estável do silicato de zinco dopado com Mn e elementos de grupo hidroxilas (OH^-) ficam em excesso no solvente [7]. Quando o processo de lavagem é realizado, apenas o pó nanométrico de silicato de zinco dopado fica restando no composto, tendo todos os outros elementos retirados. [7]

Para a síntese dos compostos, utilizamos os seguintes reagentes presentes na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese do material.

Reagente	Fórmula	Procedência	Massa Molar (g/mol)	Pureza
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	297,49	98 %
Metassilicato	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	Vetec	$122,08 + [\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}]$	99 %

de Sódio Puro				
Cloreto de Manganês Tetrahidratado	Cl ₂ Mn.4H ₂ O	Sigma-Aldrich	197,91	99 %
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec	39,99	97 %

Os procedimentos apresentados a seguir são válidos para ambas as amostras de Zn₂SiO₄ puro e dopado com manganês, de acordo com a seguinte expressão (Zn_(1-x)Mn_x)₂SiO₄, atentando ao fato que o valor de x irá variar seguindo a proporção molar de cada componente, deste modo, x = 0, refere-se ao Zn₂SiO₄, x = 0,015 é referente a (Zn_{0,985}Mn_{0,015})₂SiO₄, x = 0,030 a (Zn_{0,97}Mn_{0,03})₂SiO₄ e x = 0,060 a (Zn_{0,94}Mn_{0,06})₂SiO₄.

Primeiramente os precursores são dissolvidos separadamente em água destilada, com isso, juntam-se todos num mesmo béquer e ajusta-se o pH para 10 adicionando-se hidróxido de sódio, por fim, são colocadas sob agitação magnética por 2 horas a temperatura ambiente. Após o tempo de agitação, ocorre o processo de lavagem da amostra através de centrifugação. Nessa etapa, utiliza em média 6 lavagens com água destilada e 1 com álcool isopropílico e este procedimento serve para que a amostra seja neutralizada (pH em torno de 7) e que ocorra a remoção dos íons Na⁺, Cl⁻, NH₄⁺ e NO₃⁻, os quais são liberados durante o processo de mistura [7]. Depois, em uma estufa a temperatura de 80 °C a amostra é seca. Após a secagem, o pó resultante é levada ao forno, com a temperatura variando de 750 °C até 950 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min e cada amostra foi calcinada por 2 horas.

O material puro (Zn₂SiO₄) foi produzido variando a faixa temperatura (de 750 °C até 950 °C) e são indicados no texto por Zn750, Zn800, Zn850, Zn900 e Zn950. Já o material dopado (Zn₂SiO₄:Mn) foi produzido variando a temperatura e com a seguinte porcentagem em mol; 1,5, 3,0 e 6,0. Deste modo, essas amostras são indicadas da seguinte forma: ZMn750_1,5; ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0, isso para a temperatura de 750 °C, e, ZMn950_1,5; ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0 para a temperatura 950 °C.

3.2 Difração de Raios X (DRX)

Quando um feixe colimado e monocromático de raios X é aplicado sobre uma amostra cristalina, interferências construtivas e destrutivas ocorrem devido aos raios X difratados, como

é ilustrado na Figura 5.

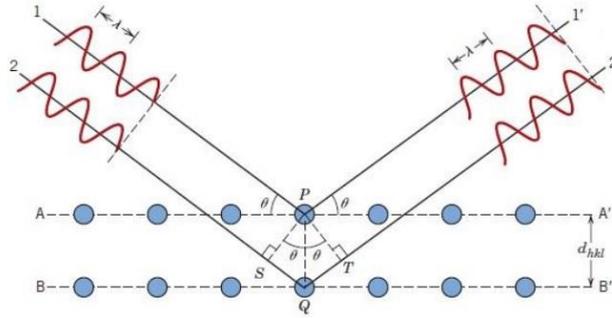


Figura 5: Esquema sobre a Difração de Raios X e determinação da Lei de Bragg. Retirado e adaptado de [28].

As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas ou picos de difração, que é relacionado ao espaçamento entre os diversos planos do retículo cristalino, num ângulo de refração igual ao de incidência θ e deve obedecer a relação de Bragg, dada pela equação 1 abaixo, [29]

$$n_i \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{eq. (1),}$$

em que n_i é a ordem da reflexão, λ o comprimento de onda da radiação eletromagnética, d a distância entre os planos hkl e θ o ângulo de Bragg formado com a direção do feixe de raios X e o espaçamento d [29].

Neste estudo, as fases cristalinas foram identificadas por meio de difratogramas de raios X (DRX) para cada amostra. O equipamento utilizado foi um difratômetro automático Rigaku Ultima 4 utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada para um intervalo em 2θ de 20 a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 5 segundos por ponto. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com as fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [22].

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite uma compreensão com detalhes de sistemas nanométricos, o qual, através de imagens de alta

resolução é possível obter importantes informações do sistema, como por exemplo a morfologia, tamanho e espessura dos grãos [30]. Um microscópio óptico convencional tem seu limite máximo de resolução estabelecido pelos efeitos de difração da luz devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Para aumentar a resolução, pode-se utilizar como fonte de iluminação uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível. [30]

Resumidamente, esta técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons para estudar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas de modo a mapear uma região específica da amostra, e o sinal transmitido é coletado por detectores e então convertidos em uma imagem da superfície analisada [30]. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio.

3.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-ray Absorption Spectroscopy) tem como princípio essencial, promover o efeito fotoelétrico através da incidência de raios X no material. O efeito é baseado fundamentalmente em quando um fóton com uma determinada energia atingir a amostra, o mesmo é absorvido, e quando a energia desse fóton é suficientemente capaz de excitar o elétron, ocorrerá a possibilidade de ocorrer uma transição de um nível mais interno e ir para um nível desocupado mais externo.

Este salto identifica a borda, ou camada eletrônica, de absorção do material analisado. Assim, se o elétron é excitado do nível 1s, a borda de absorção é chamada de K. Se um elétron for retirado do nível $n = 2$, a borda de absorção será a L e, se o elétron for retirado no nível $n = 3$, a borda de absorção será a M. No caso da borda L, esta é composta por três outras bordas, pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis 2s (borda L_I), $2p_{1/2}$ (borda L_{II}) e $2p_{3/2}$ (borda L_{III}). Da mesma forma, para a borda M existirão outras cinco bordas. [20, 31]

A Figura 6 mostra um espectro de absorção de raios X genérico sem os tratamentos teóricos. O mesmo pode ser entendido, ou dividido entre duas regiões: a primeira região, chamada pela sigla XANES (do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure) e a segunda região EXAFS (do inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure), os quais tem a mesma origem física, porém, os resultados fornecem dados complementares. [32]

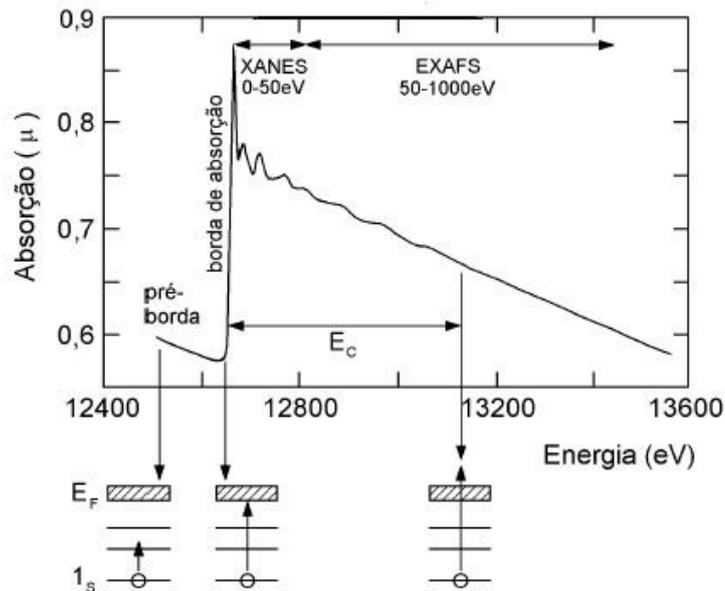


Figura 6: Espectro de absorção de raios-X da borda K de determinado material e sua representação das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro, a pré-borda e as regiões de XANES e EXAFS. Retirado e adaptado de [32].

A região de XANES, como mostra a figura, compreende a o começo da região da borda de absorção (após o salto), ou seja, de 0 eV até 50 eV acima da borda de absorção, apresentando variações estreitas e intensas de absorção. O espectro XANES é absorvido na região onde o comprimento de onda de excitação é da ordem das distâncias interatômicas, portanto, seu livre caminho médio possibilita ocorrer diversos espalhamentos antes que elétron volte à sua posição inicial. Assim, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições a níveis desocupados e é capaz de fornecer informações sobre o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina sobre o átomo absorvedor e seus arredores. Para valores logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. [31, 32]

Quando a absorção de energia se expande para faixas de energia de 50 eV até 1000 eV, é notável que a curva representada apresenta oscilações suaves, e a esta região dá-se o nome de EXAFS. Neste espectro, apenas dois átomos são analisados, o absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples. Quando o fóton incidente apresenta uma energia superior à energia de ligação do elétron, esse possui energia cinética não nula, podendo assim se deslocar pelo material e acaba interagindo com os átomos vizinhos do átomo absorvedor. O que se observa nesse caso, considerando o comportamento ondulatório do elétron interagindo com os átomos vizinhos, são variações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo após a borda de absorção. A partir da análise deste espectro, é possível

obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central além de sua desordem estrutural. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis. [31, 32]

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica que vem sendo desenvolvida a poucas décadas e que permite acesso a informações em termos de descrição da estrutura atômica local e de médio alcance em cristais, no caso dessa pesquisa, sistemas cristalinos em nanoescala. A espectroscopia de absorção de raios X pode ser utilizada em diversos sistemas, tais como: sólidos amorfos, filmes finos, sistemas dispersos e materiais cristalinos. [32]

Os espectros de absorção de raios X das amostras de silicato de zinco puro e dopados foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), nas linhas D04B-XAS2 e PGM. Para a normalização do espectro, o software utilizado foi o CHEROKEE.

3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

A fotoluminescência ocorre quando fótons incidem sobre um material, ou seja, quando a energia desses fótons é capaz de excitar os elétrons da camada de valência e enviá-los à camada de condução e o mesmo como resposta, emite um sinal luminoso. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em um nível energético superior (instável), eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixa a fim de alcançarem a estabilidade. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser emitida na forma de radiação eletromagnética. [33]

Ela também pode ser dividida entre dois fenômenos distintos, a fosforescência e a fluorescência, que diferem devidas as transições de energia eletrônica. A fluorescência é uma emissão cuja transição eletrônica é de curta duração, pois não há mudança de multiplicidade de spin eletrônico, quando o fornecimento de energia (excitação) 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 uma emissão de longa duração. [18, 33]

Sobre a técnica de espectroscopia de fotoluminescência, ela é utilizada para a análise de materiais semicondutores, as quais podem trazer como resultado o exame da superfície que

pode apresentar elétrons ou íons capazes de alterar as características do material analisado, medir a concentração de portadores doadores ou receptores e determinar a concentração de impurezas do material. É também uma caracterização vantajosa no âmbito de ser um método de análise sem contato direto com o material, permitindo assim, uma não contaminação da amostra. [33]

Para a obtenção dessas medidas, realizamos a dissolução de aproximadamente 10g de pó do composto em 20 ml de água destilada e deixamos agitando por 3 minutos para obter uma solução líquida e homogênea. Com este procedimento feito, é inserido em tubo de quartzo, aproximadamente 3 ml dessa substância e então as medidas foram coletadas à temperatura ambiente por um monocromador Varian Cary Elipse com lâmpada de xenônio. Foram utilizados um comprimento de onda de 520 nm para a excitação e de 330 nm para os dados de emissão das amostras.

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita obter informações químicas e estruturais de materiais orgânicos ou inorgânicos permitindo assim sua identificação. A análise tem como princípio, incidir um feixe de luz coerente na amostra e detectar o sinal refletido pela mesma. Dois efeitos podem ocorrer ao se fazer este procedimento, ou uma colisão elástica ou inelástica. Para o espalhamento elástico, o comprimento de onda da radiação refletida é o mesmo que a da fonte, sendo esse, conhecido por espalhamento de Rayleigh, não fornece informações sobre a composição da amostra. Deste modo, através das colisões inelásticas, diferentes frequências da radiação incidente são geradas e a este processo dá-se o nome de espalhamento Raman. Neste caso, os dados são analisados e as informações desejadas são obtidas. [34, 35]

Para esta técnica foi utilizado um espectrômetro Raman modelo SP-2-500i, acoplado com um microscópio óptico Olympus e irradiadas com um laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm). Para a região compreendida entre 600 cm^{-1} a 1250 cm^{-1} , foram feitas 10 varreduras com resolução espectral de 1 cm^{-1} .

3.7 Análise Termogravimétrica (TG)

Esta é uma técnica que permite o controle de temperatura através de uma programação de softwares específicos e basicamente essa técnica funciona de modo a medir a mudança da

massa da amostra em função da temperatura. Geralmente a temperatura trabalhada nesses equipamentos varia de 25 até 2800 °C, então é possível observar transições de fase das amostras de acordo com a perda de massa percentual. O gráfico gerado para análise é descrito como massa X temperatura. [36, 37]

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é essencialmente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 7 abaixo apresenta um desenho detalhado do instrumento. [36]

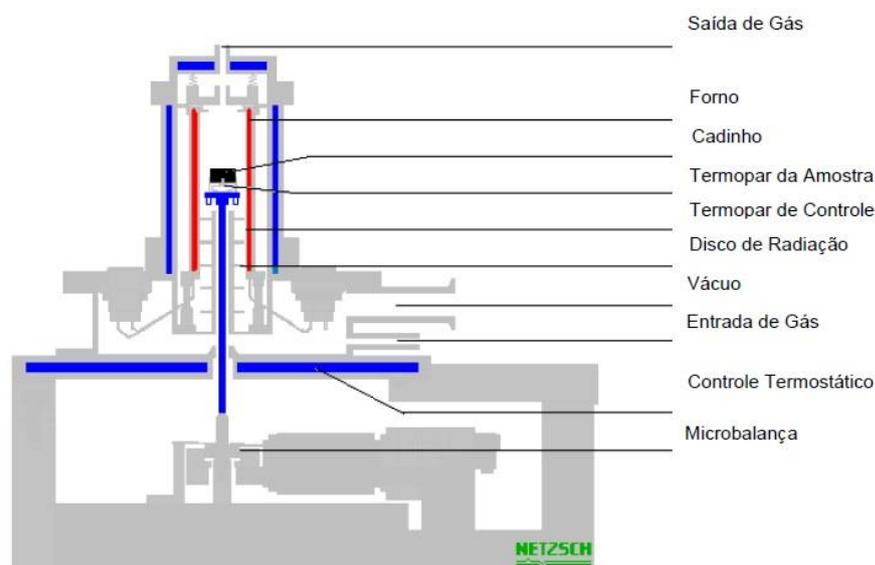


Figura 7: Esquema detalhado de um equipamento de termogravimetria. Retirado de [36].

Para maiores informações sobre os componentes e compreensão de suas características, o leitor pode buscar pela referência [36].

3.8 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nesta análise, são necessários dois compostos, um sendo o material estudado e outro é um composto usado para referência, de modo que ambos são submetidos a uma variação de temperatura controlada. Essa referência pode ser alumina em pó ou um cadinho vazio. Nesta técnica, sua principal contribuição é o de poder determinar o início dos processos de transições de fase, como por exemplo, fusão, cristalização, solidificação, entre outros [36, 37].

Ao longo do aquecimento, a amostra e a referência mantêm a mesma temperatura por se encontrarem sob a mesma região, mas cada uma em sua balança. Essa temperatura deixa de ser igual quando alguma alteração física ou química ocorra na amostra. Se o processo for do tipo exotérmico, a mesma irá liberar calor para o ambiente, ficando por um curto período de

tempo, com uma temperatura maior que a referência. Caso o processo seja endotérmico, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Essas diferenças de temperaturas são detectadas por termopares e registrados sob a forma de picos, como mostrado na Figura 8 abaixo. [36, 37]

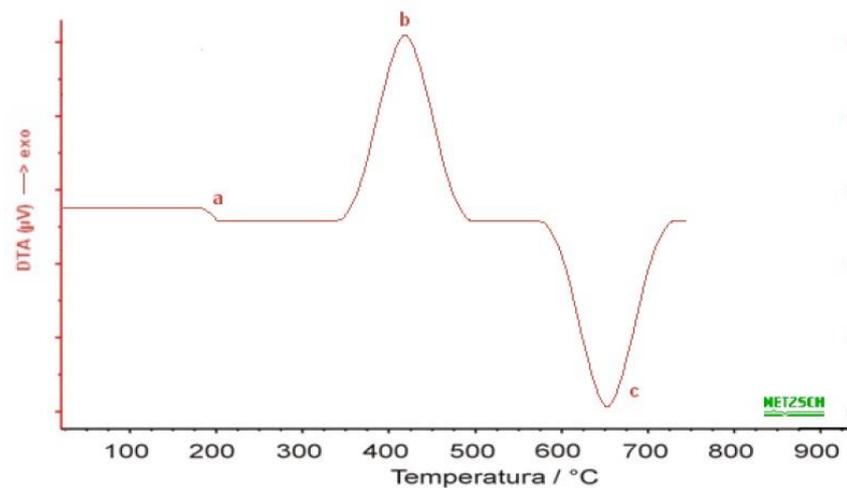


Figura 8: Curva típica de uma análise térmica diferencial (DTA). Retirado de [39]

Através da Figura 8, o ponto indicado por “a” mostra uma variação da capacidade calorífica da amostra. Já os picos “b” e “c” indicam reações de liberação ou absorção de calor pela amostra, sendo o pico “b” referente ao processo exotérmico e o pico “c”, referente a um processo endotérmico. [36]

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais e análises das nanopartículas do composto puro e dopado de $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, sintetizados pelo método químico da co-precipitação, onde também serão mostrados e discutidos os resultados obtidos com as diversas técnicas de caracterização as quais foram submetidos os compostos.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9, são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras de Zn_2SiO_4 puro em todas de temperatura trabalhadas, as quais foram obtidas pelo método de co-precipitação.

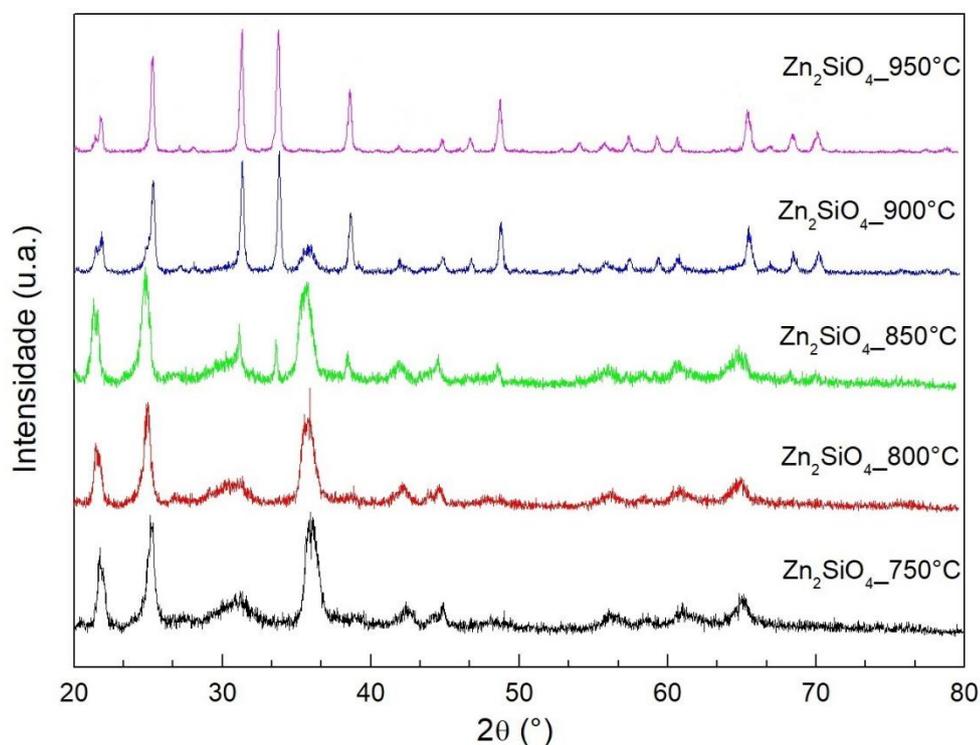


Figura 9: Difratograma do Zn_2SiO_4 puro. Amostras aquecidas a 750, 800, 850, 900 e 950 °C por 2 horas. Fornecido pelo autor.

Através da análise da Figura 9, nota-se que os ruídos nas medidas ficam menos visíveis conforme existe o aumento na temperatura de calcinação, por conta de que com o aumento da temperatura há um aumento do grau de cristalinidade. Além disso, ocorre a transição de fase,

entre a beta e alpha. Em 750 °C a fase beta é a única observada, ao passo que de 800 até 900 °C as fases são concomitantes e por fim, em 950 °C, observa-se apenas os picos referentes a fase alpha (willemita). A comparação entre os difratogramas da literatura com os apresentados aqui, mostra que os picos do material sintetizado na fase alfa, são referentes ao Zn_2SiO_4 de estrutura ortorrômbica (grupo espacial R3), de acordo com o padrão presente nas referências [7, 22].

Já, na Figura 10, são mostrados dois testes de tempo de calcinação, sendo uma amostra tratada ao tempo de 2 horas e outra por 6 horas, ambas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e mesma temperatura de calcinação. Com isso, é possível observar que embora haja a formação das fases beta e alfa, as quais são decorrentes da variação da temperatura, um maior tempo de calcinação não favorece a formação completa de uma delas.

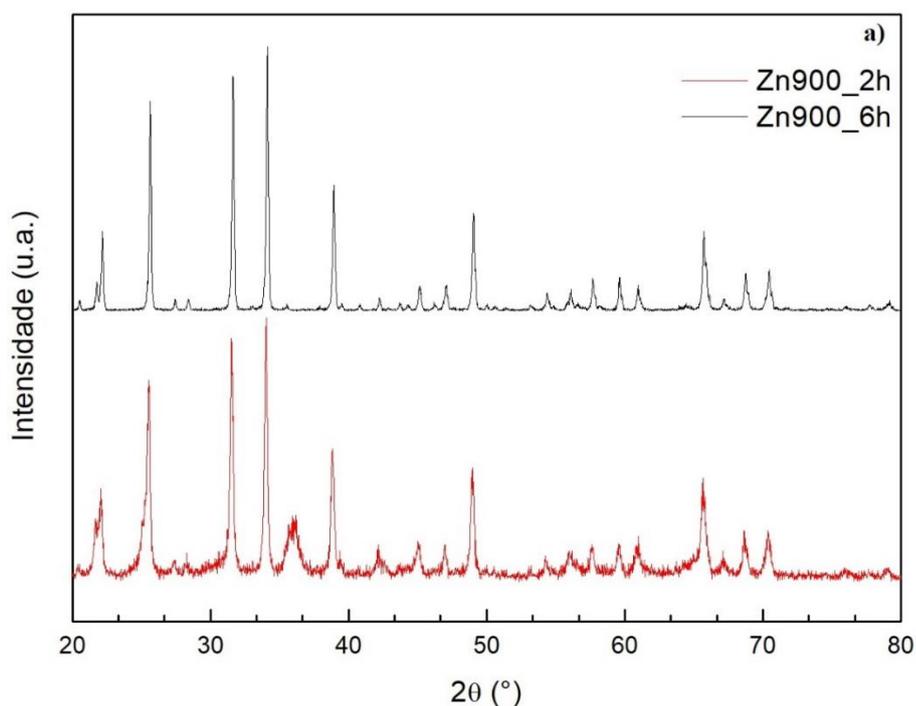


Figura 10 a): Difratograma das amostras de Zn_2SiO_4 puro por 2 horas e 6 horas respectivamente. Esta é relativa a temperatura de calcinação de 900°C. Fornecido pelo autor.

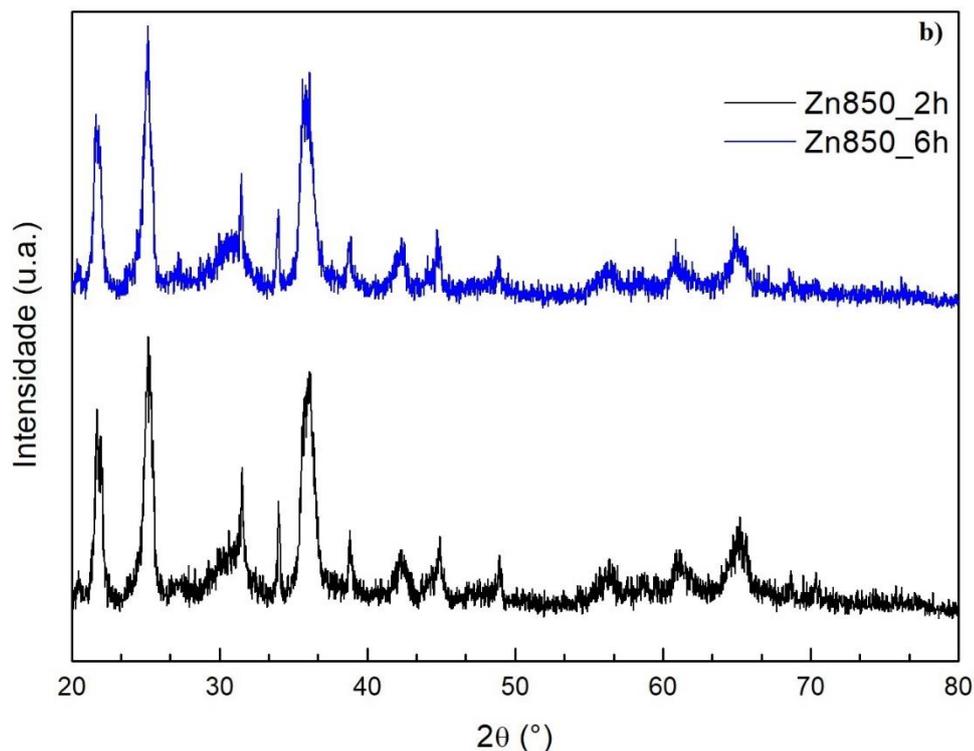


Figura 10 b): Difratoograma das amostras de Zn_2SiO_4 puro por 2 horas e 6 horas respectivamente. Esta é relativa a temperatura de calcinação de $850^\circ C$. Fornecido pelo autor.

Na Figura 10 (a) e (b) são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras de Zn_2SiO_4 dopadas com Mn nas fases beta (calcinação a $850^\circ C$) e alfa (calcinação a $900^\circ C$), respectivamente. Como pode ser notado na Figura 11, não são observadas fases espúrias dentro do limite de detecção da técnica de DRX, indicando que o Mn é incorporado substituindo os sítios de Zn na estrutura do Zn_2SiO_4 . Também se observa da figura 11, que os compostos que receberam tratamento térmico de 2 horas, apresentam a formação da fase beta a partir de $750^\circ C$ enquanto que a fase alfa surge apenas em $950^\circ C$. De acordo com trabalhos da literatura, as amostras calcinadas a $950^\circ C$ são indexadas à fase $\alpha-Zn_2SiO_4$ (wilemita), pertencente ao grupo espacial R-3H, com parâmetros de rede $a = 13,962 \text{ \AA}$, $b = 13,962 \text{ \AA}$ e $c = 9,329 \text{ \AA}$ [7, 27]. As reflexões para a fase $\beta-Zn_2SiO_4$ foram indexadas no sistema ortorrômbico (o grupo espacial indeterminado), com parâmetros celulares $a = 8,4 \text{ \AA}$, $b = 5,1 \text{ \AA}$ e $c = 32,2 \text{ \AA}$. Não foram encontrados vestígios de outras fases além da alfa e beta. [7, 22]

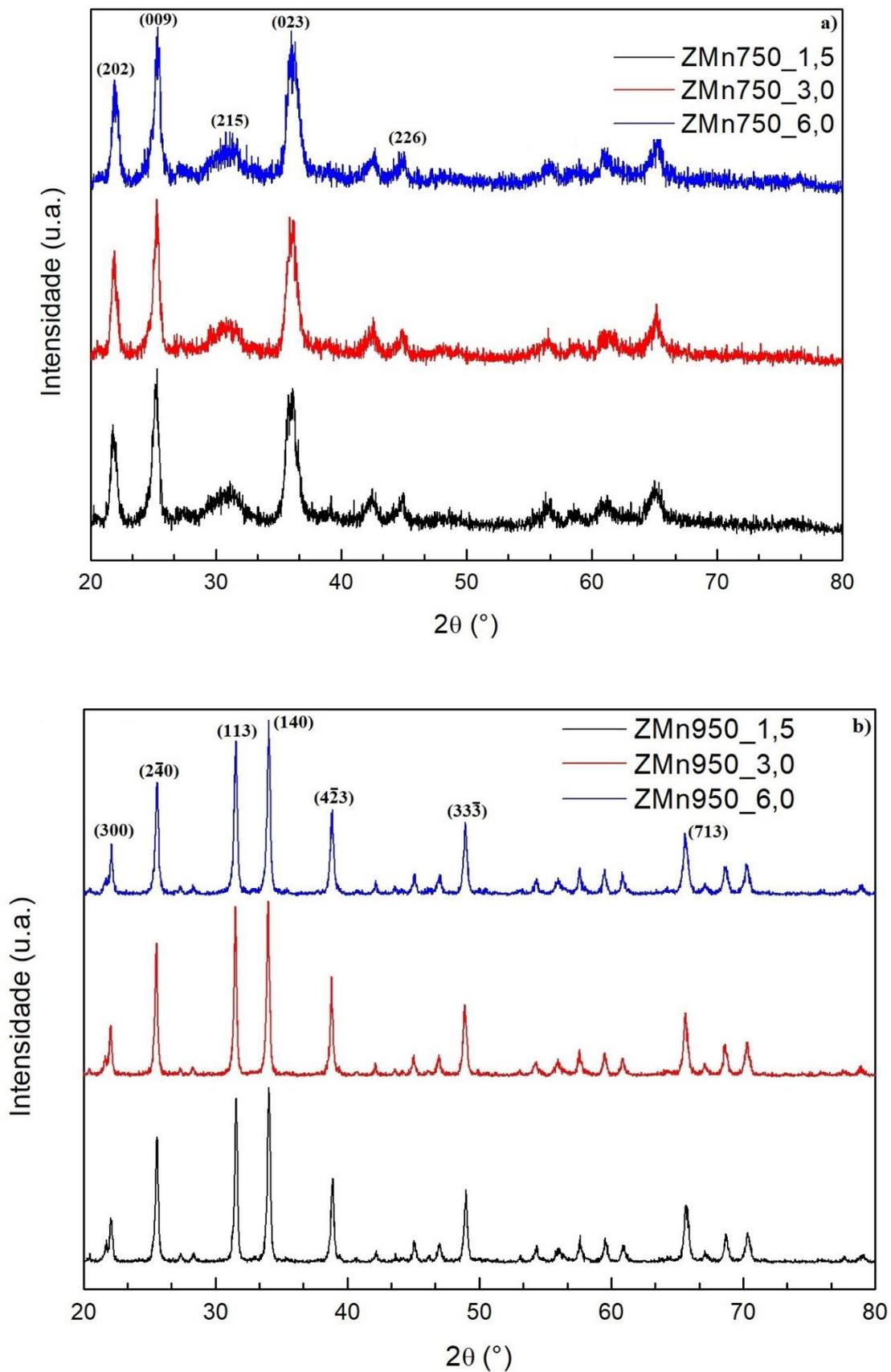


Figura 11: Difratograma de raios X. a) São as amostras ZMn750_1,5, ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0 e b) ZMn950_1,5, ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0. Fornecido pelo autor.

Para avaliar o valor do tamanho de cristalito do α -Zn₂SiO₄:Mn calcinada a 950°C e dopada com 6%, utilizamos a Equação 2 de Scherrer aplicado ao pico (2,-4,0), levando em conta a largura da meia altura do pico utilizado para se determinar o valor de (β), da eq. (2) :

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \text{eq. (2),}$$

onde D é o tamanho médio calculado de cristalito, K é um fator adimensional ligado à forma do material chamada de constante de Scherrer, λ é o comprimento de onda do raio X e θ é o ângulo de difração de Bragg. [18] O tamanho médio de cristalito encontrado para α -Zn₂SiO₄:Mn foi de D = 5,1 nm.

4.2 Análises: Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA)

Na Figura 12 são apresentadas as curvas referentes as análises de TG e DTA para a amostra de silicato de zinco dopada com 6,0% de manganês sem estar calcinada. A partir dos dados da análise térmica diferencial (cor vermelha), nota-se que os eventos térmicos detectados são dados em temperaturas de aproximadamente 400 °C, o qual tem uma característica exotérmica, sendo este pico suave, e um pico mais intenso em torno de 620 °C. Desta temperatura de 620 °C até próximo de 800 °C, ocorre um evento endotérmico.

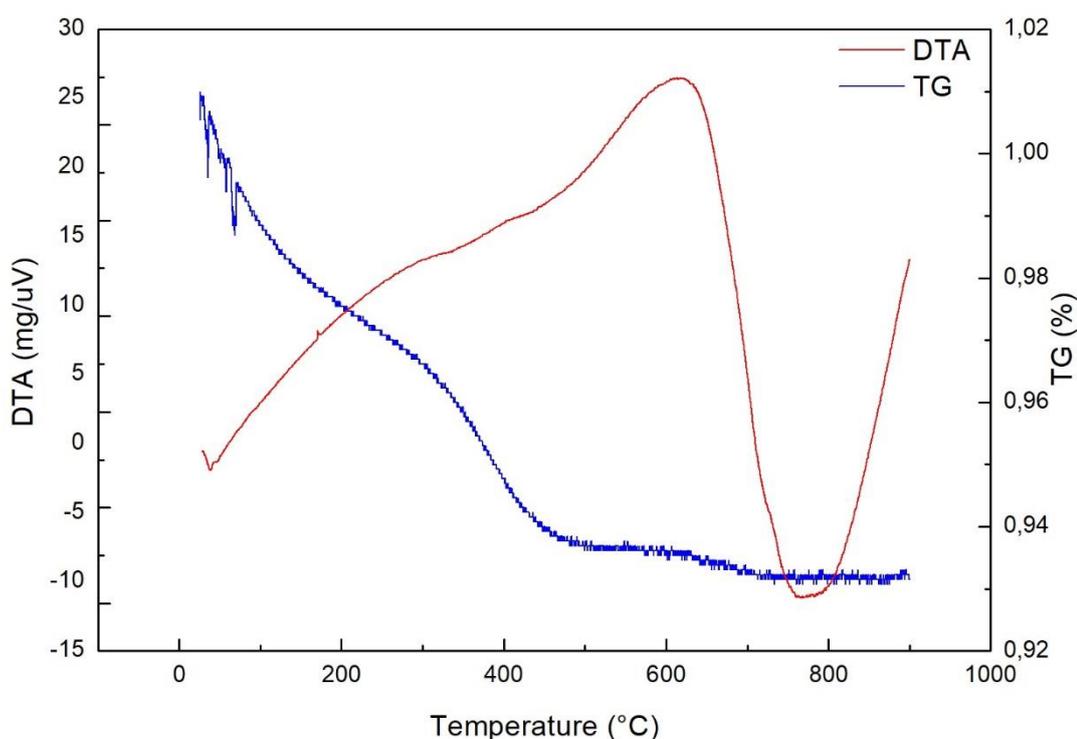


Figura 12: Análise TG (cor azul) e DTA (cor vermelha). Fornecido pelo autor.

Esses eventos analisados pelos pontos citados anteriormente são correlacionados com, no primeiro caso de 200 °C até 500 °C da liberação (queima) de sub-produtos nas reações de formação pelo método de co-precipitação. A partir de 500 °C até próximo dos 620 °C (1° pico) é observado um pico, referente a um evento exotérmico, resultando possivelmente na cristalização do material, ou seja, a formação da fase beta. Entre as temperaturas de 700 °C e 800 °C, observa-se um evento endotérmico, indicando que o material absorveu temperatura. Com o aumento da temperatura, de 800 °C em diante pode-se notar novamente um aumento do pico, o qual é referente a um processo exotérmico, o qual é referente a transição cristalina do composto, e que, possivelmente resultará na formação da fase alfa (willemita) em 950 °C. Não foi possível inferir a respeito desse pico acima de 900 °C devido ao instrumento de análise utilizado ter capacidade de aquecimento até 900 °C.

A perda de massa do composto durante o processo de aquecimento pode ser observada pela análise da curva de TG (cor azul). A partir desta curva é possível definir os intervalos de temperatura nas quais ocorrem os eventos térmicos relacionados a perda de massa e, em função da temperatura, determinar quais compostos são evaporados ou calcinados durante o processo. A Tabela 2 apresenta os dados de perda de massa relacionados com a variação da temperatura. A maior perda de massa ocorre entre as temperaturas de 200 °C e 400 °C aproximadamente. Já entre 500 °C e 700 °C o restante do composto orgânico é eliminado, restando apenas o composto

Zn₂SiO₄:Mn.

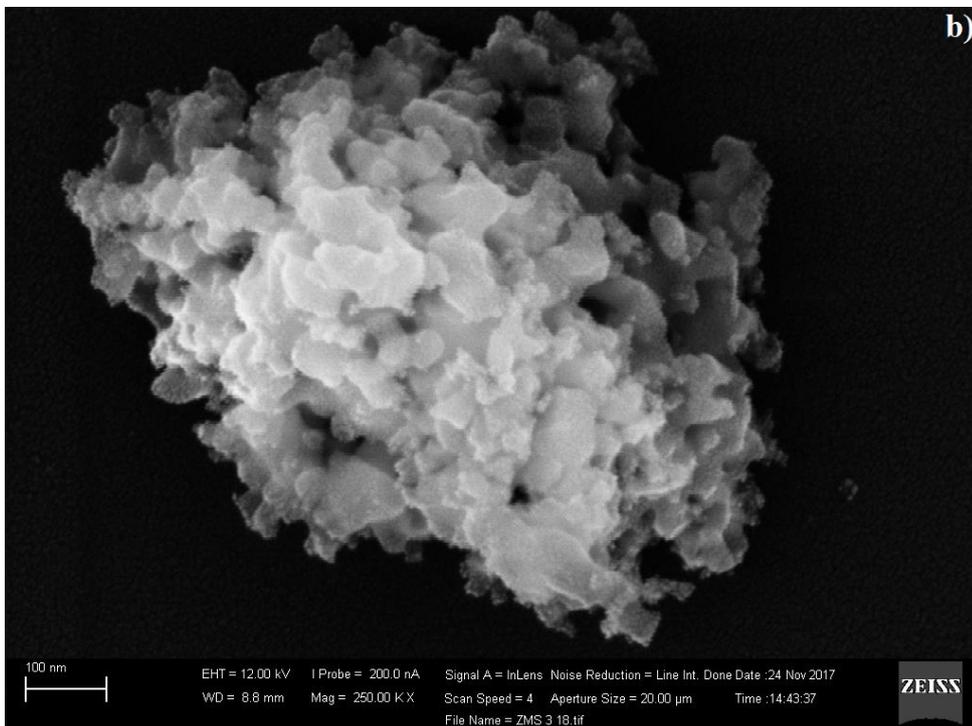
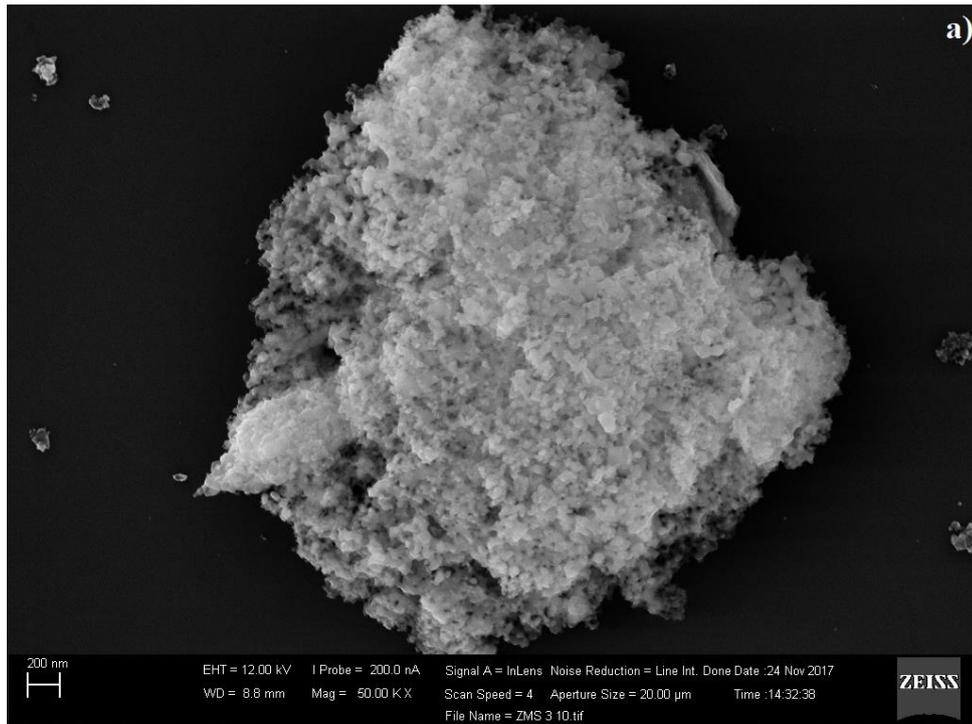
Tabela 2: Análise TG e DTA. Eventos térmicos de perda de massa para o Zn₂SiO₄ dopado em 6,0% de manganês.

Amostra	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Evento Térmico
Zn₂SiO₄:Mn	200 - 500	~ 5,5	Queima
	500 - 620	~ 1,0	Exotérmico
	700 - 800	-	Endotérmico
	800 - 900	-	Exotérmico

É possível então apontar o quanto de perda de massa o processo de aquecimento induz no composto e em qual temperatura a cristalização ocorre. Esses dados podem ser comparados com os de difração de raios X, apontando as formações da fase beta e fase alfa de acordo com os eventos térmicos ocorrentes, deste modo, estas informações são complementares e apontam que por diferentes análises pode-se determinar que ocorreu a cristalização do material.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através desta técnica, como já citado anteriormente, é possível verificar a morfologia e o tamanho dos grãos. A Figura 13 nos mostra diferentes regiões do composto ZMn950_3,0.



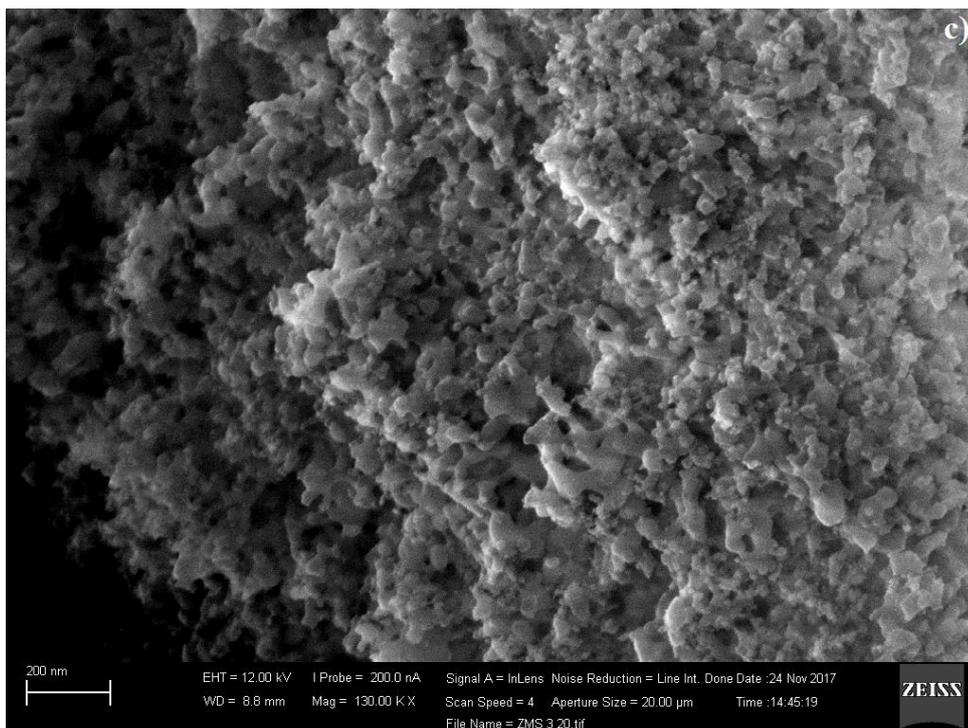


Figura 12: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). a), b) e c) representam o mesmo composto, ZMn950_3,0, porém em diferentes regiões analisadas. Fornecido pelo autor.

É possível observar que os grãos apresentam considerável grau de aglomeração, tornando a determinação do tamanho médio dos mesmos difícil. Entretanto, pela análise das imagens e considerando uma certa aproximação, podemos supor que o tamanho dos grãos fica em torno de 50 a 60 nm.

4.4 Espectroscopia Raman

Na Figura 14 são apresentados os dados de espectroscopia Raman das amostras de Zn_2SiO_4 puro calcinados em diferentes temperaturas por 2 horas.

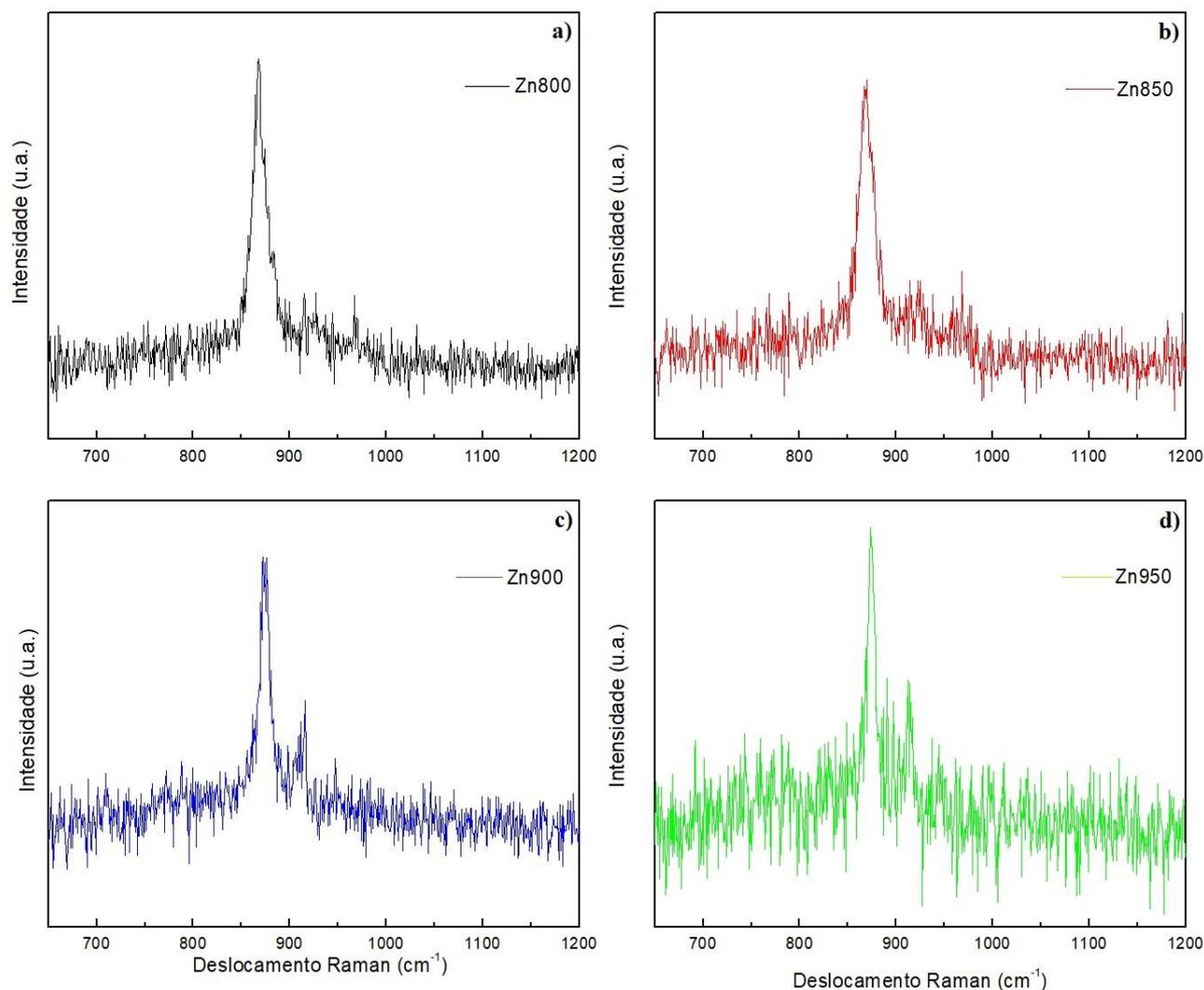


Figura 13: Comparações de espectros Raman das diversas amostras sem dopagem. Cada linha é referente a uma determinada temperatura. a) Zn800, b) Zn850, c) Zn900, d) Zn950. Fornecido pelo autor.

Como já citado anteriormente, através das análises de DRX, com o aumento da temperatura, é observado a mudança da fase β -Zn₂SiO₄ para a fase α -Zn₂SiO₄. Cada figura apresenta pelo menos dois picos definidos, os quais são, aproximadamente; a) um pico em 866 cm⁻¹ e 927 cm⁻¹, b) um pico em 868 cm⁻¹ e 923 cm⁻¹, c) um pico em 875 cm⁻¹ e em 916 cm⁻¹, d) um pico em 873 cm⁻¹ e 915 cm⁻¹.

Entretanto, nestes espectros não são observadas alterações significativas em termos da posição e intensidade dos picos observados em relação a temperatura de calcinação, sugerindo que, independente da fase, os picos permanecem inalterados, em acordo com o reportado na literatura [25 e 38].

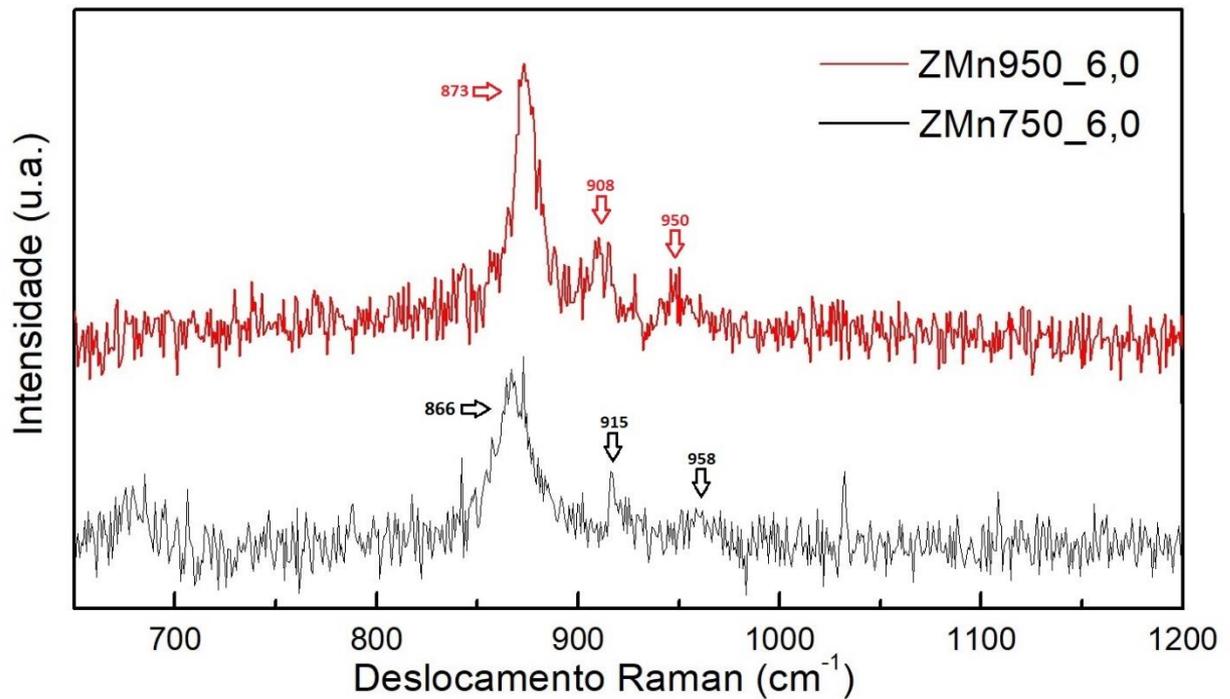


Figura 14: Comparações de espectroscopia Raman das diversas amostras com dopagem de Manganês. Cada linha é referente a uma determinada temperatura e sua referente dopagem. a) ZMn750_6,0; b) ZMn950_6,0. Fornecido pelo autor.

A Figura 15 mostra os espectros Raman das amostras ZMn750_6,0 e ZMn950_6,0 nanométricos com relação a sua temperatura de calcinação. Todos os espectros Raman exibiram intensos modos de vibração característicos, entretanto, podemos apontar três modos intensos de vibração em 873, 908 e 950 cm^{-1} para o composto ZMn950_6,0 e três modos intensos de vibração em 866, 915 e 958 cm^{-1} para o composto ZMn750_6,0.

A tabela 3 abaixo fornece as informações sobre os picos das figuras 14 e 15.

Tabela 3: Análise de Espectroscopia Raman. A primeira coluna é referente as temperaturas de calcinação. A segunda e terceira coluna são referentes aos dados obtidos e as últimas colunas, os valores do deslocamento Raman teóricos. Fonte: Fornecido pelo autor e [25].

Temperatura de Calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Zn_2SiO_4	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$	$\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (Literatura)	$\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (Literatura)
750	-	866, 915, 958	852, 902, 946	867, 929, 964
800	866, 927	-		
850	868, 923	-		
900	875, 916	-		
950	873, 915	873, 908, 950		

Comparando com dados da literatura [25], encontradas na Figura 4, os dois primeiros,

e mais intensos picos, podem ser atribuídos a vibrações de alongamento simétrico (*symmetric stretching vibration*) das ligações dos átomos de Si-O (ν_1) e o último pico, menos intenso por vez, pode ser associado a vibrações de alongamento assimétrico (*assymmetric stretching vibration*) de Si-O (ν_2). Estes resultados servem também para comprovar a formação do composto $Zn_2SiO_4:Mn$, complementando as análises de difração de raios X. [25, 38]

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Nas Figuras 16 e 17 o lado esquerdo (entre 280 e 400 nm) representam os espectros de excitação coletados e o intervalo (de 400 até 600 nm) os espectros de emissão coletados são apresentados. Para a obtenção dessas medidas, é realizada a dissolução de pó do composto em água destilada e mantido sobre agitação constante até obter uma solução líquida e homogênea. Com este procedimento feito, é inserido em tubo de acrílico alguns mililitros desta substância e então as medidas foram coletadas à temperatura ambiente. Foram utilizados um comprimento de onda de 520 nm para a excitação e de 330 nm para os dados de emissão das amostras.

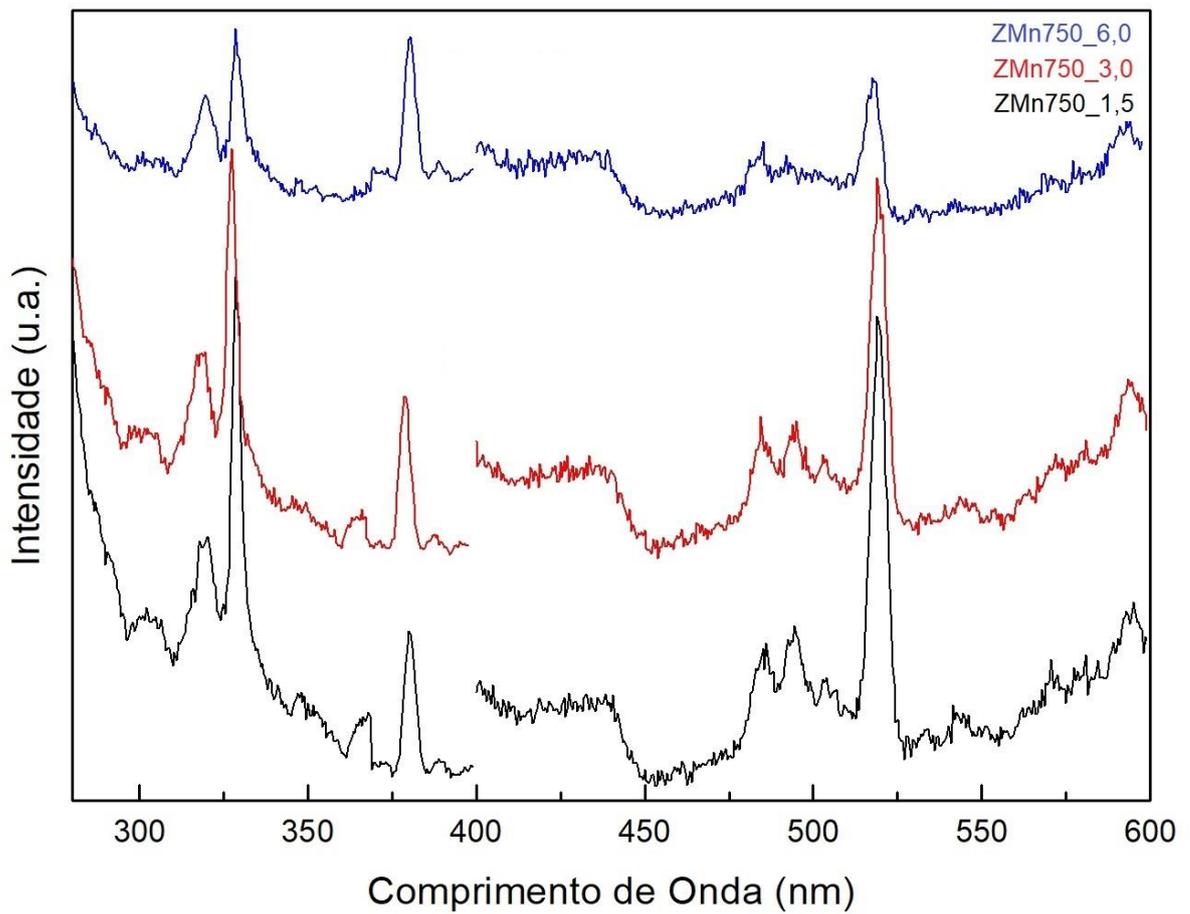


Figura 15: Espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 750 °C. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os compostos ZMn750_1,5 ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.

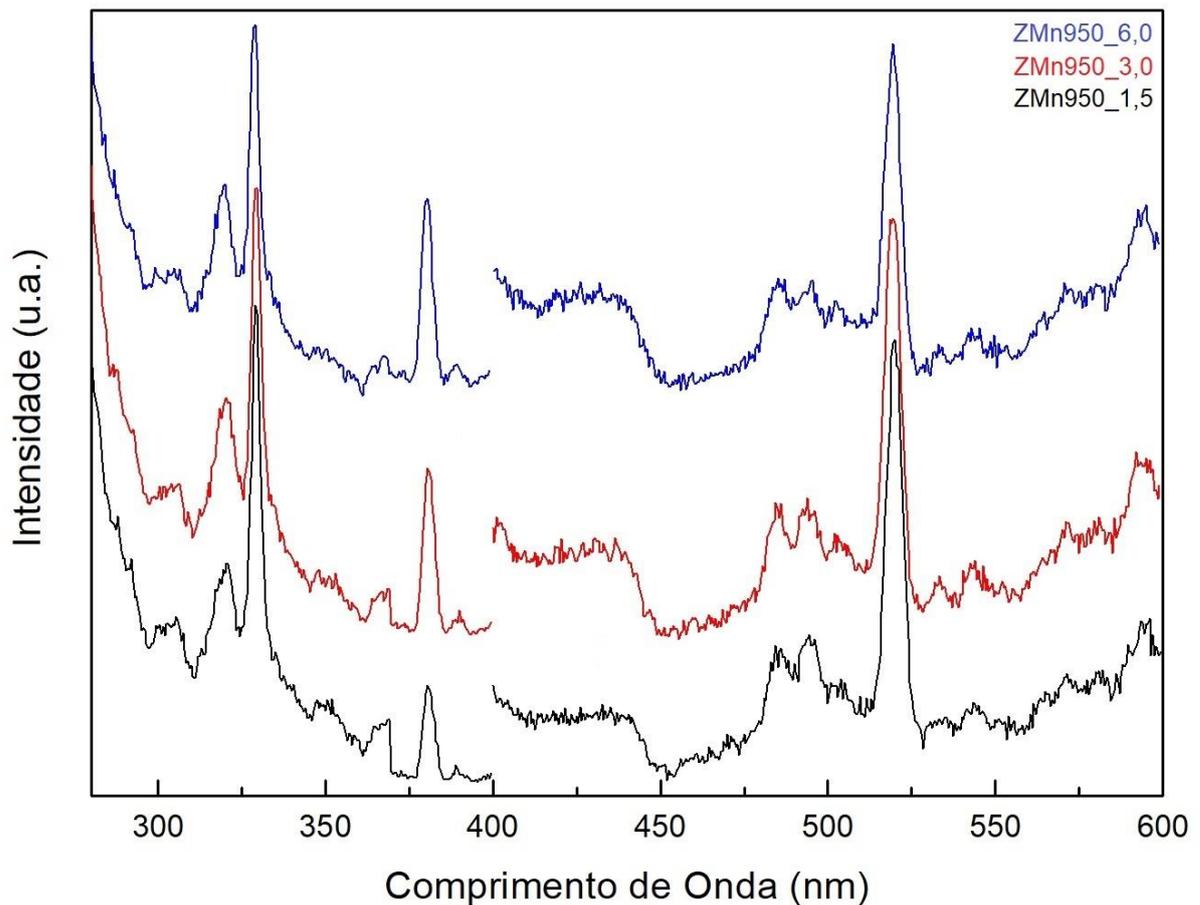


Figura 16: Espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 950 °C. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os compostos ZMn950_1,5 ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.

Tanto para os espectros de 750 °C e 950 °C, os picos de excitação coincidem para todas as dopagens e ficam em torno de 328 nm e 380 nm e para emissão, são picos estreitos e ficam em torno de 520 nm, também independentemente da dopagem. O que é importante ressaltar é pico de emissão, quando comparados (Figura 18 abaixo), apresenta uma diminuição significativamente alta quando dopados a 6,0% para os picos de 1,5 e 3,0% de manganês. Acredita-se que essa variação da intensidade de fotoluminescência é decorrente do aumento da concentração de átomos de manganês, ou seja, causado pelo aumento da concentração de centros de absorção, enquanto que, a diminuição da intensidade com o aumento da concentração de manganês se deve a um processo chamado de *quenching*, o qual é um fenômeno ocorrente em materiais fotoluminescentes. [7, 24]

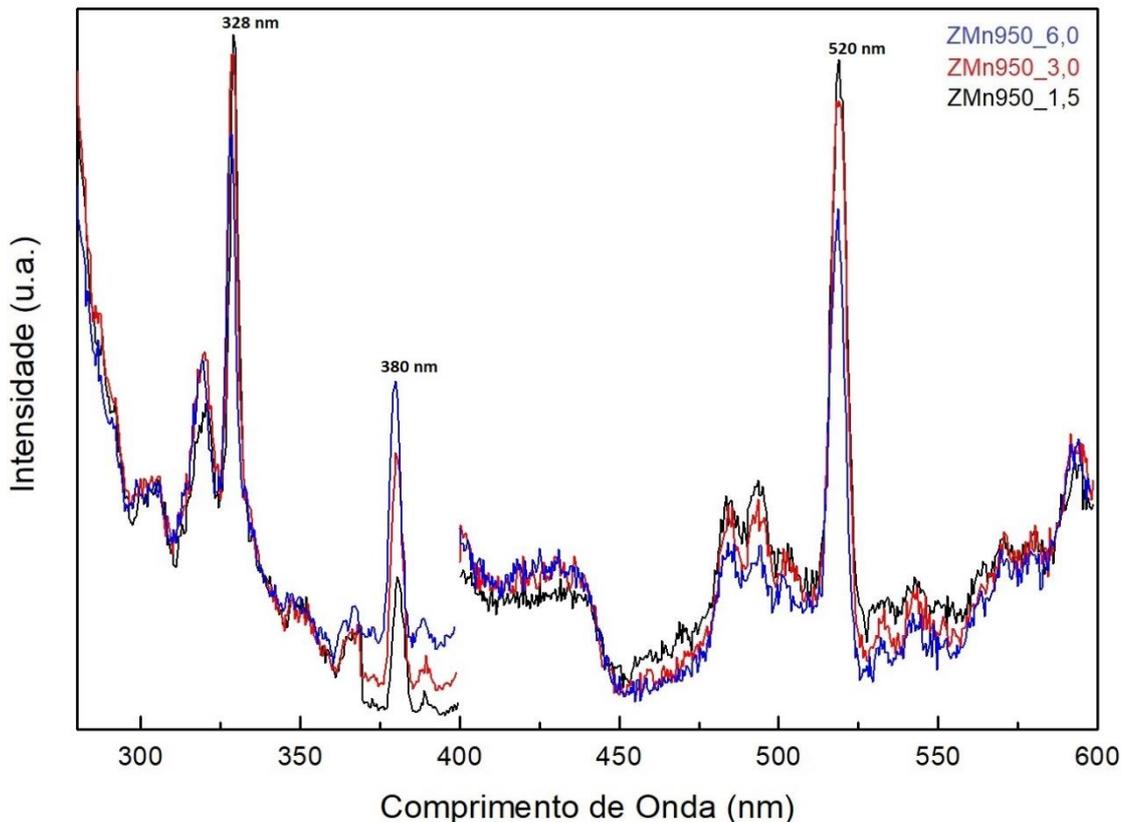


Figura 17: Comparação entre os espectros de excitação (lado esquerdo) e emissão (lado direito) para o material calcinado a 950 °C. Nota-se uma certa diminuição na intensidade do pico principal em azul. O material dopado apresenta picos de excitação próximos a 328 e 380 nm e emissão próximos a 520 nm. Estão representados na cor preta, vermelha e azul os os compostos ZMn950_1,5 ZMn950_3,0 e ZMn950_6,0 respectivamente. Fornecido pelo autor.

Em nosso caso, temos 2 picos referentes a absorção na região do UV, uma excitação intensa em 328 nm e outra, relativamente fraca por volta de 380 nm. O primeiro é relacionado à banda de transferência de carga do silicato de zinco e é uma transição permitida. Já para 380 nm, o mesmo está relacionado à excitação direta de elétrons 3d através dos íons de Mn^{2+} , onde que é ($d - d$) é uma transição proibida e, portanto, é menos intensa. [24]

Os espectros de emissão para as duas fases exibem bandas centradas próximas a 520 nm, a qual representa a região verde do espectro eletromagnético. Este resultado indica que as emissões das duas fases são provenientes da mesma fonte, ou seja, a transição ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$, onde os íons do material dopante Mn^{2+} , substituem os íons de Zn^{2+} na rede cristalina. [7]

4.6 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi utilizada com a finalidade de estudar

a estrutura local do sistema α - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$. Os espectros de absorção foram realizados na borda K do manganês (6539 eV).

Na faixa de energia de um espectro XANES, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e seu caminho livre é longo o suficiente para permitir o espalhamento múltiplo sobre os átomos vizinhos. A energia de ligação dos elétrons ligados aumenta à medida que a valência aumenta, assim a energia da borda de absorção muda de acordo com a valência do íon absorvente. Portanto, um espectro XANES envolve transições para níveis de energia livres e múltiplos processos de dispersão, carregando informações sobre a densidade de estados, a valência e o ambiente cristalográfico de íons absorventes. [39, 40]

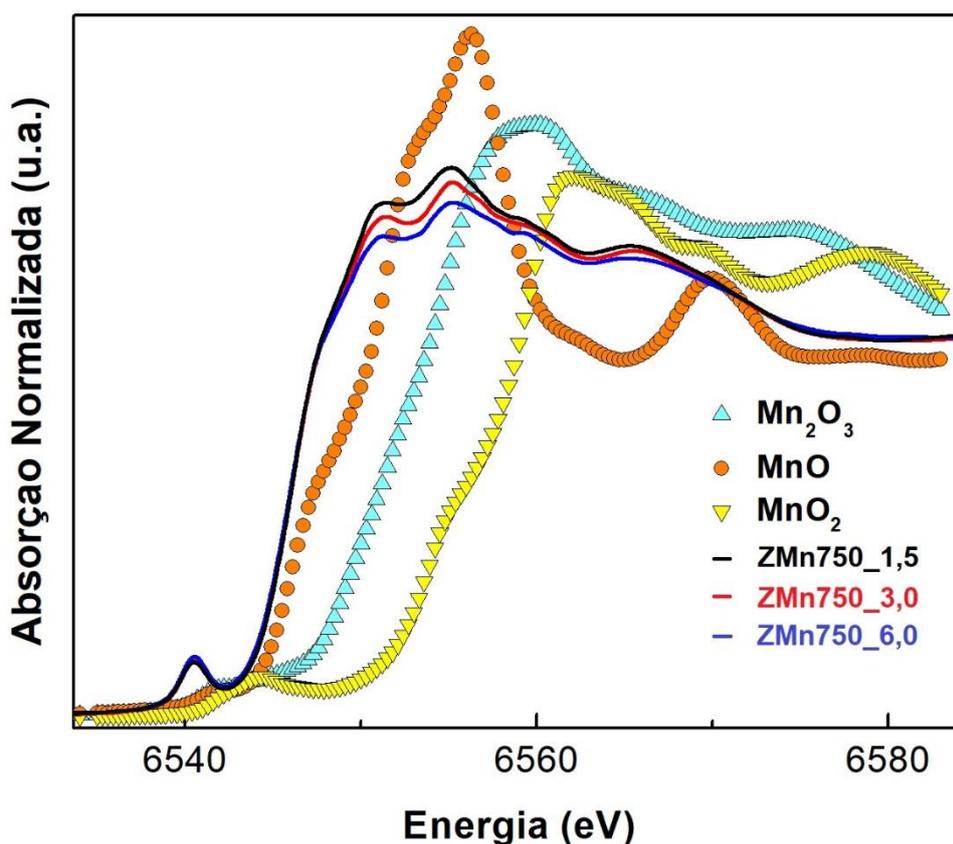


Figura 19: Espectro XANES da borda K do manganês para as amostras de ZMn750_1,5, ZMn750_3,0 e ZMn750_6,0. Espectros de MnO (2+), Mn_2O_3 (3+), MnO_2 (4+), também são mostrados. Fornecido pelo autor.

As semelhanças entre os espectros de nossas amostras com os espectros utilizados como base, indicam também que não há mudanças estruturais significativas na estrutura do willemita de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$. A valência dos íons dopantes pode ser analisada comparando-se sua estrutura de borda resultante àquelas obtidas de amostras de referência. A figura 19 também apresenta os

espectros de XANES obtidos na borda K de Mn para diferentes óxidos com diferentes estados de oxidação de metal, como, MnO (2+), Mn₂O₃ (3+), MnO₂ (4+). A comparação entre os espectros indica que os íons Mn em nossas amostras assumem o estado de oxidação de 2+, mais um indicativo que substituem os sítios do Zn. Como o espectro XANES é muito sensível ao ambiente local do átomo absorvente, ele também pode ser usado para sondar o local onde os íons dopantes são colocados na estrutura analisada. [39]

O pico pré-borda é originado por uma transição $s \rightarrow d$, no entanto, as regras de seleção dipolar não permitem essa excitação. Essa observação está associada a uma hibridização $p \rightarrow d$, que por sua vez só é possível se o átomo de Mn não apresentar um centro de inversão, como acontece na configuração tetraédrica. Através da Figura 20, é possível observar um pico intenso na região pré-borda, o que pode nos levar a concluir que em nossas amostras os íons Mn²⁺ estão localizados em locais tetraédricos, o que seria esperado considerando-se que os Mn²⁺ estão substituindo o Zn²⁺ na estrutura do Zn₂SiO₄:Mn. [39]

5. CONCLUSÃO

O método da co-precipitação demonstrou ser eficiente na obtenção de pós nanoestruturados de sistema $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$, cuja estrutura é quimicamente estável e apresentou ser monofásico em determinadas temperaturas, como a fase beta em 750 °C e a fase alfa em 950 °C e polifásico, coexistindo ambas as fases cristalinas.

As técnicas de caracterização permitiram uma melhor compreensão estrutural e morfológica do comportamento das amostras de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ em sua forma nanoestruturada. Através das análises de difração de raios X (DRX) e os espectros de espalhamento Raman, foi possível verificar que as amostras possuem estrutura ortorrômbica. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as partículas apresentaram tamanhos médios na ordem de 50~60 nm.

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência foi possível verificar qual é a emissão característica do $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanocristalino produzido, a qual está na faixa do espectro de luz visível, especificamente na região da cor verde (523 nm) e seus dados indicam que as emissões das duas fases são devidas ao mesmo fator, ou seja, a transição ${}^4\text{T}_1(4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(6\text{S})$ é permitida e ocorre por causa dos íons do material dopante Mn^{2+} substituírem os íons de Zn^{2+} na rede cristalina. As diferentes fases observadas não interferiram para que ocorresse o deslocamento dos picos de emissão, entretanto, o que foi notado é que, de acordo com a quantidade de dopante a intensidade diminui de maneira impactante, assim, para este trabalho, dopagens com no mínimo 1,5% e máximo de 3% são indicadas para obter respostas luminescentes.

As técnicas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial permitiram observar, de acordo com a capacidade do instrumento de medida, as perdas de massa decorrentes do processo de calcinação e o tempo de transições de fase da estrutura cristalina, permitindo assim, observar a temperatura que ocorre a transformação da fase beta, a qual é próxima de 750 °C e a formação da fase alfa em 950 °C.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X fornecem o acesso a informações morfológicas da estrutura. As medidas foram feitas na borda K de absorção do elemento Mn para as amostras de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$. O espectro de absorção pode ser dividido para a interpretação em duas regiões: XANES e EXAFS. Pelos espectros XANES teóricos comparados com os experimentais, analisamos que possivelmente os íons Mn^{2+} substituem os íons de Zn^{2+} na estrutura de $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$.

6. TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se para trabalhos futuros as seguintes atividades:

- Mudança no método de preparação (ex: método hidrotermal) para se ter uma comparação entre os métodos, em relação ao tamanho dos grãos, organização estrutural, fotoluminescência, entre as outras já citadas neste trabalho;
- Mudança dos materiais precursores para se obter diferentes morfologias;
- Diferentes elementos dopantes, como exemplo Eu^{3+} , Ce^{3+} e Pr^{3+} .

7. REFERÊNCIAS

- (1) Joachim Piprek, **Semiconductor optoelectronic devices - Introduction to physics and simulation**. San Diego: Academic Press, 2003.
- (2) O. d. S. Santos, **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização electroluminescentes**. 2008. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- (3) GOZZI, G et al. Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄: Mn using impedance spectroscopy. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [s.l.], v. 39, n. 17, p.3888-3894, 17 ago. 2006. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/17/027>
- (4) WANG, Ying; CAO, Guozhong. Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 18, n. 12, p.2787-2804, jun. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cm052765h>
- (5) C. N. Rao and A. K. Cheetham, J. Mater. **The Chemistry of Nanomaterials**. Wiley-VCH, 2004.
- (6) Rodrigues, J. C. F. **Crescimento e caracterização de fibras de TiO₂ e nano/microcristais de ZnO**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.
- (7) 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**, [s.l.], v. 688, p.775-782, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.266>
- (8) MIR, L. El et al. Synthesis and luminescence properties of ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composite based on nanosized zinc oxide-confined silica aerogels. **Physica B: Condensed Matter**, [s.l.], v. 388, n. 1-2, p.412-417, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.151>
- (9) JIANG, Yaqi et al. Syntheses and optical properties of α - and β -Zn₂SiO₄: Mn nanoparticles by solvothermal method in ethylene glycol–water system. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 120, n. 2-3, p.313-318, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.002>.
- (10) ZHU, Junjie et al. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. **Materials Letters**, [s.l.], v. 47, n. 1-2, p.25-29, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x\(00\)00206-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-577x(00)00206-8)
- (11) FIGUEIREDO, A.t. de et al. Structural XANES characterization of Ca_{0.99}Sm_{0.01}TiO₃ perovskite and correlation with photoluminescence emission. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 544, p.43-48, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.027>.
- (12) RAUBACH, Cristiane W. et al. Structural and optical approach of CdS@ZnS core–shell system. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 536, p.96-99, maio 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.03.09>

- (13) SANTANA, Yuri V. B. de et al. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 110, n. 12, p.123507, 15 dez. 2011. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3666070>
- (14) DABBOUSI, B. O. et al. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. **Applied Physics Letters**, [s.l.], v. 66, n. 11, p.1316-1318, 13 mar. 1995. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.113227>
- (15) BROWN, Gilbert M.; SUTIN, Norman. A comparison of the rates of electron exchange reactions of ammine complexes of ruthenium(II) and -(III) with the predictions of adiabatic, outer-sphere electron transfer models. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 101, n. 4, p.883-892, fev. 1979. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00498a016>
- (16) HAGFELDT, Anders.; GRAETZEL, Michael.. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 95, n. 1, p.49-68, jan. 1995. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr00033a003>
- (17) SANTOS, Marina Luís Paiva. **A Emergência dos Nanomateriais na Ciência, Tecnologia e Sociedade**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2010.
- (18) CURCIO, A. L. **Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base ZnS**. 2016. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2016.
- (19) NANOCELL, Instituto. NANOTECNOLOGIA À BASE DE MICRO-ORGANISMOS! Fungo Que Produz Nanomateriais. **Nanocell News**, [s.l.], v. 3, n. 10, 16 maio 2016. Instituto Nanocell. <http://dx.doi.org/10.15729/nanocellnews.2016.05.16.004>
- (20) GONZAGA, Luiziana A.. **Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO₂ e dopados com terras raras**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2017.
- (21) CARR, Olívia. **Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT:PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2015.
- (22) ICSD Web; FIZ Karlsruhe. **Web version 3.3.0**. Disponível em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/search/index.xhtml>. Acesso em: 25/06/19.
- (23) Stefanelo, Josiani Cristina. **Estudo das propriedades eletro-óptica de dispositivos eletroluminescentes confeccionados com um compósito híbrido**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.
- (24) SIVAKUMAR, V. et al. Low-temperature synthesis of Zn₂SiO₄: Mn green photoluminescence phosphor. **Journal Of Luminescence**, [s.l.], v. 132, n. 8, p.1917-1920, ago. 2012. Elsevier BV.
- (25) HU, Guiqing et al. Molten salt synthesis of Zn_{1.8}Mn_{0.2}SiO₄ luminescent materials in NaCl–ZnCl₂ eutectic salt. **Ceramics International**, [s.l.], v. 42, n. 6, p.7852-7856, maio 2016. Elsevier

BV.

(26) MATOS, Maria Auxiliadora Costa. **Análise Gravimétrica**. Juiz de Fora: Slide, 2012. Color.

(27) KOLTHOFF, I. M.. Theory of Coprecipitation. The Formation and Properties of Crystalline Precipitates. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 36, n. 3, p.860-881, jan. 1931. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j150333a008>

(28) Universidade de São Paulo. **Unidade 5: Difração de Raios X**. São Paulo, 2017. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4348295/mod_resource/content/1/PMT3100_2017-Un05-DRX-v1.0.pdf. Acesso em: 25/06/2019.

(29) KITTEL, Charles. **Introdução a Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.a., 1978.

(30) DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G.. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCR, 2007.

(31) MESQUITA, A., **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Pb1-xLaxTiO3 em escala nanométrica**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

(32) RIBEIRO, Emerson Schwingel et al. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, [s.l.], n. 2, p.1-23, 17 set. 2018. Universidade Estadual de Campinas. <http://dx.doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9610>

(33) SILVA, Isaías Ferreira da; DAMIANI, Furio; TATSCH, Peter Jürgen. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. Campinas: 2000.

(34) RODRIGUES, Ariano de Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s.l.], v. 34, n. 4, p.1-9, dez. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1806-11172012000400009>

(35) WEST, Anthony R.. A. R. West. Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley and Sons, 1985 Paper back. **Crystal Research And Technology**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.166-166, jan. 1986. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.2170210140>.

(36) WENDHAUSEN, Paulo A. P.; RODRIGUES, Guilherme V.; MARCHETTO, Otávio. **Análises Térmicas**. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. Disponível em <https://docplayer.com.br/4015612-Professor-paulo-a-p-wendhausen-dr-ing-elaborado-por-guilherme-v-rodrigues-e-otavio-marchetto.html>. Acesso em: 25/06/19.

(37) DENARI, G. B. ; CAVALHEIRO, E. T. g. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. Ogr. por Gabriela Bueno Denari e Eder Tadeu Gomes cavalheiro. Material de Apoio Teórico/Prático. São Carlos: IQSC, 2012. 41 p.

(38) OMRI, K.; ALYAMANI, A.; MIR, L. El. Photoluminescence and cathodoluminescence of Mn doped zinc silicate nanophosphors for green and yellow field emissions displays. **Applied Physics**

A, [s.l.], v. 124, n. 2, p.1-7, fev. 2018. Springer Nature.

(39) ALMEIDA, V.m. de et al. Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. **Journal Of Alloys And Compounds**, [s.l.], v. 655, p.406-414, jan. 2016. Elsevier BV.

(40) STUEBEN, Ben L. et al. Manganese K-edge XANES studies of Mn speciation in Lac des Allemands as a function of depth. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 76, n. 1-2, p.113-120, fev. 2004. Elsevier BV.