



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**



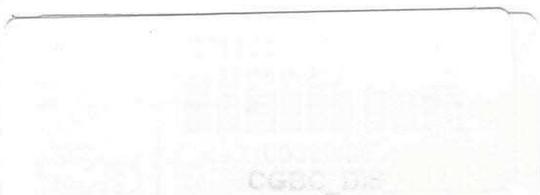
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$)
DOPADO COM ÍONS TERRAS RARAS Eu^{3+} e Tb^{3+}**

BRÁULIO SILVA BARROS

Campina Grande – PB

- 2005 -



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO, CARACTERIZAÇÃO E
PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO ALUMINATO DE ZINCO ($ZnAl_2O_4$)
DOPADO COM ÍONS TERRAS RARAS Eu^{3+} e Tb^{3+}

Bráulio Silva Barros*

*Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA QUÍMICA.*

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais não Metálicos

**Bolsista do CNPq - Brasil*

Orientadora: Profa. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-orientadora: Profa. Dr^a. Lucianna da Gama Vieira

Agência Financiadora: (RENAMI-CNPq)

Campina Grande - PB

- Março / 2005 -



B277s

Barros, Braulio Silva

Síntese por reação de combustão, caracterização e propriedades luminescentes do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) dopado com íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} / Braulio Silva Barros. - Campina Grande, 2005.

102 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

1. Terras Raras 2. Síntese por Reação de Combustão 3. Luminescência 4. Dissertação I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo II. Vieira, Lucianna da Gama III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 661.43:543.65(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DO ALUNO BRÁULIO SILVA BARROS

Título: Síntese por Reação de Combustão, Caracterização e Propriedades Luminescentes do Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) Dopado com Íons Terras Raras Eu^{3+} e Tb^{3+} .

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Profa. Ana Cristina F. de Melo Costa (Doutor)

Aprovado (A) com distinção

Ana Cristina F. de Melo Costa
(Orientadora)

Profa. Lucianna da Gama F. Vieira (Doutor)

Aprovado (A) com distinção

Lucianna da Gama F. Vieira
(Orientadora)

Profa. Crislene Rodrigues da S. Moraes (Doutor)

Aprovado (A) com distinção

Crislene Rodrigues da S. Moraes
(Examinadora Interno)

Prof. Severino Alves Júnior (Doutor)

Aprovado (A) com distinção

Severino Alves Júnior
(Examinador Externo)

Campina Grande, 22 de março de 2005

*À meu filho Vinícius Rodrigues Barros,
com todo amor que um pai pode ter por
seu filho, DEDICO este trabalho*

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por permitir essa grande vitória na minha vida.

A meus pais, **Luiz Paulino da Silva (in memória)** e **Inês de Oliveira Silva**, que sempre me apoiaram e incentivaram para a realização deste sonho. Amo vocês.

A minha esposa **Nilene Rodrigues dos Santos Barros**, que estava sempre dando apoio para a realização deste trabalho. Te amo muito.

A meus irmãos, **Tatiana, Clara e Junior**. Amo muito vocês.

A toda a minha família, **Tânia, Elizabeth, Conrado, Eisenhower (in memória), Lúcia e Raimundo** pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

A **Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa e a Lucianna da Gama**, minhas orientadoras, pessoas a quem aprendi a ter grande admiração, respeito e amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Química.

A todos os meus amigos do curso **Renato, Romualdo, Mike, Renata**, etc.

Aos examinadores **Dra. Crislene Rodrigues Silva Marais (DEMA / UFCG)** e **Dr. Severino Alves Junior (DQF / UFPE)**, por terem aceito ao convite, contribuindo para o crescimento do nosso trabalho.

A colaboração da **Profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami** do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pela realização dos ensaios de caracterização.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

A Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e ao CNPq pelo apoio financeiro.

AGRADEÇO

RESUMO

Este trabalho propõe a obtenção de pós de aluminato de zinco dopados com íons terras raras, utilizando a síntese por reação de combustão. Método que se destaca por sua simplicidade, baixo custo e capacidade de obtenção de pós cristalinos com elevada pureza e homogeneidade química.

O aluminato de zinco foi escolhido como matriz para os íons terras raras, devido a sua alta estabilidade térmica e transparência para comprimentos de onda na faixa de luz visível. Devido às propriedades ópticas interessantes dos elementos terras raras, tais como: espectros de emissão apresentando bandas finas, comprimento de onda de emissão e tempo de vida fluorescente longos, os pós produzidos apresentaram propriedades interessantes para aplicações fotoluminescentes, como fósforos em displays de alta eficiência. Foram usados para a dopagem os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} , emitindo respectivamente as cores-luz, vermelho e verde em bandas com larguras espectrais particularmente finas, típicas dos elementos terras raras, quando excitados por meio de radiação ultravioleta. Verificou-se que o aumento da concentração de dopante na matriz aumenta a intensidade de luminescência. Efeito contrário ocorre quando se atinge uma concentração crítica de dopante, ou seja, concentração onde a distância entre íons dopantes na matriz atinge um valor crítico (raio crítico). Abaixo deste valor o efeito da auto-supressão, que consiste na transferência de energia entre íons de mesma espécie sem a emissão de luz visível, diminui gradualmente a intensidade de luminescência dos pós. A adição de dopantes em quantidades mais significativas proporcionou a

formação de fase secundária, devido à baixa solubilidade dos íons terras raras na matriz cristalina.

ABSTRACT

This work proposes the obtaining of powders of rare earth ions doped zinc aluminate, using the synthesis for combustion reaction, method that stands out for its simplicity, low cost and capacity of obtaining of crystalline powders with high purity and chemical homogeneity.

The zinc aluminate was chosen as host for the rare earth ions, due to its high thermal stability and transparency for wave lengths in the strip of visible light. Due to the interesting optical properties of the rare earth elements, such as: emission spectra presenting fine bands, length of emission wave and long time of fluorescent life, the produced powders presented interesting properties for photoluminescent applications, as phosphors in displays of high efficiency. They were used for the doped the ions rare earth Eu^{3+} and Tb^{3+} , emitting respectively color-shines them, red and green in bands with particularly fine ghastly widths, typical of the elements rare lands, when excited by means of ultraviolet radiation. It was verified that the increase of the doped concentration in the host increases the luminescence intensity. Contrary effect happens when it reached a concentration it criticizes of doped, that is to say, concentration where distances it among ions doped in the host reaches a value I criticize (I stripe I criticize). below this value the effect of the solemnity-suppression, that consists of the transfer of energy among ions of same species without the emission of visible light, decreases the intensity of luminescence of the powders gradually. The doped addition in more significant

amounts provided the formation of secondary phase, due to the low solubility of the ions rare lands in the crystalline head office.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA DISSERTAÇÃO

- BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L.; ALVES JÚNIOR, S.; SANTA-CRUZ, P. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização e Síntese do $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ por Reação de Combustão em Diferentes Rotas. In: 48º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2004, CURITIBA - PR. Anais... 2004. v.CDROM. p.1 - 11.
- BARROS, B.; MELO, P. S.; COSTA, A. C. F. M.; OLIVEIRA, J. B. L.; ALVES JÚNIOR, S.; SANTA-CRUZ, P. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Influência do Térbio nas Características Morfológicas e Luminescentes de Pós Nanométricos de Aluminato de Zinco. In: 2º CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL - SULMAT, 2004, Joinville - SC. Anais... 2004. v. CDROM, p. 1-6.
- BARROS, B.; MELO, P. S.; VIEIRA, L. G.; ALVES JÚNIOR, S.; SANTA-CRUZ, P. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Reação de Combustão: Preparação e Caracterização do Aluminato de Zinco Dopado com Európio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - CBCIMAT, 2004, Porto Alegre – RS, 2004. Anais... 2004, 1 CD.
- BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; MELO, P. S.; GAMA, L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FAGURY-NETO, E. Caracterização Morfológica e Luminescente de Nanopartículas de Aluminato de Zinco Dopadas com Eu^{3+} . Cerâmica, 2005 (aceito).

- BARROS, B. S.; MELO, P. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; de SÁ, G. F.; ALVES-Jr., S. Photophysical Properties of Eu^{3+} and Tb^{3+} Doped ZnAl_2O_4 Phosphors Obtain by Combustion Reaction. *Journal of Material Science*, 2005 (submitted).

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DA DISSERTAÇÃO.....	vi
ÍNDICE.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. ALUMINATO DE ZINCO.....	7
2.1.1. Estrutura do Espinélio.....	9
2.2. ÍONS TERRAS RARAS.....	13
2.2.1. Considerações Gerais.....	13
2.2.2. Interação Coulombiana Residual e Acoplamento L-S.....	15
2.2.3. Efeito Stark.....	16
2.2.4. Processo de Transferência Intramolecular.....	18
2.3. REAÇÃO DE COMBUSTÃO.....	19
2.3.1. Combustíveis.....	25
2.3.2. Síntese de Fósforos por Reação de Combustão.....	26
2.4. APLICAÇÕES PARA FOSFOROS.....	27
2.4.1. Lâmpadas fluorescentes.....	28
2.4.2. Televisão colorida com tubo de raios catódicos (TRC).....	29

2.4.3.	Novas tecnologias de tela plana.....	30
2.4.3.1.	Monitores de emissão de campo (Field Emission Display – FED)	30
2.4.3.2.	Monitores de plasma (Plasma Display Panels – PDP).....	32
2.4.4.	Radiografia médica.....	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1.	MATERIAIS	36
3.2.	MÉTODO.....	37
3.2.1.	Síntese dos Pós	39
3.2.2.	Caracterização dos Pós	42
3.2.2.1.	Difração de raios-X.....	42
3.2.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	45
3.2.2.3.	Espectroscopia de fluorescência na região do UV-Vis (excitação e emissão)	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1.	Características da Reação de Combustão	51
4.2.	Difração de Raios-X (DRX).....	52
4.2.1.	Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}	53
4.2.2.	Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}	56
4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.3.1.	Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}	60
4.3.2.	Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}	68
4.4.	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	75

4.5. Espectroscopia Eletrônica de Excitação.....	79
4.5.1. Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}	79
4.5.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}	80
4.6. Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	81
4.6.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}	85
5. CONCLUSÕES.....	89
6. SUGESTÕES.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 – Materiais utilizados na obtenção de pós-cerâmicos pelo processo de reação por combustão.....	37
Tabela 3.2 – Nomenclatura dos sistemas preparados em função do tipo de íon dopante e de sua respectiva concentração nas amostras obtidas por reação de combustão.....	40
Tabela 4.1 –Tempo e cor da chama de combustão das amostras dopadas com európio e com térbio.....	52
Tabela 4.2 – Teor de dopante da amostra, grau de cristalinidade do pó resultante, tamanho de cristalito e parâmetros de rede da fase majoritária, espinélio, nas amostras dopadas com európio.....	56
Tabela 4.3 – Teor de dopante da amostra, grau de cristalinidade do pó resultante, tamanho de cristalito e parâmetros de rede da fase majoritária, espinélio, nas amostras dopadas com térbio.....	59

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Representação do modelo estrutural de uma célula unitária com estrutura espinélio do $ZnAl_2O_4$, mostrando os sítios octaédricos e tetraédricos. Zn^{2+} (átomos azuis), Al^{3+} (átomos verdes) e O^{2-} (átomos vermelhos).....	10
Figura 2.2 – Deslocamento dos anions oxigênio na direção [111].....	12
Figura 2.3 – Gráfico de densidade de probabilidade radial em função da distancia do núcleo para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s no íon Gd^+	14
Figura 2.4 – I: Níveis de energia do Er^{3+} . A energia do estado 4f da teoria de Hartree, a), é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é o $^4I_{15/2}$. II: Efeito Stark.....	17
Figura 2.5 – Representação esquemática do efeito antena.....	19
Figura 2.6 – Formas de excitação e aplicações para fósforos.....	28
Figura 2.7 – Lâmpadas fluorescentes tricromáticas e esquema básico de funcionamento de uma lâmpada fluorescente.....	29
Figura 2.8 – TV colorida e os componentes básicos de um tubo de raios catódicos.....	30
Figura 2.9 – Esquema de funcionamento de um monitor FED.....	31
Figura 2.10 – Monitores de plasma e estrutura dos microtubos fluorescentes.....	32

Figure 2.11 – Radiografia obtida com uso de intensificador de tela e modelo esquemático dos sistemas de radiografia.....	33
Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese por reação de combustão para a obtenção da fase $ZnAl_2O_4:TR^{3+}$ ($TR \Rightarrow Eu$ ou Tb).....	38
Figura 3.2 – Seqüência da reação de combustão: (a) solução aquosa dos nitratos, (b) liberação dos gases. (c) ignição da reação, (d) eliminação de resíduos da reação, (e) produto (flocos porosos) resultante da combustão, (f) pó fino desaglomerado em almofariz.....	41
Figura 3.3 – Difratorômetro de raios-X, Shimadzu, modelo XRD-6000.....	43
Figura 3.4 – Distinção entre picos cristalinos e fase amorfa em difratogramas de raios-X.....	45
Figura 3.5 – Microscópio eletrônico de varredura, Philips XL-30 FEG com sistema de EDS.....	47
Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro.....	48
Figura 3.7 – Espectrofluorímetro, ISS, modelo K2.....	49
Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X dos pós de $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ obtidos por reação de combustão.....	54
Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X dos pós de $ZnAl_2O_4:Tb^{3+}$ obtidos por reação de combustão.....	58
Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,01 mol de európio (a) x3k e (b) x40k.....	63

- Figura 4.4** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol de európio (a) x15103 e (b) x50k.64
- Figura 4.5** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,05 mol de európio (a) x15k e (b) x30k.65
- Figura 4.6** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,075 mol de európio (a) x6987 e (b) x7500.66
- Figura 4.7** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,1 mol de európio (a) x10k e (b) x30k.67
- Figura 4.8** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,01 mol de térbio (a) x10k e (b) x30k.70
- Figura 4.9** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol de térbio (a) x15k e (b) x40k.....71
- Figura 4.10** – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,05 mol de térbio (a) x50k e (b) x50k.....72

Figura 4.11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,075 mol de térbio (a) x15k e (b) x30k.	73
Figura 4.12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,1 mol de térbio (a) x7500 e (b) x16585.	74
Figura 4.13 – Espectro de dispersão de raios-X (EDS) do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de európio.....	77
Figura 4.14 – Espectro de dispersão de raios-X (EDS) do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de térbio.....	78
Figura 4.15 – Espectro de excitação do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol Eu^{3+}	79
Figura 4.16 – Espectro de excitação do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol Tb^{3+}	80
Figura 4.17 – Espectro de emissão do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol Eu^{3+}	83
Figura 4.18 – Espectros de emissão dos pós de $ZnAl_2O_4$ dopado com diferentes concentrações de Eu^{3+}	84
Figura 4.19 – Espectro de emissão do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol de Tb^{3+}	86
Figura 4.20 – Espectros de emissão dos pós de $ZnAl_2O_4$ dopado com diferentes concentrações de Tb^{3+}	87

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho enfoca a síntese e a caracterização de pós de aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopado com os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} , utilizando como método de obtenção, a reação de combustão. Para melhor compreensão do assunto, torna-se, portanto necessário entender o que são fósforos a base de semicondutores nanocristalinos dopados com íons terras raras, e como a morfologia e o tipo de dopante determinam suas propriedades luminescentes. Além disso, entender o processo de síntese por reação de combustão e como esse método contribui para a obtenção de pós de fósforos nanométricos com boas características.

Fósforos são materiais capazes de converter certos tipos de energia, radiação ultravioleta, raios-X, bombardeamento de elétrons, fricção ou outra forma de excitação [1], em emissão de radiação eletromagnética, com um excesso de radiação térmica [2]. A radiação eletromagnética emitida por um fósforo, ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho [2]. Este materiais são compostos por uma rede hospedeira inerte e um ativador opticamente excitado, tipicamente metais de transição ou terras raras [3].

A incorporação ou dopagem de íons terras raras em matrizes sólidas semicondutoras, proporcionam luminescência devido às transições entre níveis internos 4f e é observada em vários materiais. Devido a esta forte característica

luminescente em consequência da configuração eletrônica, os íons terras raras, têm sido amplamente utilizados em pesquisas com geração de luz visível por conversão de energia, no estado sólido [4], [5]. Dentre os íons terras raras mais utilizados, destacam-se *európio* e *térbio* em fósforos, *érbio* incorporado em concentrações específicas a cristais, vidros e vitrocerâmicas, através de excitação na região do infravermelho por mecanismos de conversão ascendente de energia (up-conversion) e *túlio* que pode ser excitado na região do ultravioleta e também do infravermelho [6], [7].

Vários materiais semicondutores podem ser utilizados como rede hospedeira, no entanto, os óxidos semicondutores apresentam melhores características quando comparados aos fósforos convencionais a base de enxofre. Óxidos semicondutores apresentam maior estabilidade térmica, alta eficiência de luminescência [3], além de serem quimicamente inertes [8]. Recentemente, muitos materiais óxidos como (Y_2O_3) , (Ga_2O_3) , (Y_2SiO_5) e $(Y_3Al_5O_{12})$, dopados com íons terras raras, tem sido extensivamente estudados como fósforos [9].

O aluminato de zinco é um óxido semicondutor com estrutura do tipo espinélio normal AB_2O_4 , que apresenta um gap de energia em torno de 3,8 eV [10], o que indica a sua transparência para luz com comprimento de onda superior a 320 nm. Atualmente, vários autores têm reportado a obtenção de pós de aluminato de zinco dopado com íons terras raras para uso como fósforos de alta eficiência em displays tipo FED (Field Emission Display) e PDP (Plasma Display Panels) [8],[9],[11]. Características morfológicas e estruturais também são fatores importantes na obtenção de materiais luminescentes.

Segundo Bhagrava e Galagher [12], nanopartículas semicondutoras dopadas com lantanídeos apresentam significativa elevação de transições radiativas e o decréscimo no tamanho das partículas implica diretamente em um aumento da eficiência de emissão de pós-fosforescentes [11],[12], o que justifica o crescente aumento nos estudos sobre lantanídeos dopando materiais nanocristalinos, com partículas de diâmetro inferior a 100 nm.

Fósforos convencionais são comercialmente produzidos por reação de estado sólido (mistura reativa de óxidos) [11],[13],[14], resultando em partículas com tamanho entre 5 e 20 μm [11]. Este método de síntese envolve um processo de vários passos, como, mistura da matéria prima, calcinação a altas temperaturas, lavagem, moagem, classificação (controle do tamanho de partícula), filtragem, secagem e peneiramento [14],[15],[16]. Para aplicações como displays de alta resolução ou dispositivos eletroluminescentes de baixa voltagem, são necessárias partículas com tamanho substancialmente reduzido ($< 5 \mu\text{m}$) [11],[13],[14], desta forma uma moagem adicional se faz necessária para a diminuição do tamanho de partícula dos pós obtidos por reação de estado sólido. Porém a moagem geralmente degrada a eficiência de luminescência devido a introdução de defeitos na superfície das partículas que atuam como centros de recombinação não radiativos [14]. Desta forma, diversos métodos de síntese de materiais cerâmicos capazes de proporcionar a obtenção de pós nanométricos e cristalinos, vêm sendo desenvolvidos em escala de laboratório. Dentre os vários podemos citar a síntese hidrotérmica [17],[18], a co-precipitação [17] e o método sol-gel [19], [20]. A síntese por

reação de combustão destaca-se como um método alternativo e seguro para a preparação de pós com elevado grau de pureza e partículas nanométricas.

Assim, o objetivo deste trabalho se constituiu na síntese, e na caracterização estrutural, morfológica e luminescente de pós de aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) dopados com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , obtidos pelo método de síntese por reação de combustão, visando sua aplicabilidade como fósforos de alta eficiência.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALUMINATO DE ZINCO

O Aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) é um óxido semicondutor com estrutura tipo espinélio conhecido por sua larga energia de espaçamento entre bandas (*bandgap*). Este material tem um arranjo de empacotamento fechado com estrutura cúbica de face centrada e grupo de simetria espacial $Fd3m$ [21]. A energia de espaçamento entre bandas (*bandgap*) do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) policristalino é aproximadamente 3,8 eV [22], indicando sua transparência para comprimentos de onda maiores que 320 nm, o que o torna útil na fabricação de dispositivos fotoeletrônicos. Este material é mundialmente usado em suportes catalíticos [23],[24], camadas ópticas [25],[26], como rede hospedeira na fabricação de pigmentos [25],[26],[27] e como catalisador para a redução de gases do tipo buteno e butadieno [28],[29].

O método mais comum para a obtenção deste óxido é o método cerâmico de mistura de óxidos convencional, o qual envolve reações no estado sólido de óxidos metálicos. Entretanto para atingir a completa reação são necessárias altas temperaturas da ordem de 1300 K, sendo mantida por vários dias [30]. Sob estas condições são obtidos materiais com baixa área superficial. Atualmente novos métodos de síntese permitem a obtenção de matérias nanométricos e nanoporosos de estrutura tipo espinélio com alta área superficial [31],[32],[33]. Estas propriedades tornam o aluminato de zinco um

interessante material para uso, como matriz, em sistemas ativos dopados com íons terras raras.

Com o objetivo de minimizar as dificuldades apresentadas, pelo método de mistura de óxidos convencional, diversos métodos químicos de síntese têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de fósforos a base de aluminato de zinco dopado com íons terras raras visando, principalmente, o controle das características dos pós como pureza, morfologia, tamanho médio de partículas e homogeneidade química. Com base neste aspecto será abordada a seguir uma breve revisão de literatura de trabalhos que reportam o uso de alguns métodos de síntese química para a preparação de ZnAl_2O_4 dopado com íons metálicos (metais de transição e terras raras).

Garcia-Hipólito et al. [8] sintetizaram filmes de ZnAl_2O_4 dopados com európio através do processo deposição por spray pirolise ultrasônica. Segundo estes autores a síntese possibilitou a obtenção de filmes finos, apresentando luminescência característica dos íons Eu^{3+} . Este estudo também mostrou que tanto cristalinidade como também a intensidade de luminescência destes filmes, são dependentes da temperatura do substrato durante a deposição dos filmes.

Strek et al. [11] obtiveram pós de ZnAl_2O_4 dopados com európio por meio de síntese hidrotérmica. Os resultados mostraram que o tamanho de cristalito obtido (6 nm), sofreu um considerável incremento, quando estes pós foram submetidos a posterior calcinação em 500°C (8 nm) e 1000°C (15 nm). A área superficial dos pós diminuiu com o aumento da temperatura de $240 \text{ m}^2/\text{g}$ em 500°C para $32 \text{ m}^2/\text{g}$ em 1000°C .

O método sol-gel utilizando citratos foi empregado por Duan et al. [34] na obtenção de pós de $ZnAl_2O_4$ dopados com íons Co^{2+} . Segundo estes autores, os pós-calcinados a temperaturas entre 600 e 900°C, tiveram um incremento de 16 para 30 nm no tamanho médio de cristalito.

2.1.1. Estrutura do Espinélio

Os óxidos mistos tipo do espinélio (AB_2O_4) são sistemas interessantes devido a sua natureza peculiar da distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos. O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um óxido com estrutura típica do espinélio que consiste de um arranjo de empacotamento fechado cfc de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalográficamente não equivalentes tetraédricos "A" e octaédricos "B", em que A se refere a cátions no sítio tetraédrico (8a) e B, a cátions no sítio octaédrico (16d) de uma estrutura cúbica com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [21],[22],[28]. Os ânions oxigênio se localizam nos sítios 32e.

Os espinélios são em geral formados pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico), podendo, portanto ser representados como $RO.R_2O_3$. A estrutura cristalina é bastante complexa. Os íons de oxigênio encontram-se densamente empacotados em planos paralelos às faces dos octaedros. No caso do ($ZnAl_2O_4$), o cátion bivalente Zn^{2+} está rodeado por quatro íons de oxigênio em disposição tetraédrica, enquanto o cátion trivalente Al^{3+} está cercado por seis

íons de oxigênio nos vértices do octaedro. Cada íon de oxigênio está ligado a um cátion bivalente e a três cátions trivalentes (Figura 2.1).

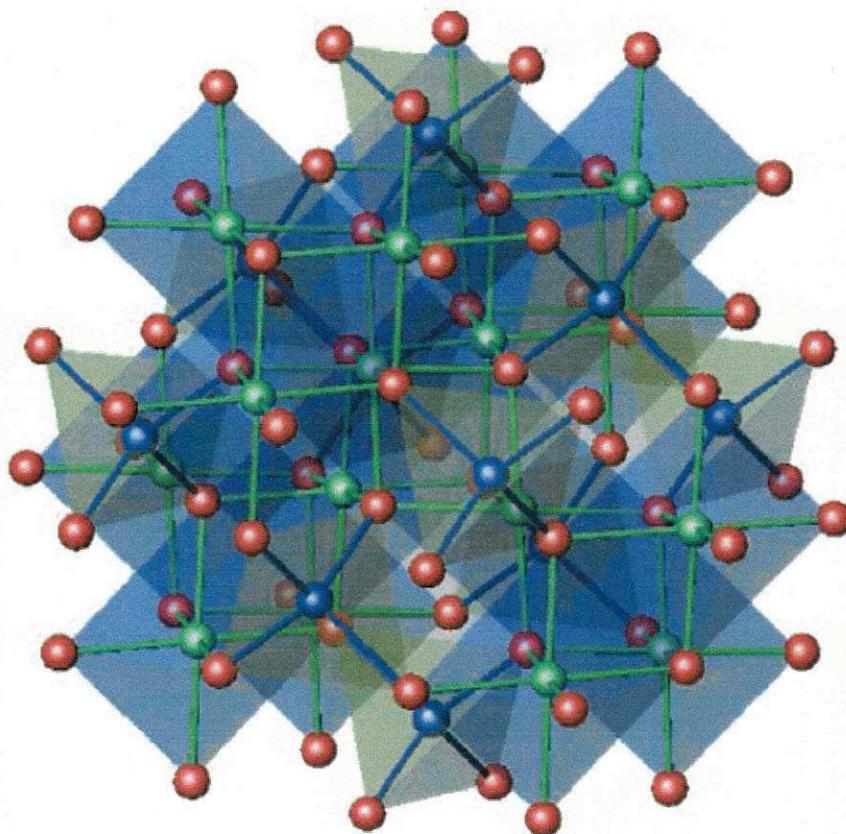


Figura 2.1 – Representação do modelo estrutural de uma célula unitária com estrutura espinélio do $ZnAl_2O_4$, mostrando os sítios octaédricos e tetraédricos. Zn^{2+} (átomos azuis), Al^{3+} (átomos verdes) e O^{2-} (átomos vermelhos) [35].

Há 96 interstícios entre os ânions em uma célula unitária cúbica: 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. Entretanto, somente 24 desses interstícios são ocupados por cátions na estrutura do espinélio, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16, sítios octaédricos [36]. Dessa forma, permanecem 56 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos vazios no

espaço intersticial da estrutura que, conceitualmente, poderia conter um cátion [37]. No entanto, todos os sítios tetraédricos e octaédricos vazios na célula unitária interseccionam-se, em pelo menos duas faces, com um sítio tetraédrico *A* ou um sítio octaédrico *B*. A ocupação simultânea de sítios intersticiais e sítios *A* ou *B* não é permitida devido às distâncias curtas e às interações coulômbicas entre íons hóspedes em um sítio intersticial e íons em sítios *A* ou *B* [38].

Barth e Posnjak [39], apud Sickafus et al. [36], foram os primeiros que notaram que muitos compostos que exibem a estrutura do espinélio podem acomodar uma quantidade significativa de desordem de cátions. Um espinélio normal é aquele em que um único cátion *A* da fórmula unitária ocupa o sítio tetraédrico e os dois cátions *B*, os equivalentes sítios octaédricos. A distribuição pode ser escrita como $(A)[B_2]O_4$, com os colchetes designando sítios octaédricos e os parênteses, sítios tetraédricos. A distribuição alternativa $(B)[AB]O_4$ também é possível, sendo este arranjo designado como perfeitamente inverso. De fato todas as distribuições recaem sobre esses dois extremos. Arranjos intermediários podem ser representados, pela fórmula $(A_i B_{1-i})[A_i B_{2-i}]O_4$, em que *i* é denominado grau de inversão e varia de zero, para um arranjo normal, até 1, para um perfeitamente inverso, constituindo assim série infinita de possibilidades.

Um parâmetro adicional é necessário para a completa descrição de um espinélio. Esse é conhecido como parâmetro de posição de oxigênio *u*. Essencialmente, *u* descreve os desvios da subrede aniônica da configuração de arranjo cúbico fechado regular, variando de acordo com os tamanhos relativos dos cátions na estrutura [40]. Para um valor de *u* igual a 0,25, os

ânions formam um arranjo empacotado cúbico fechado e definem um poliedro de coordenação regular tetraédrica nos sítios 8a (simetria pontual $43m$) e um poliedro de coordenação regular octaédrica sobre os sítios 16d ($m3m$). Quando u aumenta, os oxigênios se deslocam ao longo da direção $[111]$, causando alargamento do sítio tetraédrico, em prejuízo ao sítio octaédrico, conforme ilustrado na Figura 2.2, ou seja, há uma diminuição do tamanho do sítio octaédrico [41].

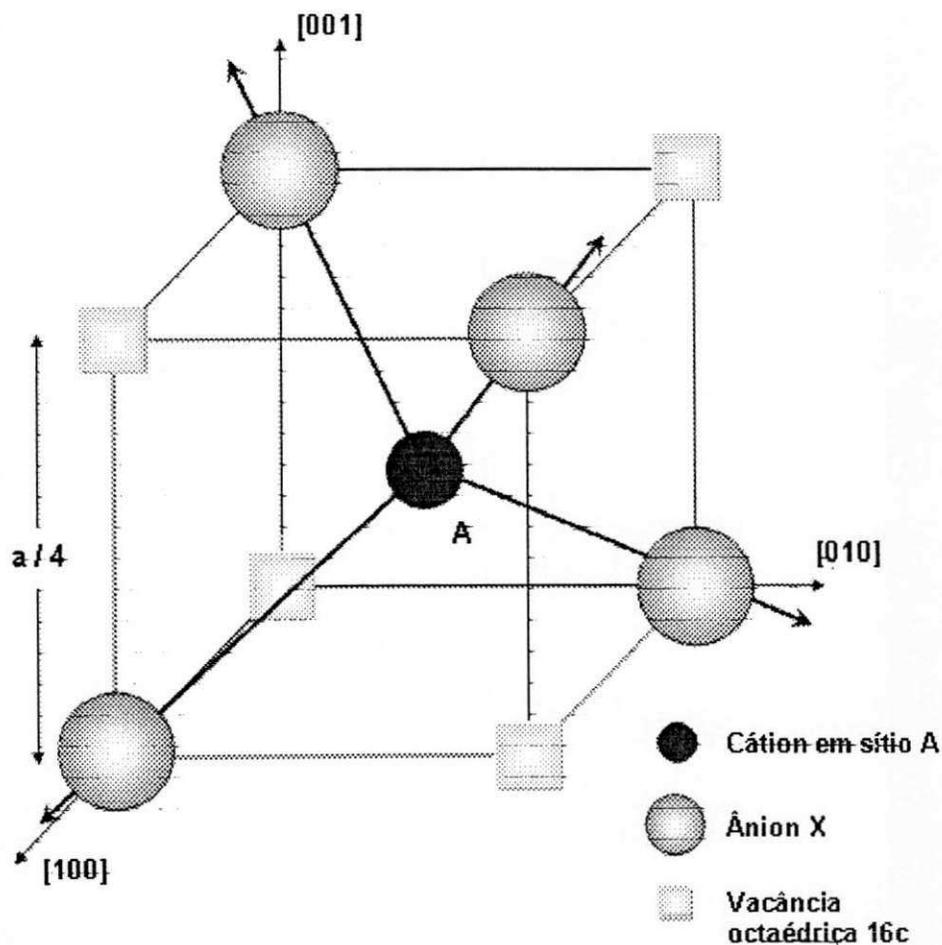


Figura 2.2 – Deslocamento dos ânions oxigênio na direção $[111]$.

2.2. ÍONS TERRAS RARAS

2.2.1. Considerações Gerais

A comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão “metais das terras-raras” para os elementos escândio, ítrio e lantânio a lutécio, inclusive. O termo “serie do lantânio” é reservado para os elementos de números atômicos 57 e 71 (lantânio a lutécio), e o termo “Lantanídeos” é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (cério a lutécio). Os “lantanídeos” são então os quatorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica, nos quais os quatorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados a configuração do lantânio. O lantânio é o elemento protótipo e geralmente, apesar da recomendação da IUPAC, o termo “lantanídeos”, inclui o próprio lantânio. Desses elementos apenas dois não apresentam atividade ótica, são eles o lantânio e o lutécio [42].

Apesar dos elementos lantanídeos originalmente serem conhecidos por “terras-raras”, dada a sua ocorrência em óxidos ou “terras” na nomenclatura arcaica, na verdade mistura de óxidos. Hoje se sabe que não são raros, e a abundância na litosfera é relativamente alta. Atualmente tem-se encontrado, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais contendo terras-raras. O elemento túlio, o menos abundante, é tão comum como o bismuto e mais comum que arsênio, cádmio, mercúrio e selênio. Elementos estes que não são

considerados raros. Depósitos comercializáveis são encontrados nos Estados Unidos, Rússia, Índia, Brasil, China, Austrália [42].

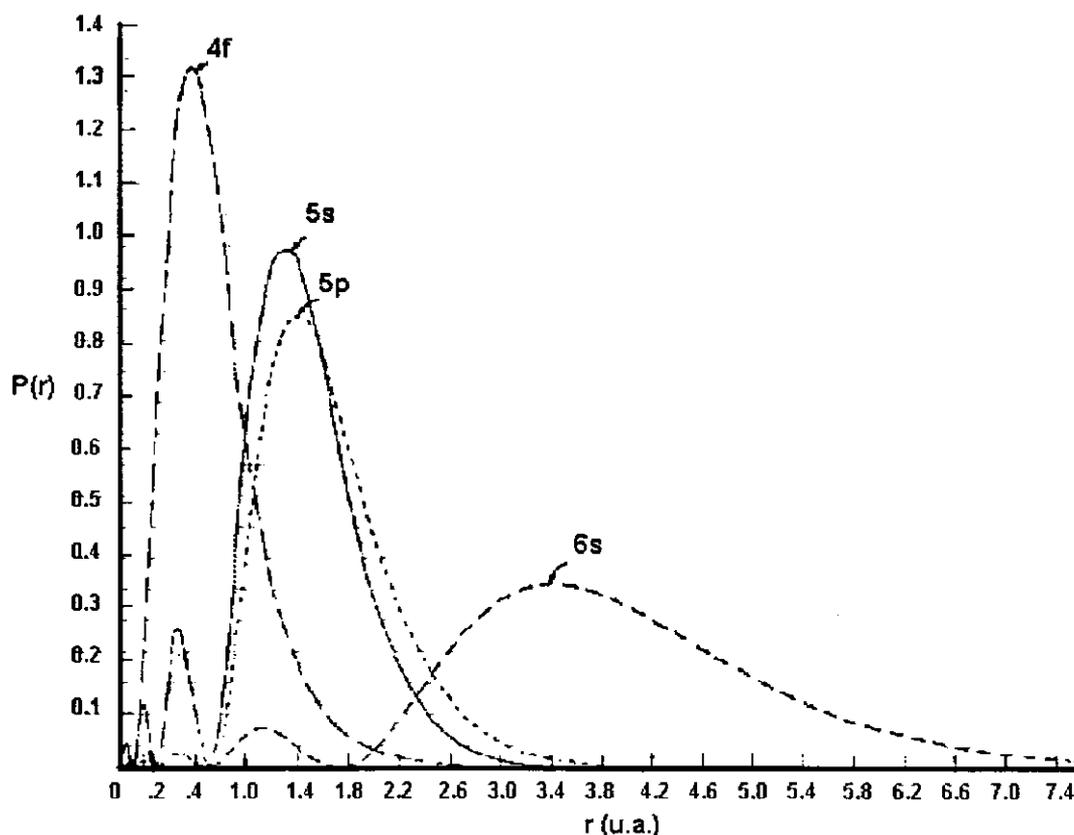


Figura 2.3 – Gráfico de densidade de probabilidade radial em função da distância do núcleo para os orbitais $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ no íon Gd^{3+} [46].

As terras raras possuem uma estrutura eletrônica muito particular. Apesar da presença de três elétrons nas camadas mais externas, no decorrer da série ocorre o preenchimento das orbitais internas $4f$, obtendo-se a configuração eletrônica $(Xe) 4f^n 5d^1 6s^2$ ($0 < n < 14$). A valência dos elementos das terras raras é em geral +3 com raios de aproximadamente 1 Å, e números de coordenação entre 6 e 12. Como os elétrons f estão blindados pelos orbitais

preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 2.3), eles não participam nas ligações químicas. No entanto, quando o íon se encontra em uma matriz sólida, um dos elétrons f é promovido ao orbital externo $5d$ convertendo-se num elétron de valência [43]. No estado de oxidação +3 das terras raras, o íon perde os 3 elétrons dos orbitais externos $5d$ e $6s$, ficando a configuração eletrônica geral: $4f^{N-1}5s^25p^6$, onde os $N-1$ elétrons internos f estão rodeados pelos orbitais $5s$ e $5p$. Enquanto estes $N-1$ elétrons não desempenham um papel determinante nas propriedades químicas, eles são importantes em certas propriedades ópticas e magnéticas destes elementos [44].

2.2.2. Interação Coulombiana Residual e Acoplamento L-S

Na aproximação de Hartree, como primeiro passo na descrição do comportamento dos elétrons num átomo multieletrônico, consideram-se só as interações mais fortes: a interação coulombiana atrativa dos Z elétrons com o núcleo positivo, e a interação coulombiana repulsiva entre eles. Como correções à teoria de Hartree são consideradas também, interações menos intensas: a interação coulombiana residual, que é originada pela interação entre os elétrons da mesma camada, e a interação spin-órbita, que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital. Das correções à teoria de Hartree, a interação coulombiana residual (interação elétron - elétron) é a mais importante. Os momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos \mathbf{s}_i se acoplam entre si para constituir um momento angular de spin total $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$. Analogamente, os momentos angulares individuais \mathbf{l}_i se

acoplam formando um momento angular orbital total $L = \sum l_i$. Devido à interação coulombiana residual os estados de energia de uma mesma configuração dependem dos valores de S e L . Estes níveis são $(2S+1)$ degenerados e representados por: ^{2S+1}L . Por convenção, os valores de $L = 0,1,2,3,\dots$ são representados pelas letras S,P,D,F,\dots respectivamente. O estado com os valores máximos de S e L (S_{\max} e L_{\max}) tem a menor energia (primeira parte da regra de Hund).

A interação spin-órbita acopla os vetores S e L , formando o momento angular total $J = S + L$. Este acoplamento, conhecido também como acoplamento Russell-Saunders, levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de multipletos $^{2S+1}L_J$ (notação utilizada em espectroscopia). No acoplamento L-S o estado de menor energia é aquele que tem os valores de S e L máximos. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo está dado pelo $J = J_{\max} = L_{\max} + S_{\max}$, caso contrário $J = J_{\min} = |L_{\max} - S_{\max}|$ (segunda parte da regra de Hund).

2.2.3. Efeito Stark

Um efeito importante provocado pela interação dos átomos de lantanídeos com a matriz sólida é o deslocamento dos níveis de energia atômicos $^{2s+1}L_j$ em $2J+1$ níveis devido ao campo eletrostático externo E (fraco) gerado pelo sólido, o efeito Stark. A energia de interação deste campo elétrico com o momento de dipolo do átomo é representada como um termo adicional $H_{\text{elétrico}} = eE \cdot r$ no Hamiltoniano do sistema [43].

Ao interagir com a radiação eletromagnética, os íons terras raras com os orbitais 4f incompletos, absorvem energia seja via transferência de um ligante [47], via bandas de transferência de carga ou bandas $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ com decaimento não radiativo aos termos excitados da configuração 4f, ou diretamente pelos níveis 4f. Colocando-se a molécula em um campo elétrico poderemos observar que as linhas principais do espectro são desdobradas em uma série de outras linhas. A magnitude do efeito Stark depende apenas da força do campo elétrico e do momento dipolar da molécula.

A Figura 2.4 mostra os níveis de energia do Er^{3+} obtidos a partir das correções do estado $4f^{11}$ pelas interações coulombiana residual, spin-órbita e efeito Stark.

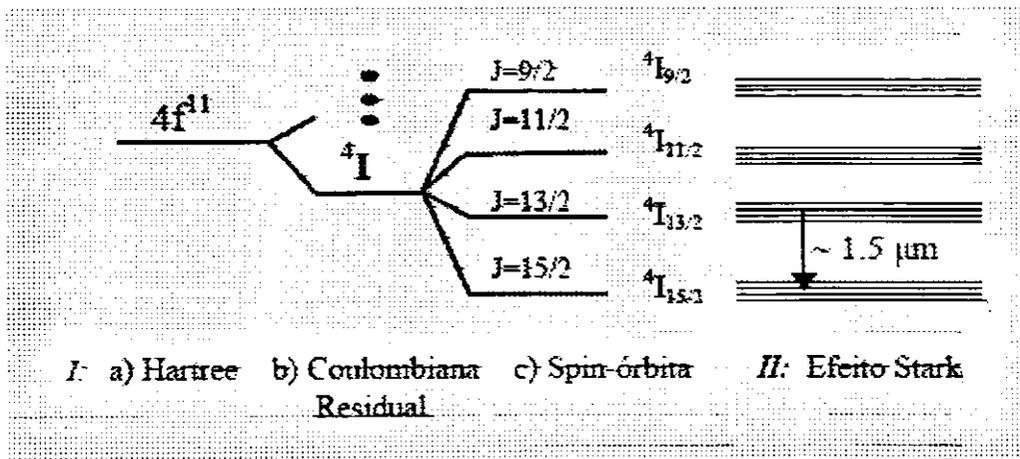


Figura 2.4 – I: Níveis de energia do Er^{3+} . A energia do estado 4f da teoria de Hartree, a), é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-órbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é o $4I_{15/2}$. **II:** Efeito Stark [43].

Da primeira parte da regra de Hund o estado fundamental do Er^{3+} é o nível 4 vezes degenerado 4I com $L_{\text{max}} = 6$ e $S_{\text{max}} = 3/2$. Devido a interação spin – órbita o nível 4I se divide então em 4 multipletos: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$. Como o orbital $4f$ está preenchido em mais da metade de sua capacidade, da segunda parte da regra de Hund o nível fundamental é o $^4I_{15/2}$ (com $J = J_{\text{max}} = L_{\text{max}} + S_{\text{max}} = 15/2$). A emissão a aproximadamente $1.5 \mu\text{m}$ é devida à transição do primeiro nível excitado $^4I_{13/2}$ ao fundamental: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

2.2.4. Processo de Transferência Intramolecular

Quando um ligante seja orgânico ou inorgânico (matriz cristalina), absorve radiação, há uma transição eletrônica do seu estado singlete fundamental para um estado singlete excitado, seguido de uma perda energética para o estado tripleto excitado. Esta energia é transferida para o íon lantanídeos ou perdida através de decaimentos não radioativos. Ao receber a energia captada pelo ligante, que atua como antena, o íon emite sua radiação característica no visível, este processo é conhecido por **efeito antena** [48]. O processo de conversão de energia na forma de luz, mostrado na Figura 2.5, é regido pelas três seguintes etapas:

- I. Absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes que atuam como “antenas”, seguida de processos não radiativos internos, populando assim os níveis excitados destas moléculas;

- II. Transferência de energia (ΔE) do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon lantanídeo;
- III. Emissão de radiação característica no visível pelo íon lantanídeo.

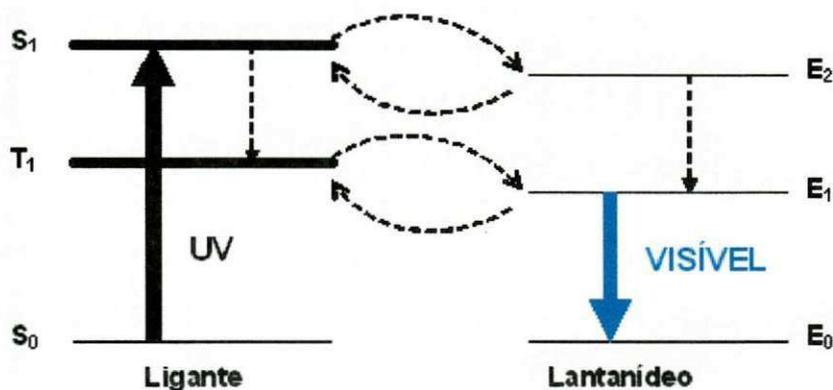


Figura 2.5 – Representação esquemática do efeito antena.

2.3. REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo [49]. A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos.

Podemos também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água [50].

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor [49]. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantindo uma excelente homogeneização da solução.

Os nitratos metálicos reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco, e geralmente cristalino [49]. Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão se não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a uréia geralmente ocorre com uma auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar na aparência de uma chama, que pode alcançar temperaturas elevadas (superiores a 1000°C) [51].

Além da uréia, vários outros combustíveis têm sido usados na síntese por combustão de óxidos cerâmicos mistos e puros, tais como a triazina tetraformol (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazida maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) e carbohidrazida

(CO(N₂H₃)₂). Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na capacidade de "redução de pó" e na quantidade de gases por eles gerados, fatores que obviamente afetam as características do produto de reação. A ureia tem a mais baixa redução do pó (valência total +6) e produz um pequeno volume de gases (4 mol/mol de ureia). As vantagens de se usar a ureia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos [52]. Segundo alguns autores [50], [52], utilizando-se teor de ureia em excesso na reação, os gases gerados são liberados mais rapidamente e com maior dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização, evitando-se a formação de aglomerados duros e/ou crescimento das partículas.

No campo de propelente e explosivos, a mistura de combustão composta pelo combustível e o oxidante comumente é caracterizada pelos parâmetros razão de mistura \varnothing_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente \varnothing e coeficiente estequiométrico dos elementos \varnothing_e . A deficiência ou excesso, de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, que é definida pela expressão:

$$\varnothing = \frac{\varnothing_s}{\varnothing_m} \quad (2.7)$$

Onde \varnothing_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores de $\varnothing > 1$, a mistura é considerada

deficiente em combustível; para $\emptyset < 1$ a mistura é rica em combustível; e $\emptyset = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente [49].

Para Backman, citado por Jain et al. [49], a expressão que define \emptyset não considera a energia elementar contida simultaneamente nos elementos oxidantes e redutores, particularmente nos casos em que o combustível contém elementos oxidantes e elementos combustíveis, isto em elementos redutores. Assim, para incluir o efeito da energia dos elementos que constituem a mistura de combustão, Backman propôs outro parâmetro, \emptyset_e , denotado por coeficiente estequiométrico dos elementos e definido por:

$$\emptyset_e = \frac{\text{composição em elementos oxidantes}}{\text{composição em elementos redutores}} \quad (2.8)$$

ou

$$\emptyset_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad (2.9)$$

Como podemos observar nas equações acima, o coeficiente \emptyset_e considera tanto o peso como também a valência dos elementos presentes. O combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica quando $\emptyset = \emptyset_e = 1$. Então, o cálculo de \emptyset_e pode ser utilizado para corrigir as equações de combustão, isto é, a relação estequiométrica entre o combustível e o oxidante, em misturas com excesso ($\emptyset_e < 1$) ou com deficiência de combustível.

Com a intenção de simplificar o método proposto por Backman, Jain et al. [49] propôs um método simples, também aplicável a sistemas com mais de

dois componentes, para determinar rapidamente a estequiometria do sistema. O método baseia-se no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das respectivas valências for igual, desta forma podemos concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, como podemos observar nas equações abaixo:

$$\phi_e = 1 = \frac{\sum(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}{(-1)\sum(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})} \quad (2.10)$$

$$\sum(\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (2.11)$$

Para a resolução dos cálculos acima, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes +4 e +1. O oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio apresenta valência zero. Os valores de parâmetros de mistura calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman.

Jain e colaboradores [49], demonstraram que, na mistura estequiométrica, existe uma relação entre a força oxidante e redutora total e o calor da reação, calculada a partir dos calores de formação dos reagentes e produtos de reação quando se tem uma mistura estequiométrica. A exploração destes conceitos para a síntese de óxidos cerâmicos se verifica quando se

consideram os cátions metálicos com as valências que apresentarão nos óxidos finais.

A temperatura da chama produzida pela combustão depende da força redutora disponível e da quantidade de gases que se forma, condições estas que influenciam as características do pó produzido. Temperaturas elevadas favorecem a cristalização e sinterização do pó e quanto maior a quantidade de gases gerados maior será a dissipação de energia, ou seja, menor será a quantidade de energia disponível para a sinterização e cristalização [53].

Fumo [53] observou que segundo Manoharan e Patil [54], o mecanismo das reações de combustão pode ser resumido nos seguintes passos:

- I. Fusão dos nitratos e da uréia (também chamada carbamida) e eliminação das águas de hidratação.
- II. Decomposição da uréia em biureto e NH_3 a $240\text{ }^\circ\text{C}$ e do biureto em ácido cianúrico $(\text{HNCO})_3$ a $360\text{ }^\circ\text{C}$ e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio [55].
- III. Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos, formando uma chama com temperatura de $1200\pm 100^\circ\text{C}$, garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxinitroso dos íons metálicos.

2.3.1. Combustíveis

A síntese por combustão, já provou ser muito eficiente na obtenção de certos tipos de materiais, em particular os óxidos cerâmicos mistos e puros. Dentre as inúmeras vantagens deste método, podemos acrescentar a disponibilidade de diferentes combustíveis, que diferem na capacidade de redução de pó e na quantidade de gases por eles gerados [56]. Abaixo são listados os principais tipos de combustíveis:

- uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)
- tetraformol triazina – TFTA ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$)
- carboidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$)
- hidrazida maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$)
- ácido oxálico de dihidrazida ($\text{ODH-C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$)

As valências totais e a quantidade de gases gerados por um mol de combustível da uréia, do TFTA, da hidrazida maléica e carboidrazida são +6, +28, +16 e +8; e 4 mol, 15 mol, 7 mol e 6 mol, respectivamente. Estes fatores obviamente afetam as características do produto de reação. A reação é não-isotérmica e a grande quantidade de gases dissipa mais calor, prevenindo os óxidos da sinterização, devido às temperaturas alcançadas não serem elevadas [56].

Dentre os combustíveis citados, devemos dar um destaque especial para a uréia que tem sido utilizada por diversos autores na obtenção de pós

cerâmicos, devido as suas vantagens: não precisa ser sintetizada como os demais combustíveis, tem a mais baixa redução do pó (valência total 6^+) e produz um pequeno volume de gases (4 mol de gases / mol de uréia), disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, que são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos finais [56].

Assim a uréia tem sido utilizada por alguns autores, para a obtenção de pós tais como mullita [57],[58], aluminato de lítio e zircônia [58], cromita [54], aluminato de cálcio [59], perovskita [60], titanato de alumina [61] e alguns outros óxidos [62].

2.3.2. Síntese de Fósforos por Reação de Combustão

A técnica de síntese por reação de combustão com uso de diferentes tipos de combustíveis tais como uréia, glicina, carbohidrazida e diformol hidrazida (DFH) foi empregada por diversos pesquisadores na obtenção de fósforos a base de óxidos semicondutores dopados com íons terras raras.

Gu e colaboradores [63] utilizaram uréia para obter nanocristais de MgO dopados com íons Dy^{3+} com tamanho entre 20 e 25 nm. Os nanocristais obtidos apresentaram um espectro de luminescência característico do ion Dy^{3+} , com picos em 480 e 575 nm, sendo este último mais intenso.

Sun e colaboradores [64] prepararam pós nanoestruturados de Gd_2O_3 dopados com íons Eu^{3+} , utilizando a glicina como combustível e obtiveram pós

constituídos de aglomerados com uma estrutura tridimensional de poros e partículas com tamanho entre 5 e 10 nm.

Bacalski e colaboradores [65] estudaram os efeitos da relação reagente/oxidante sobre as propriedades luminescentes e morfológicas de nanopartículas de bário magnésio aluminato dopadas com európio ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$). Segundo os autores o processo de reação por combustão pode ser controlado pelo tipo de combustível utilizado e pela relação reagente/oxidante, permitindo a obtenção de pós finos e homogêneos, principalmente quando se processam multicomponentes, garantindo uma excelente homogeneidade química e elevada pureza dos pós resultantes.

2.4. APLICAÇÕES PARA FÓSFOROS

Os fósforos podem ser usados em uma variedade de aplicações em muitas indústrias. As diferentes propriedades dos fósforos lhes permitem emitir luz quando uma excitação específica é aplicada. Dependendo da composição do fósforo luz, azul, verde, vermelha ou branca pode ser gerada. Como resultado, os fósforos podem ser usados em tubos de televisão, luminárias, fluorescentes, telas de radiografia, e várias outras áreas de especialidade. Materiais fosforescentes podem ser excitados com diferentes formas de energia. As formas mais comuns de excitação são luz ultravioleta, feixe de elétrons e raios-X (Figura 2.6). Excitando os fósforos com estas fontes, é gerada luz que pode ser usada em aplicações específicas [66].

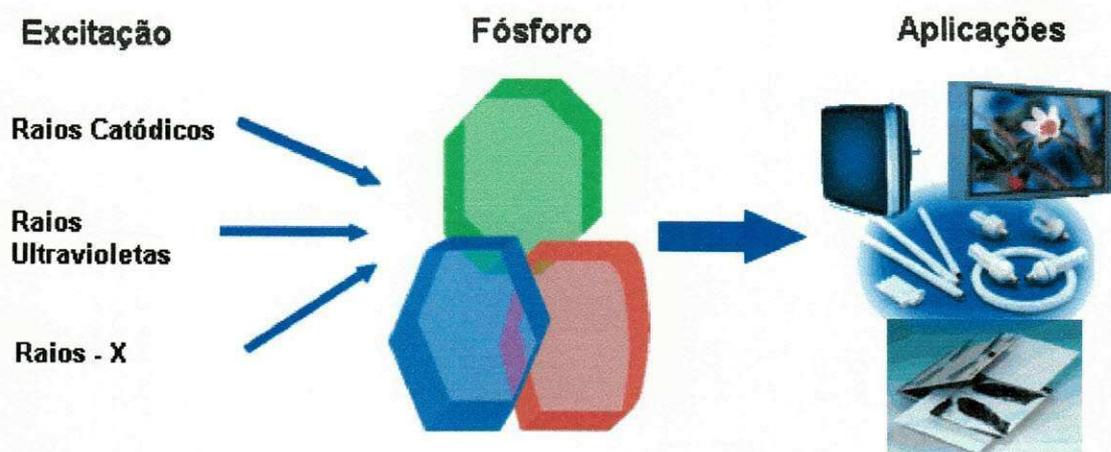


Figura 2.6 – Formas de excitação e aplicações para fósforos [66].

2.4.1. Lâmpadas fluorescentes

No domínio da iluminação fluorescente, fósforos a base de óxidos dopados com íons terras raras tem sido bastante utilizados. O princípio de funcionamento destas lâmpadas, consiste na emissão simultânea de três comprimentos de onda, 450, 550 e 610 nm em proporções definidas, por três diferentes fósforos, correspondendo às emissões das cores primárias de forma a reconstituir a luz do dia (luz branca). Estes fósforos revestem o interior de um tubo de vidro com gás de mercúrio a baixa pressão, responsável pela emissão de radiação ultravioleta (UV). A radiação ultravioleta por sua vez excita os fósforos que convertem esta energia em luz visível, azul para os fósforos ativados com európio divalente, verde para os fósforos co-ativados com cério e térbio e vermelho para os fósforos ativados com európio trivalente. A Figura 2.7 apresenta o esquema básico de uma lâmpada fluorescente.

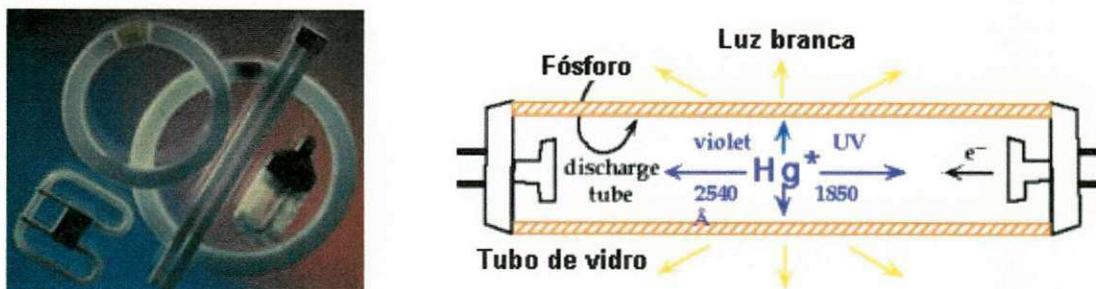


Figura 2.7 – Lâmpadas fluorescentes tricromáticas e esquema básico de funcionamento de uma lâmpada fluorescente [66], [67].

2.4.2. Televisão colorida com tubo de raios catódicos (TRC)

Uma das principais aplicações para fósforos são as telas de aparelhos de TV, monitores de vídeo para computadores, tubos de raios catódicos para uso em aviação e televisão de projeção. Em tubos de raios catódicos à imagem é reproduzida por excitação de cátodo (feixe de elétrons) seletiva de três fósforos (azul, verde e vermelho) depositados na face interna da tela (Figura 2.8). Fósforos a base de íons terras raras, como por exemplo, ($Y_2O_2S: Eu^{3+}$), tem substituído fósforos comerciais como ($ZnS: Ag$), devido às propriedades luminescentes superiores, que proporcionam maior intensidade de brilho e conseqüentemente melhor qualidade na imagem gerada [66].

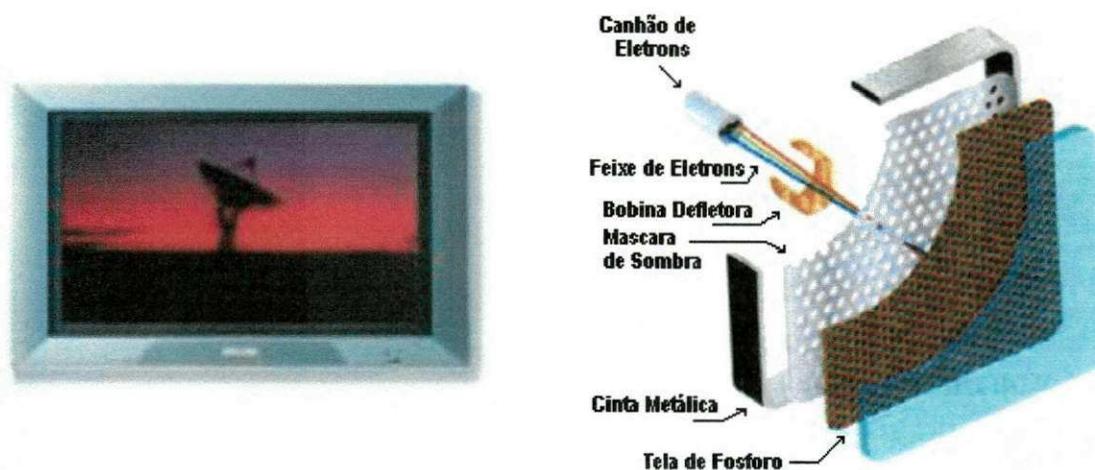
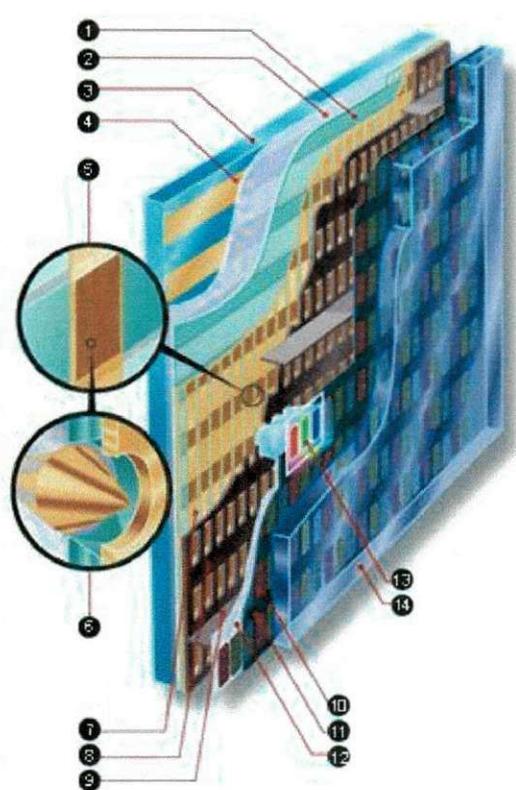


Figura 2.8 – TV colorida e os componentes básicos de um tubo de raios catódicos [66].

2.4.3. Novas tecnologias de tela plana

2.4.3.1. Monitores de emissão de campo (Field Emission Display – FED)

O princípio de funcionamento é o mesmo dos monitores CRT. Despejar elétrons sobre as células de fósforo do monitor que transformam a carga em luz, gerando a imagem. A diferença é que ao invés de um único e poderoso canhão de elétrons que se desloca para atualizar uma a uma todas as células de fósforo, como temos nos monitores convencionais, cada célula de fósforo passa a ser alimentada por um conjunto de mini-canhões, na forma de pontas metálicas minúsculas (Figura 2.9).



1. Dielétrico
2. Camada resistiva
3. Catodo (emite cargas elétricas negativas)
4. Linhas de metal
5. Conjunto de micro pontas
6. Uma das micro pontas em destaque
7. Colunas de metal
8. Grade de metal (impede que as emissões destinadas a uma célula de fósforo atinjam também a vizinha, melhorando a qualidade de imagem)
9. Parede de vidro
10. Célula de fósforo
11. Matriz preta.
12. Camada de alumínio com cargas positivas (Anodo)
13. Pixel aceso
14. Camada de vidro

Figura 2.9 – Esquema de funcionamento de um monitor FED [68].

Existem duas grandes vantagens nesta técnica. A primeira é a possibilidade de produzir monitores CRT (Cathode Ray Tube) quase tão finos quanto os LCDs (Liquid Crystal Display) atuais e a segunda é uma brutal diminuição no consumo elétrico, pois não existe todo o desperdício feito pelo canhão de elétrons. Cada micro-ponta utiliza apenas a energia necessária para manter a imagem. Os monitores FED apresentam vantagens até mesmo sobre os monitores LCD, pois não existem limitações no ângulo de visão e o consumo elétrico é muito baixo, menos de 5 watts para um FED de 14 polegadas [68].

2.4.3.2. Monitores de plasma (Plasma Display Panels – PDP)

Os monitores de plasma têm uma estrutura que lembra um pouco a dos monitores LCD. Existem duas placas de vidro e eletrodos que aplicam tensões elétricas nas células que geram a imagem. A grande diferença está justamente nas células. Ao invés de cristais líquidos, os monitores de plasma são formados por estruturas com o mesmo princípio de funcionamento das lâmpadas fluorescentes. De forma simplificada, dá para dizer que num monitor de plasma a imagem é formada por alguns milhões de minúsculas lâmpadas fluorescentes verdes, azuis e vermelhas.

O diagrama abaixo mostra bem esta estrutura. Temos pequenas cavidades feitas na placa de vidro inferior, onde é depositada uma camada de fósforo colorido. Além do fósforo a cavidade contém gases como néon, xenônio e hélio que ao receberem uma descarga elétrica liberam radiação ultra-violeta que acende a camada de fósforo, gerando a imagem.

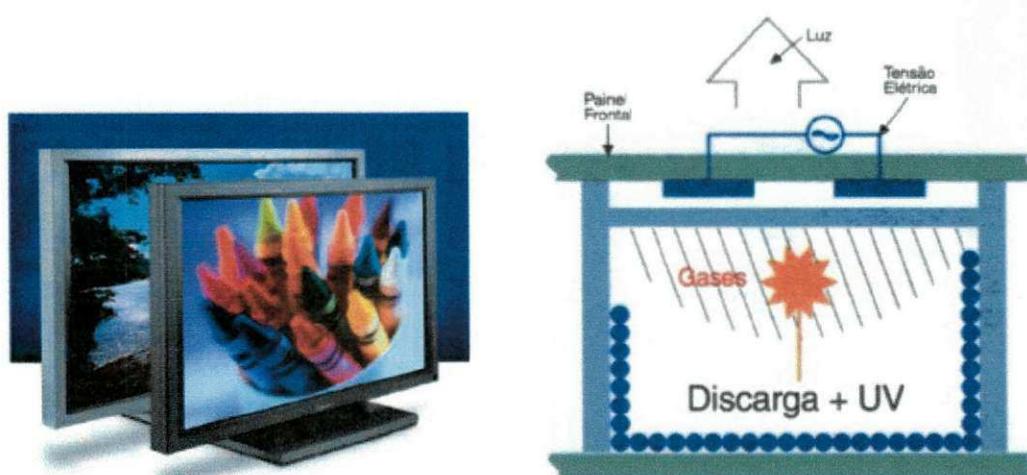


Figura 2.10 – Monitores de plasma e estrutura dos microtubos fluorescentes [68].

Estas cavidades não podem ser muito pequenas, por isso os monitores de plasma costumam ter um dot-pitch (ponto de imagem) em torno de 1 milímetro, quase 30 vezes maior do que em um bom monitor CRT.

A princípio, esta é uma grande desvantagem que não permite que os monitores de plasma suportem altas resoluções, mas por outro lado permite que as telas sejam muito grandes. Já existem monitores de plasma de 30, 35, ou até 42 polegadas.

2.4.4. Radiografia médica

No campo da medicina o uso das propriedades luminescentes de materiais ativados com terras raras, tem ampliado as potencialidades da radiografia médica.

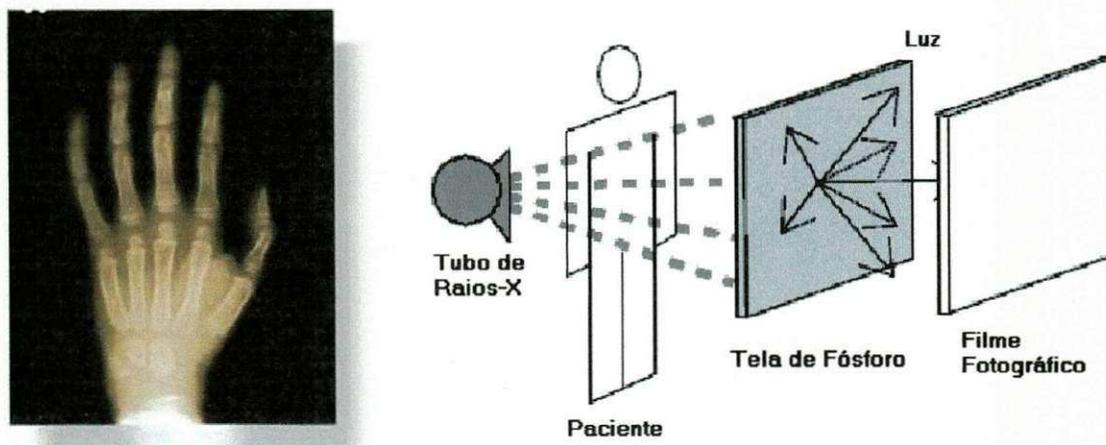


Figure 2.11 – Radiografia obtida com uso de intensificador de tela e modelo esquemático dos sistemas de radiografia [66].

A imagem radiológica é transformada em uma imagem óptica por um intensificador de tela (ecrans), que usa a habilidade de um fósforo para transformar a energia dos raios X, em luz azul ou verde visível para a qual emulsões fotográficas são mais sensíveis. A luz pode então usada para expor o filme de raios X (radiografia), ou ser visualizada diretamente (fluoroscopia). O uso destas telas reduz o tempo de exposição e conseqüentemente a dose de raios-X a que o paciente é submetido. A Figura 2.11 apresenta um exemplo de radiografia obtida com uso de intensificador de tela e o modelo esquemático dos sistemas de radiografia.

Atualmente os fósforos têm encontrado ampla aplicação em sistemas de radiografia digital, onde os mesmos são usados como intensificadores de imagem. As imagens produzidas por estes fósforos são capturadas por câmeras de vídeo e processadas digitalmente, permitindo a aplicação de funções de correção digitais capazes de aumentar a sua qualidade e permitir um menor tempo de exposição do paciente aos raios-X.

Portanto, a grande gama de aplicações a que estes materiais se destinam e a busca por um método de obtenção simples, prático e econômico, nos motivou a utilizar a síntese via reação de combustão, como forma de obtenção de pós com partículas em escala nanométrica de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) dopadas com os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Capítulo III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo trata da descrição dos materiais e equipamentos utilizados na fase experimental deste trabalho, bem como da metodologia utilizada.

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas, sendo a primeira realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – PB, consistindo na síntese dos pós nanoparticulados e em sua simultânea caracterização por difração de raios-X para confirmação da formação da fase desejada. A segunda etapa consistiu na caracterização luminescente e morfológica dos pós obtidos e contou com a colaboração da Profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - SP, responsável pela microscopia eletrônica de varredura e do Prof. Dr. Severino Alves Junior do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco – PE, responsável pela caracterização das propriedades luminescentes através das espectroscopias de excitação e de emissão.

3.1. MATERIAIS

A Tabela 3.1 apresenta os materiais utilizados na síntese por reação de combustão para obtenção dos pós da fase espinélio ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$), onde TR =

Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Tanto os nitratos quanto os óxidos utilizados como fonte de íons metálicos da reação apresentaram elevada pureza, atestada pelos fornecedores. O combustível (agente redutor) utilizado foi a uréia.

Tabela 3.1 – Materiais utilizados na obtenção de pós-cerâmicos pelo processo de reação por combustão.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,99%	Merck
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,99%	Merck
Óxido de Európio (Eu^{3+})	Eu_2O_3	99,999%	Aldrich
Óxido de Térbio (Tb^{3+})	Tb_2O_3	99,999%	Aldrich
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	–	Synth

Além dos reagentes acima citados, outros materiais necessários, também foram utilizados:

- ✓ Becker pirex (250 ml) para a reação de combustão;
- ✓ Placa de aquecimento (temperatura máxima de 480°C);
- ✓ Peneira malha 325 (0,074 mm);
- ✓ Forno mufla EDG 1300°C.

3.2. MÉTODO

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma da metodologia empregada na obtenção dos pós de aluminato de zinco dopados com íons terras raras (TR).

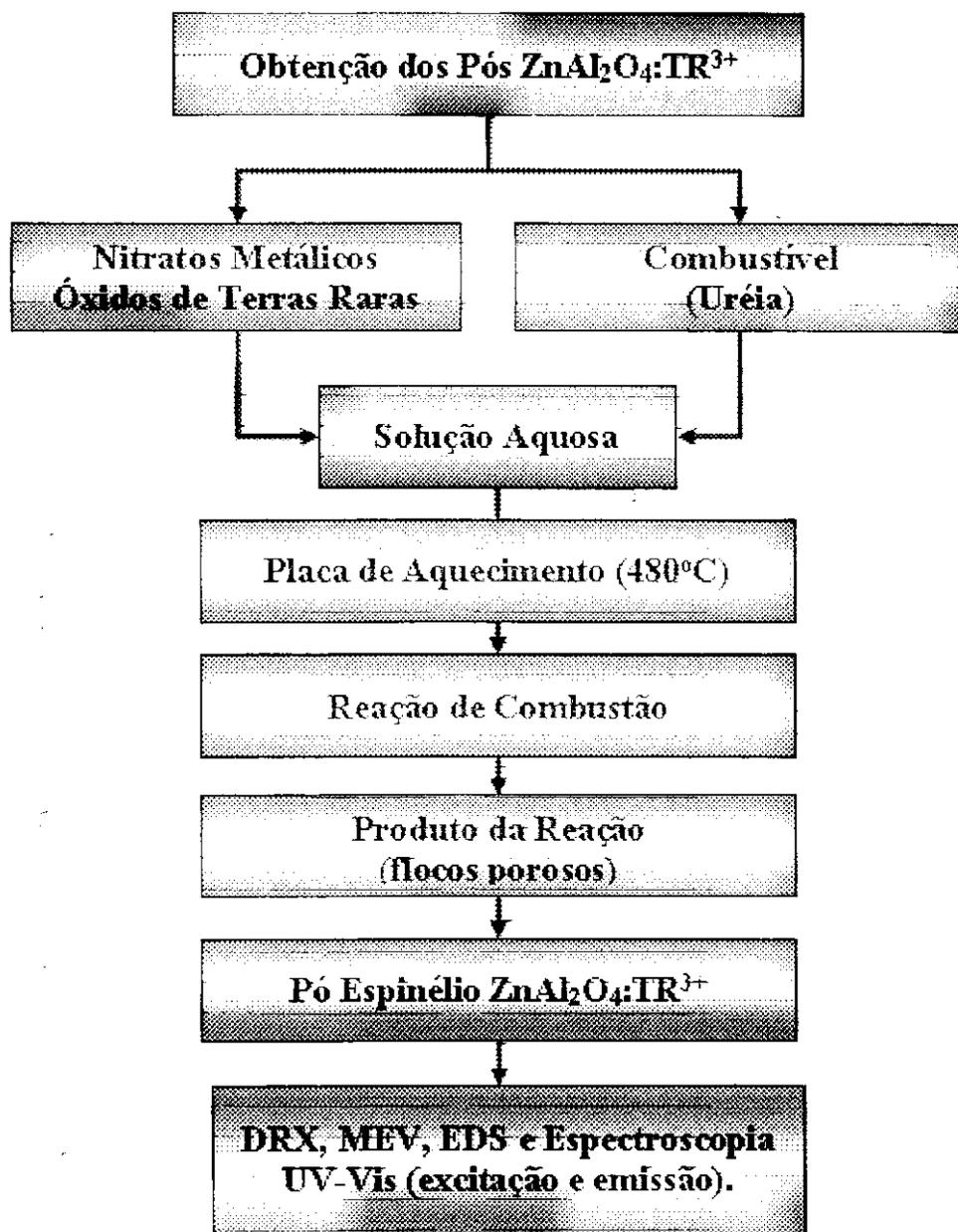


Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese por reação de combustão para a obtenção da fase $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR \Leftrightarrow Eu ou Tb).

3.2.1. Síntese dos Pós

O processo de síntese por reação de combustão utilizou os nitratos de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de Alumínio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e também os óxidos de terras raras Eu_2O_3 e Tb_2O_3 , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions metálicos. A uréia $[CO(NH_2)_2]$ foi usada como agente redutor.

As amostras de composição nominal $(ZnAl_{2-x}TR_xO_4)$, onde $TR = Eu^{3+}$ ou Tb^{3+} e x variando entre 0,01 e 0,1 moles) tiveram as massas dos reagentes e do combustível previamente calculadas de modo a favorecer a relação entre as quantidades de oxidante e de combustível, com base na estequiometria preestabelecida dos íons metálicos para formar a fase de interesse, usando-se para tal, os conceitos da química dos propelentes [49]. A quantidade de uréia utilizada foi o valor teoricamente preestabelecido, de tal modo que o coeficiente estequiométrico obtido foi $\Phi_e=1$, denominando-se a reação de estequiométrica (6 moles de uréia). Carbono, hidrogênio, zinco, alumínio, európio e térbio foram considerados como elementos redutores, com valências respectivas de +4, +1, +2, +3, +3, +3 e +3. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de -2 e a valência do nitrogênio foi considerada 0 (zero).

As combinações entre esses reagentes foram realizadas de modo a definir as composições em função das suas respectivas quantidades molares. Foram preparadas cinco composições, com concentrações de dopante especificadas na tabela abaixo.

Tabela 3.2 – Nomenclatura dos sistemas preparados em função do tipo de íon dopante e de sua respectiva concentração nas amostras obtidas por reação de combustão.

CONCENTRAÇÃO (x)	SISTEMAS	
	ZnAl _{2-x} Eu _x O ₄	ZnAl _{2-x} Tb _x O ₄
0,010 mol	Eu01	Tb01
0,025 mol	Eu02	Tb02
0,050 mol	Eu03	Tb03
0,075 mol	Eu04	Tb04
0,100 mol	Eu05	Tb05

As soluções preparadas de acordo com a composição estequiométrica foram misturadas em um becker tipo pirex e dissolvidas em cerca de 5 ml de água. Em seguida, foram submetidas a aquecimento diretamente em placa quente à temperatura aproximada de 480° C (temperatura máxima da placa) até a auto-ignição ocorrer (combustão). Os pós resultantes na forma de flocos porosos e de coloração branca foram, então, transferidos para uma mufla pré-aquecida à 500°C onde permaneceram por cerca de 15 minutos para a eliminação de voláteis (advindos da decomposição da uréia e dos nitratos) que poderiam estar ainda presentes devido ao curto tempo de reação, que variou entre 15 e 25 segundos. Posteriormente os pós foram desaglomerados em almofariz para então serem peneirados em malha 325 (0,074 mm). A Figura 3.2 mostra a seqüência da reação de combustão.

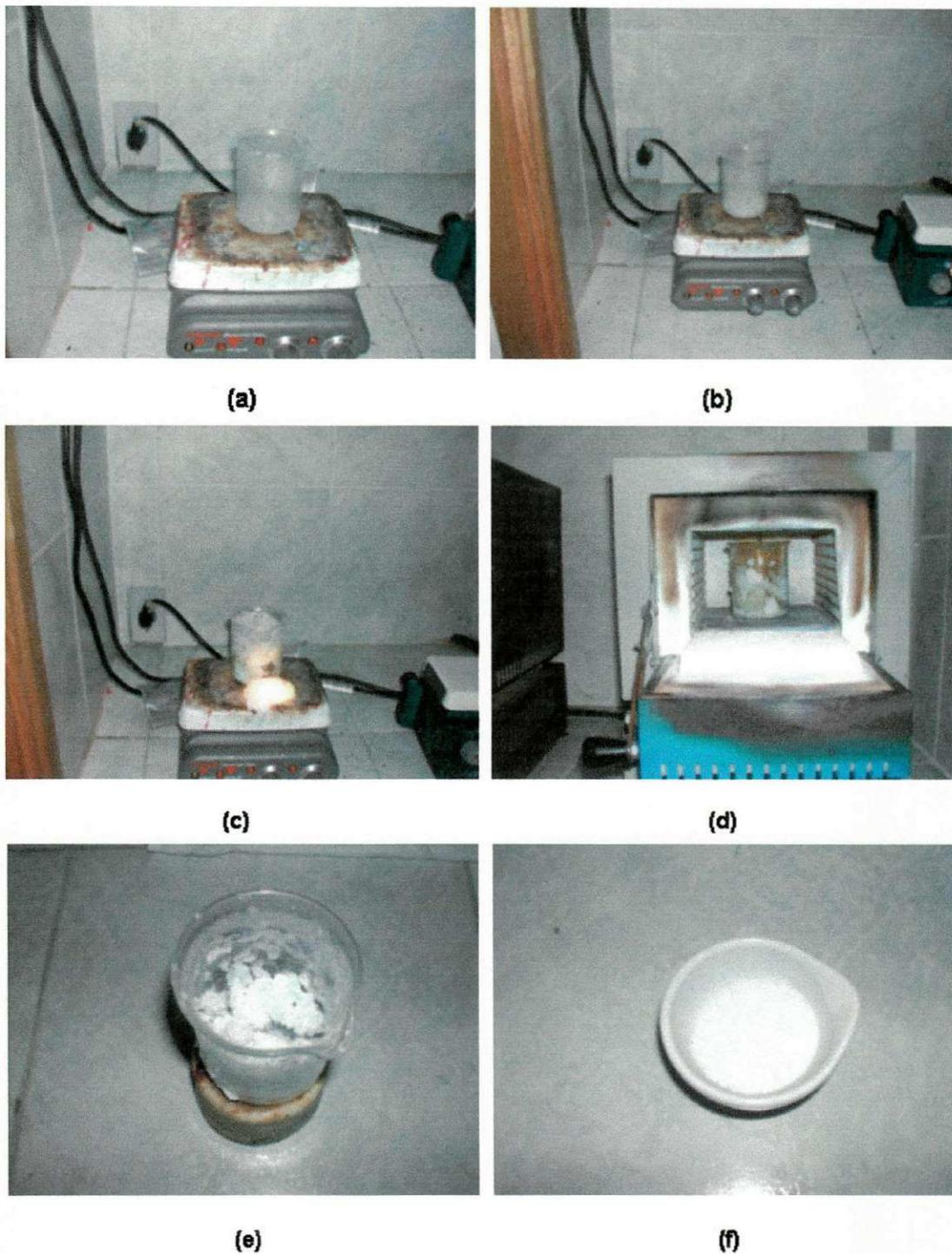


Figura 3.2 – Seqüência da reação de combustão: (a) solução aquosa dos nitratos, (b) liberação dos gases. (c) ignição da reação, (d) eliminação de resíduos da reação, (e) produto (flocos porosos) resultante da combustão, (f) pó fino desaglomerado em almofariz.

Após serem preparados, os pós resultantes da reação de combustão foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: difração de raios-X (DRX), visando a identificação das fases presentes como também medidas de tamanho de cristalito, parâmetros de rede e grau de cristalinidade das amostras; microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de analisar a morfologia e o tamanho dos aglomerados; espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para compreender a influência dos dopantes sobre a formação de fases secundárias e finalmente as espectroscopias de excitação e de emissão (Espectroscopia UV-Vis) para determinação das transições eletrônicas responsáveis pela luminescência dos pós obtidos e dos mecanismos a elas relacionados.

3.2.2. Caracterização dos Pós

3.2.2.1. Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X (DRX) foram utilizadas para a identificação das fases presentes, resultantes do processo de síntese por reação de combustão, tendo sido utilizado um difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação Cu K α) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente (Figura 3.3) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - PB. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2 θ de 10 a 80

graus em passos de 0.02° e tempo de passo de 1 segundo na temperatura ambiente de 25°C .



Figura 3.3 – Difratorômetro de raios-X, Shimadzu, modelo XRD-6000 [69].

O tamanho dos cristalitos foram obtidos a partir da Equação 3.1, conhecida como equação de Scherrer [70], que utiliza a largura a meia altura dos picos de difração das amostras analisadas (FWHM).

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (3.1)$$

Onde, D é o tamanho de cristalito, k é uma constante cujo valor depende da forma da partícula, sendo igual a 0,9 para partículas esféricas de tamanho uniforme e igual a 1,0 para as outras formas, λ o comprimento de radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,542 \text{ \AA}$), valor referente a radiação emitida

pelo cobre), θ o ângulo de difração de Bragg e β a largura a meia altura, que é corrigida pela Equação 3.2:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (3.2)$$

em que B é a largura a meia altura do pico difratado de maior intensidade da amostra, e b é a largura a meia altura de um pico difratado do padrão a uma região próxima e colhido nas mesmas condições do pico da amostra a ser analisado. Para essa medida foi utilizado um padrão interno de silício (Si) policristalino, em seguida o perfil dos picos de difração foi ajustado por uma função matemática, a função usada foi a Pseudo-Voight.

Os parâmetros de rede da fase desejada ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:TR}$), foram calculados a partir das posições dos picos de difração da amostra analisada. Estes picos foram indexados pelo software PowderX [71], que também realizou deconvolução dos mesmos utilizando a função Pseudo-Voight, fornecendo ao final, medidas precisas da largura a meia altura (FWHM). Os valores dos parâmetros de rede a , b e c foram também calculados após a correção de erros sistemáticos nas posições dos picos de difração.

A avaliação da cristalinidade é tecnologicamente importante, uma vez que permite a definição da temperatura mínima necessária para a obtenção de amostras com elevada cristalinidade. A cristalinidade nas amostras analisadas foi obtida com base na relação entre a área integrada dos picos cristalinos e a área integrada da fase amorfa. A distinção entre estas duas áreas é apresentada na Figura 3.4:

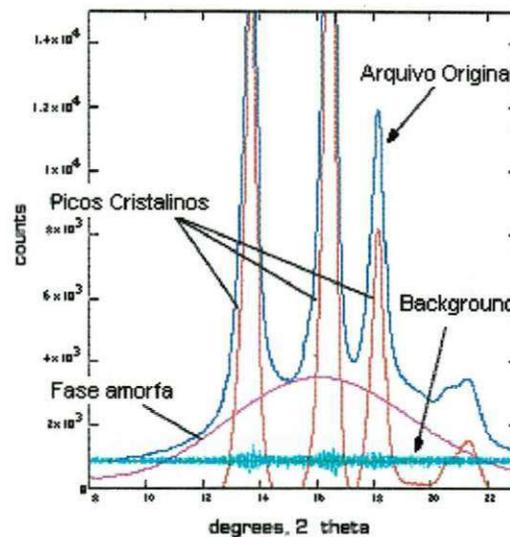


Figura 3.4 – Distinção entre picos cristalinos e fase amorfa em um difratograma de raios-X.

Desta forma, a cristalinidade da amostra pode ser calculada a partir da Equação 3.3.

$$CR(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\% \quad (2.4)$$

Onde, CR é a cristalinidade da amostra, A_c a área integrada dos picos cristalinos e A_a a área integrada da fase amorfa.

3.2.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada, normalmente, como análise complementar de outras técnicas de caracterização. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento

muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

Para estudar a microestrutura dos pós, as amostras foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 – FEG (ver Figura 3.5), onde também foram realizadas as análises por energia dispersiva (EDS), para determinação e quantificação dos íons dopantes na rede hospedeira. Para se efetuar estas análises as amostras foram preparadas dispersando-se cerca de 10 mg de cada uma delas em 20 cm³ de acetona e colocando-se em ultra-som por 15 min. Uma gota da dispersão foi colocada sobre uma lâmina de vidro colada (com cola de carbono) ao suporte de análise. Posteriormente a amostra foi recoberta com ouro. A energia utilizada foi 20 kV, com distância de 7 mm entre a amostra e a fonte de energia.

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 µm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva, podendo determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos. Uma amostra contendo elementos na ordem de 10% ou mais pode ser identificado em

apenas 10 segundos e cerca de 100 segundos para avaliar um elemento na ordem de 1%. Apesar da menor resolução da espectroscopia por energia dispersiva, 140 eV para a raia $K\alpha$ do Mn, quando comparada com os espectrômetros por comprimento de onda, 5-10 eV, esta técnica permite obter resultados quantitativos bastante precisos.



Figura 3.5 – Microscópio eletrônico de varredura, Philips XL-30 FEG com sistema de EDS [72].

3.2.2.3. Espectroscopia de fluorescência na região do UV-Vis (excitação e emissão)

A espectroscopia de fluorescência é a técnica que detecta o espectro da radiação emitida por um átomo ou molécula, quando esta relaxa do estado excitado para o estado fundamental. As técnicas de fluorescência possuem grande utilidade na caracterização de materiais, podendo fornecer dados relativos às propriedades luminescentes e aos respectivos mecanismos responsáveis por esta luminescência.

Os espectros de luminescência podem ser obtidos em um espectrofluorímetro (aparelho esquematizado na Figura 3.6), podendo ser de dois tipos: espectros de excitação e espectros de emissão. No primeiro caso, observa-se o Máximo de emissão correspondente à cor específica e varre-se uma faixa de comprimentos ondas respectivos à excitação. No segundo caso, temos um comprimento de onda de excitação pré-estabelecido, para que se possa varrer uma faixa de comprimentos de onda de emissão.

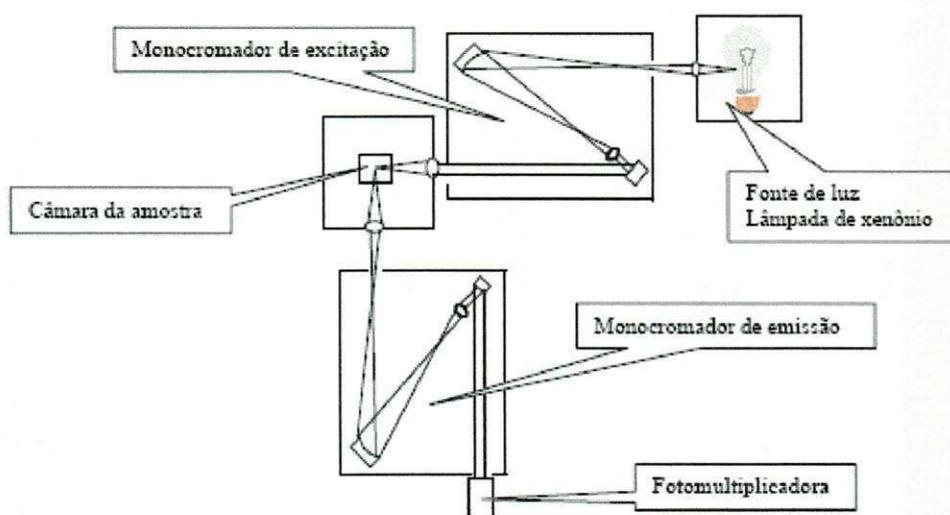


Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro [73].

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos a partir de amostras sólidas na forma de pó em temperatura ambiente, utilizando-se um espectrofluorímetro, ISS, modelo K2 (Multifrequency Cross-Correlation Phase and Modulation Fluorometer), com excitação através de lâmpada de xenônio (300W), mostrado na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Espectrofluorímetro, ISS, modelo K2 [74].

Para os ensaios de excitação utilizou-se a faixa compreendida entre 200 e 400 nm. Os ensaios de emissão foram realizados na região entre 400 e 700 nm.

Capítulo IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o decorrer deste trabalho. Os dados serão apresentados sempre em duas etapas, referentes às amostras de aluminato de zinco dopadas com európio e com térbio, respectivamente.

4.1. Características da Reação de Combustão

Parâmetros como o tempo e a cor da chama de combustão foram observados durante o desenvolvimento experimental com o intuito de avaliar o processo de síntese por reação de combustão e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

A temperatura e o tempo de reação são dois fatores decisivos no controle da transformação de fase durante o processo de síntese por combustão [75]. Porém estes dois fatores podem ser controlados por meio do controle adequado das condições de aquecimento (mufla, placa-mufla ou placa), do tipo de precursor utilizados (carbonatos, nitratos ou acetatos), do tipo de combustível (uréia, glicina ou diidrazina maléica) e pelas condições de realização da própria síntese (becker, cadinho de sílica vítrea ou cadinho de porcelana) [76]. Porém a temperatura da chama de combustão varia de material para material e é uma característica intrínseca de cada sistema. O controle de ambos os parâmetros é importante, visto que as características finais dos pós, tais como, fase de interesse formada com boa cristalinidade,

tamanho de partícula e grau de aglomeração, dependem diretamente destes dois parâmetros.

Pelos dados apresentados na Tabela 4.1 podemos observar que características de reação são bem semelhantes. O aumento na concentração de íons dopantes não alterou a cor da chama e o tempo de chama foi praticamente constante para todas as composições, o que indicou, que provavelmente as temperaturas de chama da combustão máximas foram próximas para todas as composições.

Tabela 4.1 – Tempo e cor da chama de combustão das amostras dopadas com európio e com térbio.

Teor de íons (mol)	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$		$\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$	
	Tempo (s)	Cor	Tempo (s)	Cor
0,010	16	Amarela	16	Amarela
0,025	15	Amarela	18	Amarela
0,050	16	Amarela	23	Amarela
0,075	17	Amarela	22	Amarela
0,100	15	Amarela	25	Amarela

4.2. Difração de Raios-X (DRX)

Com o objetivo de identificar as fases presentes, quantificar a cristalinidade, determinar o tamanho médio de cristalito e os parâmetros de

rede das amostras, realizou-se a análise dos pós, por meio de difração de Raios-X.

4.2.1. Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós da fase espinélio ZnAl_2O_4 dopada com íons Eu^{3+} , obtidos pelo método de síntese por reação de combustão. Em todas as composições analisadas foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio ZnAl_2O_4 (JCPDS # 82-1043) e também picos correspondentes a pequenas quantidades das fases secundárias AlEuO_3 (JCPDS # 30-0012) e ZnO (JCPDS # 36-1451).

Por meio dos difratogramas de raios-X da Figura 4.1 pode-se também observar que para baixas concentrações de dopante, 0,01 e 0,025 mol, uma única fase secundária se formou, o óxido de zinco (ZnO), provavelmente como consequência da formação de vacâncias devido a incorporação de íons Eu^{3+} na rede cristalina do espinélio. O aumento na concentração de íons Eu^{3+} nos pós analisados proporcionou a formação de uma segunda fase secundária identificada como AlEuO_3 , demonstrando que quando em baixas concentrações os íons Eu^{3+} estão provavelmente inseridos na rede cristalina ou adsorvidos na superfície das partículas. Com o aumento da concentração destes íons e devido a baixa solubilidade dos mesmos na rede hospedeira, temos a formação de uma outra fase secundária a partir do excesso de

europio. A formação da fase AlEuO_3 é privilegiada pelo aumento da concentração de íons Eu^{3+} utilizada durante a síntese. Isto pode ser comprovado pelo aumento nas intensidades dos picos de difração das fases secundárias nas amostras com maior teor de európio.

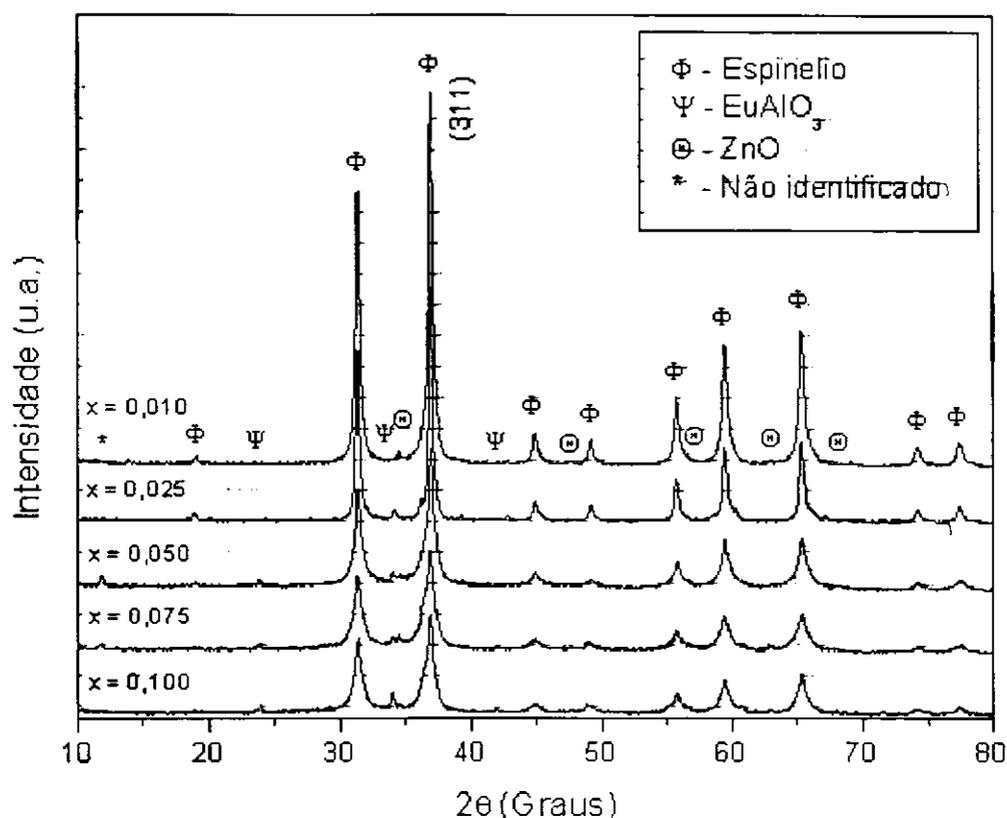


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X dos pós de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos por reação de combustão.

O grau de cristalinidade das amostras foi calculado através do método apresentado na Seção 3.2.2.1., usando-se o software *crystallinity*, disponibilizado pelo fabricante do difratômetro (Shimadzu). Na Tabela 4.2 são apresentados os graus de cristalinidade das amostras produzidas. Observou-se

que o aumento na concentração de európio provocou a diminuição da cristalinidade das amostras. A provável causa para este efeito é a distorção que o íon európio causa na rede hospedeira, dificultando assim a sua cristalização. As amostras dopadas com 0,05; 0,075 e 0,1 mol de európio apresentaram valores de cristalinidade muito próximos, provavelmente porque o limite máximo de solubilidade do íon Eu^{3+} na matriz cristalina tenha sido atingido, fazendo com que os íons excedentes segreguem formando uma outra fase e conseqüentemente deixando de interferir na cristalização da amostra.

Os valores do tamanho médio dos cristalitos para todas as amostras, obtidos utilizando a Equação (3.1), e com base na largura de meia altura do pico de difração de maior intensidade da fase majoritária (espinélio), correspondente ao plano (311)₁, encontram-se compilados na Tabela 4.2. De uma maneira geral observou-se que o tamanho de cristalito diminui à medida que a concentração de dopante aumentou, isto ocorreu provavelmente devido à formação e crescimento dos cristalitos das fases secundárias. Também se verificou que para todas as amostras o tamanho médio de cristalito foi inferior a 25 nm.

Os parâmetros de rede foram calculados pelo software PowderX [71] a partir dos difratogramas de raios-X. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Não foi possível observar uma variação considerável, que indique a troca entre os íons Al^{3+} e Eu^{3+} nos sítios octaédricos. A grande diferença de raio iônico entre estes íons, (0,5 Å) para o Al^{3+} e (0,95 Å) para o Eu^{3+} , faz com que a solubilidade seja muito baixa e conseqüentemente poucos íons Eu^{3+} consigam ocupar os sítios octaédricos. A pequena quantidade de íons

dopantes que conseguem se instalar na matriz cristalina não foi suficiente para alterar de forma perceptível os parâmetros de rede da mesma.

Porém, apesar das pequenas variações observadas, os parâmetros de rede calculados mostraram boa concordância com os valores encontrados na literatura, $a = b = c = 8,088 \text{ \AA}$, referente à ficha cristalográfica (JCPDS # 82-1043). Strek e colaboradores [11], reportando a obtenção de pós nanoestruturados de ZnAl_2O_4 através de síntese hidrotérmica observaram que os íons Eu^{3+} também podem se encontrar adsorvidos na superfície de nanopartículas devido à alta porosidade do espinélio.

Tabela 4.2 – Teor de dopante da amostra, grau de cristalinidade do pó resultante, tamanho de cristalito e parâmetros de rede da fase majoritária, espinélio, nas amostras dopadas com európio.

Teor de íon Eu^{3+} (mol)	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de rede $\langle a=b=c \rangle$ (Å)
0,010	65,50	24	8,0860
0.025	62,00	16	8,0890
0.050	50,00	18	8,0862
0.075	48,40	14	8,0841
0.100	50,30	10	8,0880

4.2.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}

As amostras de aluminato de zinco dopadas com térbio, também foram caracterizadas por difração de raios-X. Os difratogramas destas amostras são apresentados na Figura 4.2. Em todas as composições analisadas foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos da fase majoritária com estrutura tipo espinélio $ZnAl_2O_4$ (JCPDS # 82-1043). Apenas a mostra Tb01, com concentração de dopante igual a 0,01 mol, não apresentou fases secundárias podendo, no entanto, conter uma pequena fração de ZnO (JCPDS # 36-1451), não identificada devido ao limite de detecção do equipamento que é de 5%. Com um aumento no teor de dopante de 0,01 para 0,025 mol (amostra Tb02), podemos observar claramente a formação de óxido de zinco, além de traços da fase $TbAlO_3$ (JCPDS # 24-1270). Em concentrações mais elevadas, 0,05; 0,075 e 0,1 mol de íons Tb^{3+} , também foi identificada a fase Tb_2O_3 (JCPDS # 19-1326).

Analisando as intensidades dos picos de difração das fases secundárias com relação às intensidades dos picos de difração da fase espinélio, nos difratogramas das amostras dopadas com európio e com térbio, podemos inferir que houve neste último caso, formação de maior fração de fases secundárias.

A formação em maior quantidade de fases secundárias nas amostras dopadas com térbio, está relacionada com a maior dificuldade de incorporação deste íon na rede cristalina do $ZnAl_2O_4$, devido ao seu maior tamanho, raio iônico igual a 1,1 Å. Outro importante fator que contribui para uma solubilidade ainda menor que a do íon európio é o fato de que os óxidos de térbio se

crystalizam em uma estrutura hexagonal e não cúbica como no európio e na própria rede cristalina do espinélio.

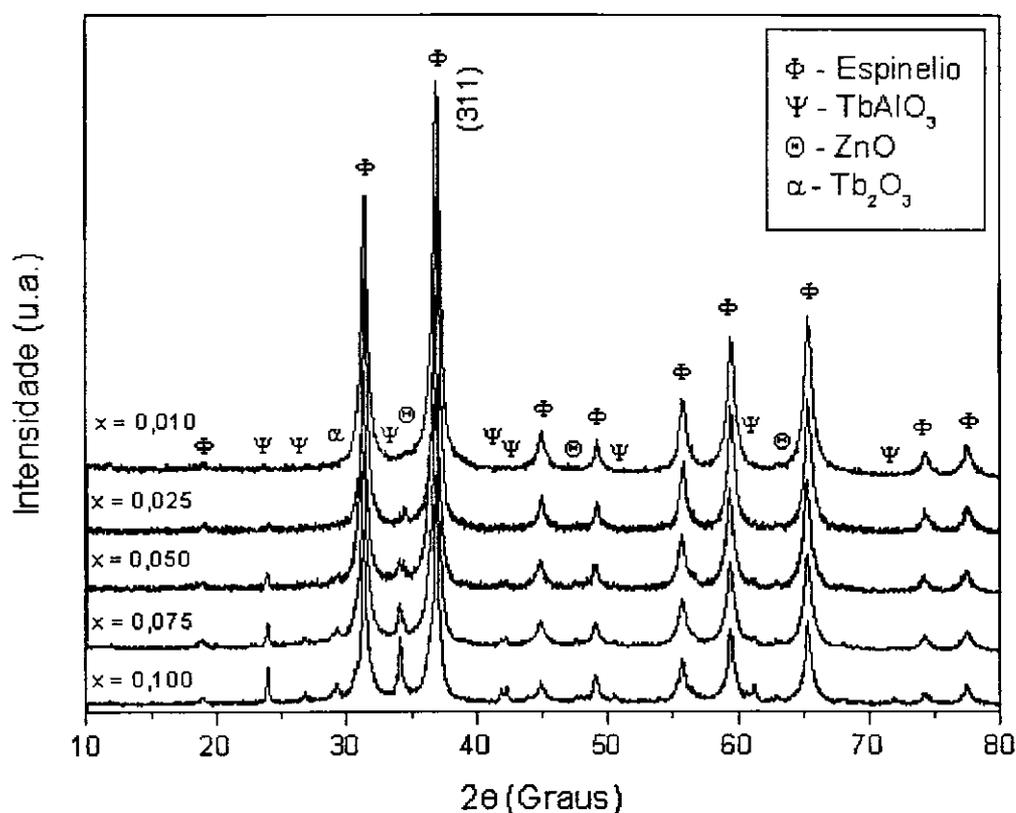


Figura 4.2– Difractogramas de raios-X dos pós de ZnAl₂O₄:Tb³⁺ obtidos por reação de combustão.

Os dados referentes a grau de cristalinidade, tamanho de cristalito e parâmetros de rede, das amostras dopadas com térbio, são apresentados na Tabela 4.3. Estes resultados foram obtidos, utilizando-se a mesma metodologia usada para as amostras dopadas com európio.

As amostras dopadas com térbio apresentaram uma diminuição na cristalinidade com o aumento do teor de dopante, relacionada provavelmente

com a formação de fases secundárias e com a dificuldade de incorporação deste íon na matriz cristalina.

Tabela 4.3 – Teor de dopante da amostra, grau de cristalinidade do pó resultante, tamanho de cristalito e parâmetros de rede da fase majoritária, espínélio, nas amostras dopadas com térbio.

Teor de íon Tb ³⁺ (mol)	Cristalinidade relativa (%)	Tamanho de cristalito (nm)	Parâmetros de rede <a=b=c> (Å)
0,010	54,1	14,6	8,0872
0.025	45,0	17,2	8,0867
0.050	38,5	14,7	8,0840
0.075	34,6	16,0	8,0850
0.100	39,3	22,2	8,0830

Todas as amostras preparadas apresentaram tamanhos de cristalito menores que 25 nm, mas os resultados não mostram uma relação entre o tamanho de cristalito e o teor de dopante, como foi observado nas amostras dopadas com európio. Este comportamento irregular do tamanho de cristalito pode estar associado à diferença de estrutura cristalina entre o térbio e o espínélio, dificultando a incorporação e gerando maiores distorções na rede cristalina. Os parâmetros de rede calculados apresentaram valores que apesar de uma pequena diferença, estão em acordo com os valores encontrados na literatura. Pode-se observar que nas amostras dopadas com 0,05; 0,075 e 0,1

mol de Tb^{3+} , temos uma diminuição nos valores de parâmetros de rede calculados. Esta diminuição pode estar associada à presença de fases secundárias, que dificultam a medida dos parâmetros de rede, ou pode ser uma consequência da incorporação de uma maior quantidade de íons Tb^{3+} , favorecendo a formação de vacâncias dentro da rede cristalina.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3.1. Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}

As Figuras de 4.3 a 4.7 apresentam a morfologia dos pós de aluminato de zinco dopado com 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 e 0,1 mol de európio, respectivamente. Por meio das micrografias, pode-se observar a formação de aglomerados duros com tamanho variando entre 5 e 50 μm . Estes aglomerados apresentam-se com morfologia irregular na forma de placas, da fase majoritária identificada através de difração de raios-X como $ZnAl_2O_4$ e são constituídos de pequenas partículas em escala nanométrica. Sobre a superfície dos aglomerados da fase $ZnAl_2O_4$ foi possível observar pequenos aglomerados e pequenas partículas provavelmente de fases secundárias também identificadas por difração de raios-X.

Para o sistema dopado com 0,01 mol de európio (Figura 4.3), observou-se que os aglomerados apresentam uma larga faixa de tamanhos tendo os aglomerados maiores, poros gerados provavelmente pela liberação dos gases

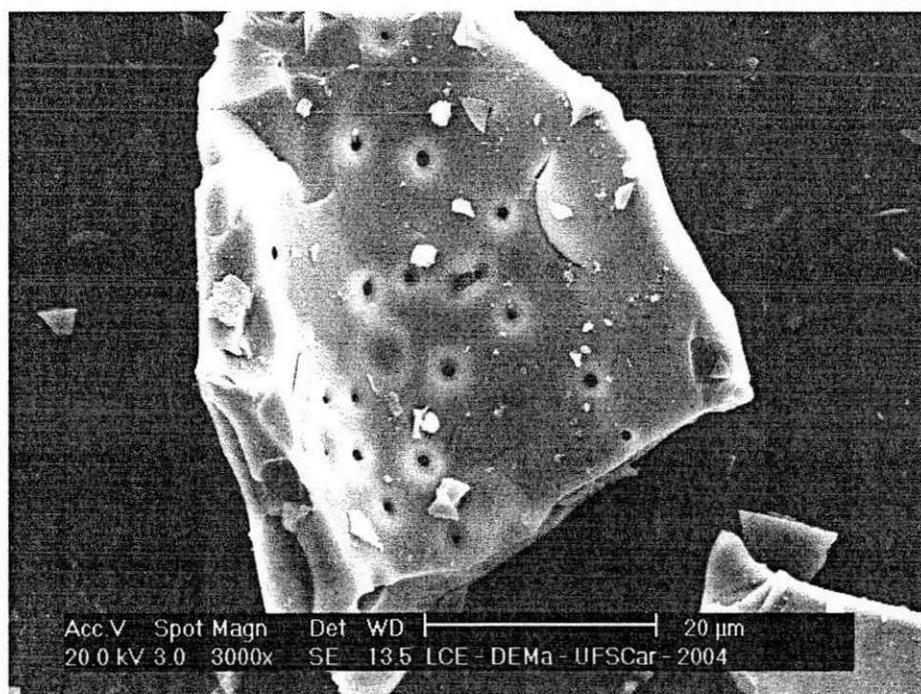
da reação de combustão. Na Figura 4.3a podemos observar um aglomerado com características duras com tamanho em torno de 50 μm e grande quantidade de poros. A Figura 4.3b mostra um conjunto de aglomerados moles com tamanhos inferiores a 1 μm .

Para o sistema dopado com 0,025 mol de európio (Figuras 4.4a e b), observou-se a formação de aglomerados com tamanho inferior a 10 μm , onde verifica-se que os poros formam uma rede tridimensional com nanopartículas distribuídas em suas superfícies interna e externa. Na superfície dos aglomerados maiores (Figura 4.4b) também se pode observar pequenos aglomerados que podem ser da fase majoritária ou das fases secundárias.

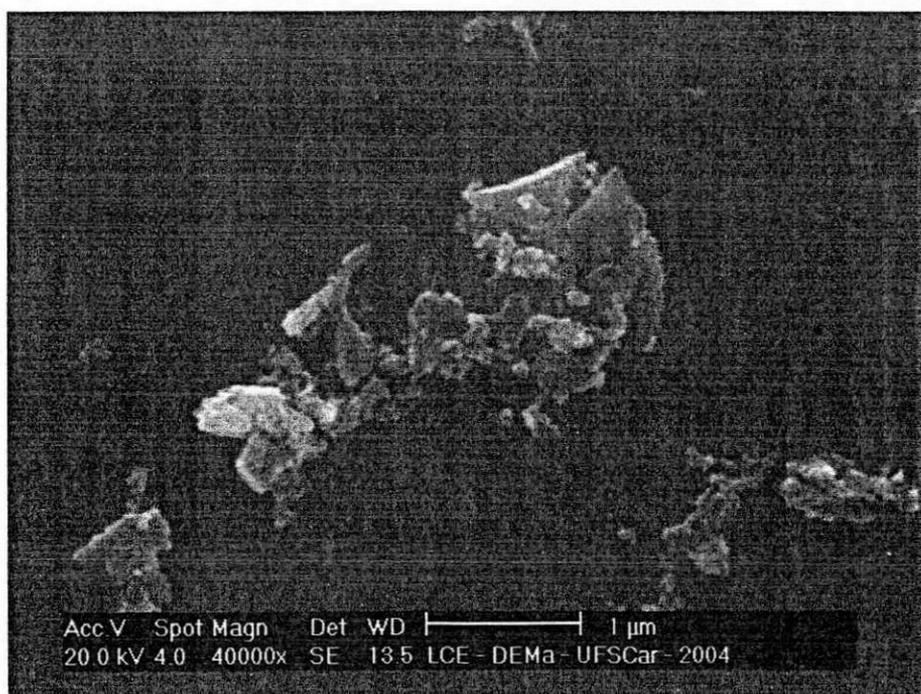
As Figuras 4.5a e 4.5b mostram as micrografias para o ZnAl_2O_4 dopado com 0,05 mol% de európio. Por meio destas é possível visualizar a formação de fendas originadas provavelmente a partir de pequenos poros por onde a segunda fase é segregada. Na Figura 4.5a pode-se observar uma fenda com aproximadamente 2 μm em um aglomerado com tamanho superior a 10 μm , enquanto que na Figura 4.5b observa-se um aglomerado com tamanho inferior a 10 μm e pequenos poros.

A Figura 4.6 mostra a morfologia para o ZnAl_2O_4 dopado com 0,075 mol de európio. A formação e o crescimento dos pequenos poros presentes nas amostras e a sua conversão em uma fenda podem ser vistos na Figura 4.6a. Através destas fendas são segregadas nanopartículas e/ou pequenos aglomerados de fases secundárias que se depositam na superfície dos aglomerados de maior tamanho (Figuras 4.6a e b).

Para as amostras dopadas com 0,1 mol de európio, observou-se a formação de pequenos aglomerados sobre as placas, provavelmente de fases secundárias (Figura 4.7a). Na Figura 4.7b podemos observar um pequeno aglomerado formado por pequenas partículas (< 500 nm), apresentando pré-sinterização, semelhante aos aglomerados observados na amostra com 0,01 mol% de dopante (Figura 4.3b).

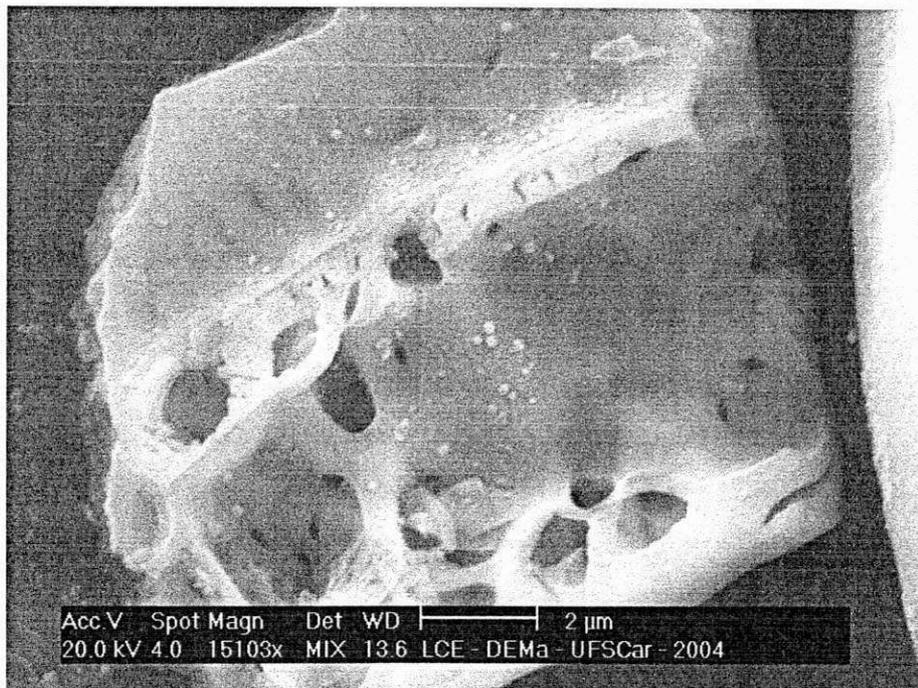


(a)

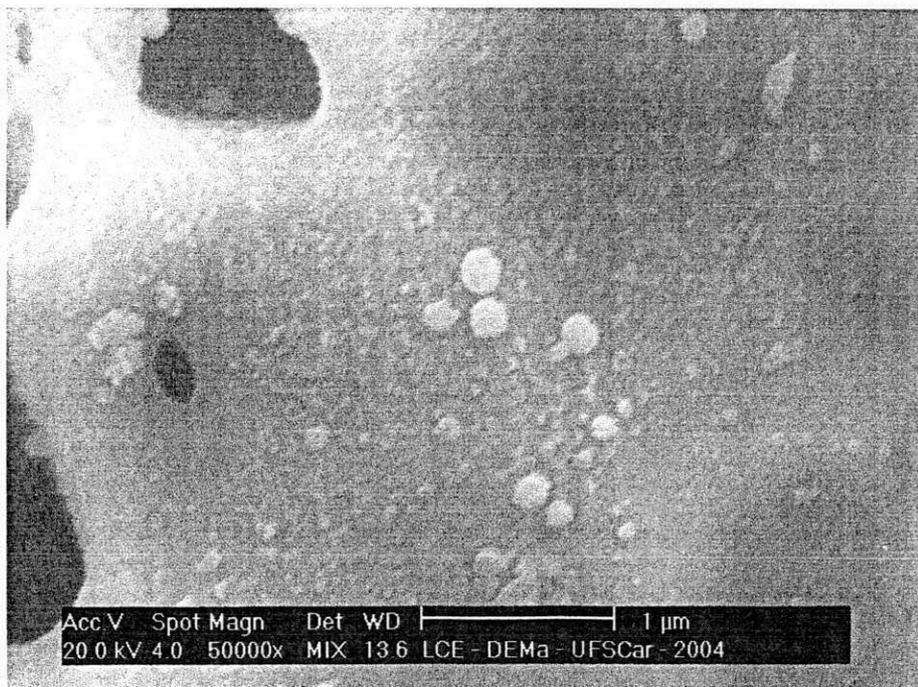


(b)

Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,01 mol de európio (a) x3k e (b) x40k.

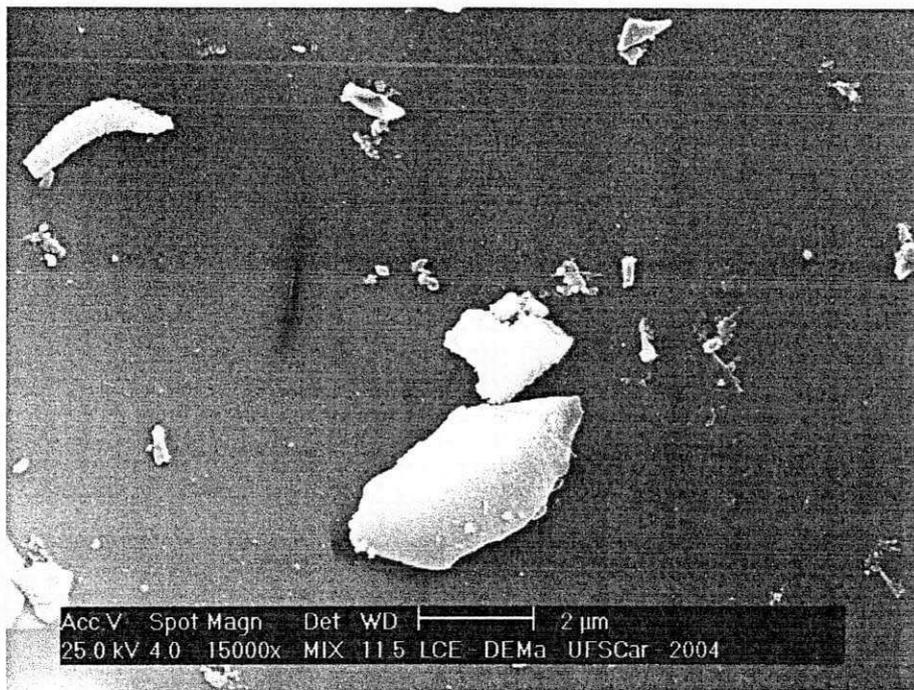


(a)

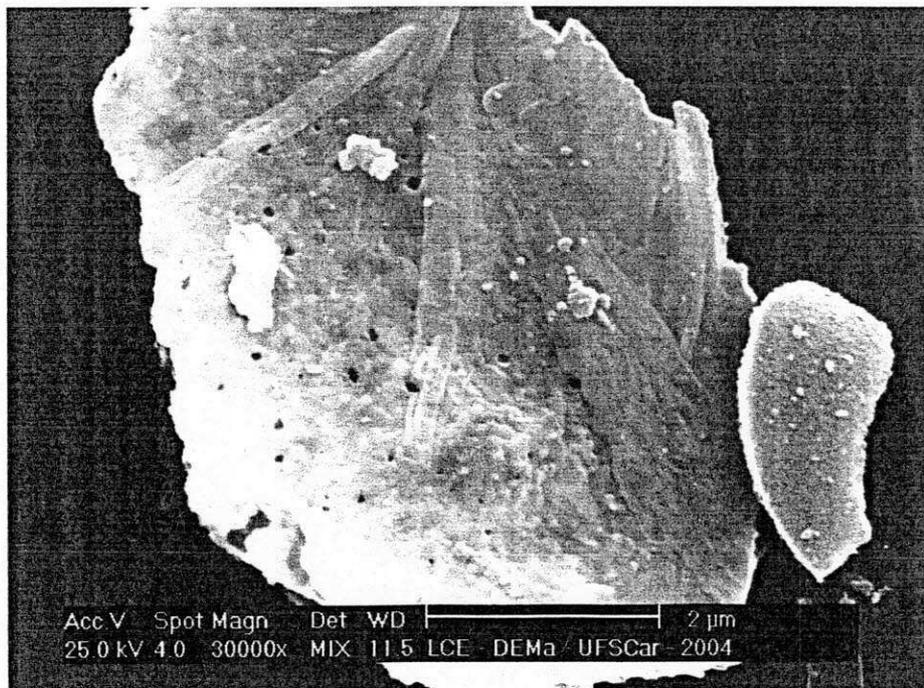


(b)

Figura 4.4 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,025 mol de európio (a) x15103 e (b) x50k.



(a)



(b)

Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,05 mol de európio (a) x15k e (b) x30k.

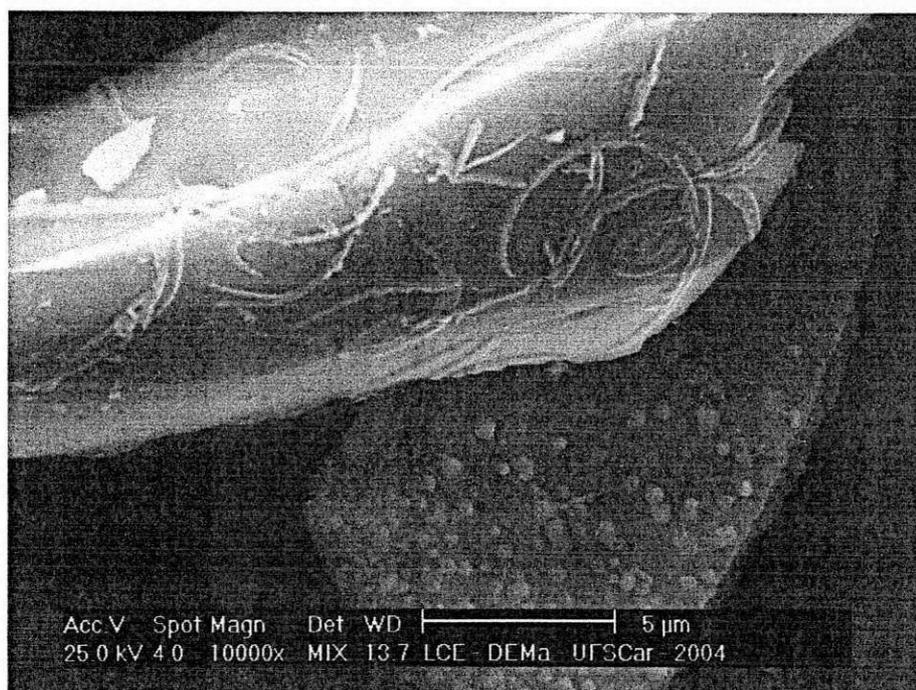


(a)

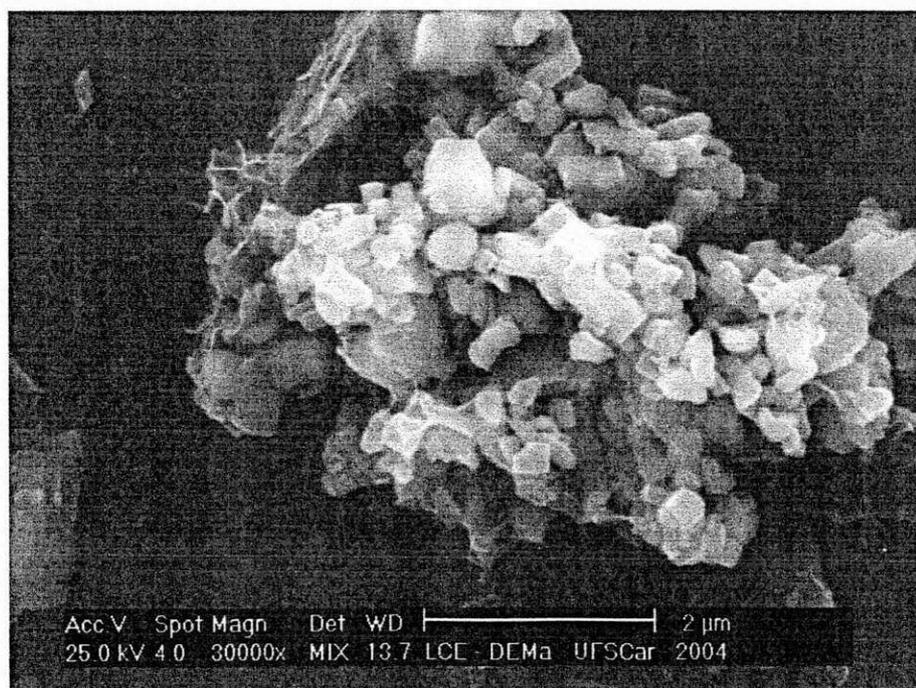


(b)

Figura 4.6 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,075 mol de európio (a) x6987 e (b) x7500.



(a)



(b)

Figura 4.7 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,1 mol de európio (a) x10k e (b) x30k.

4.3.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb³⁺

A morfologia dos pós de aluminato de zinco dopado com térbio esta apresentada nas Figuras de 4.8 a 4.12. Podemos observar que os aspectos morfológicos não foram alterados pela mudança do íon dopante. Estas micrografias apresentam características morfológicas bastante próximas às verificadas nas micrografias do aluminato de zinco dopado com európio.

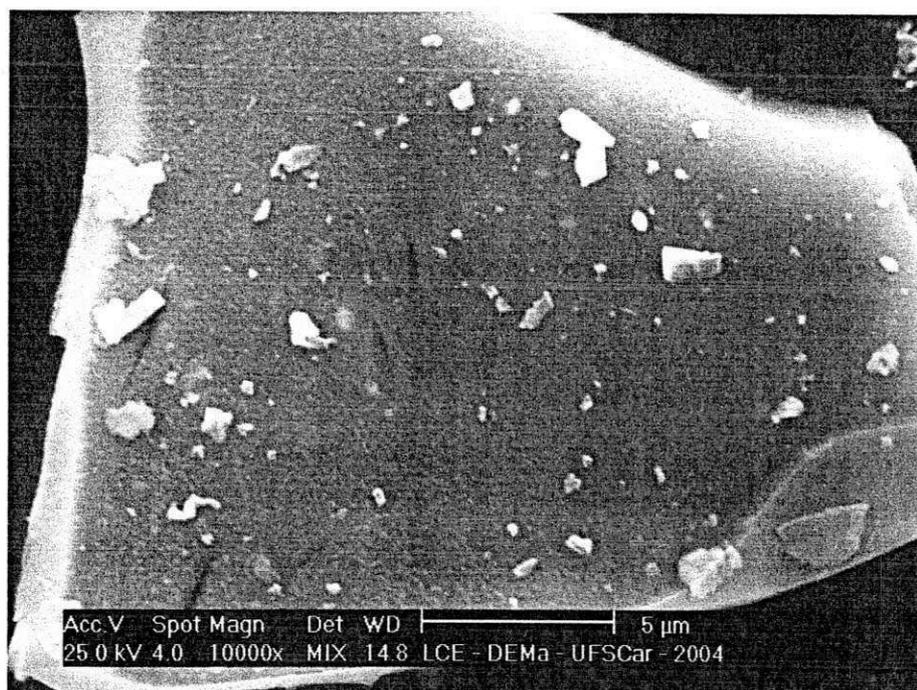
Nas Figuras 4.8a e b podemos observar uma grande quantidade de pequenas partículas depositadas na superfície de um aglomerado na forma de placa, provavelmente da fase majoritária ZnAl₂O₄, sendo esta característica verificada em todas as outras micrografias.

Para a amostra dopada com 0,025 mol de térbio verificamos a presença nanopartículas e pequenos aglomerados sobre a superfície de um aglomerado com tamanho superior a 10 µm (Figura 4.9a) e também aglomerados muito pequenos, com tamanhos inferiores a 1 µm (Figura 4.9b).

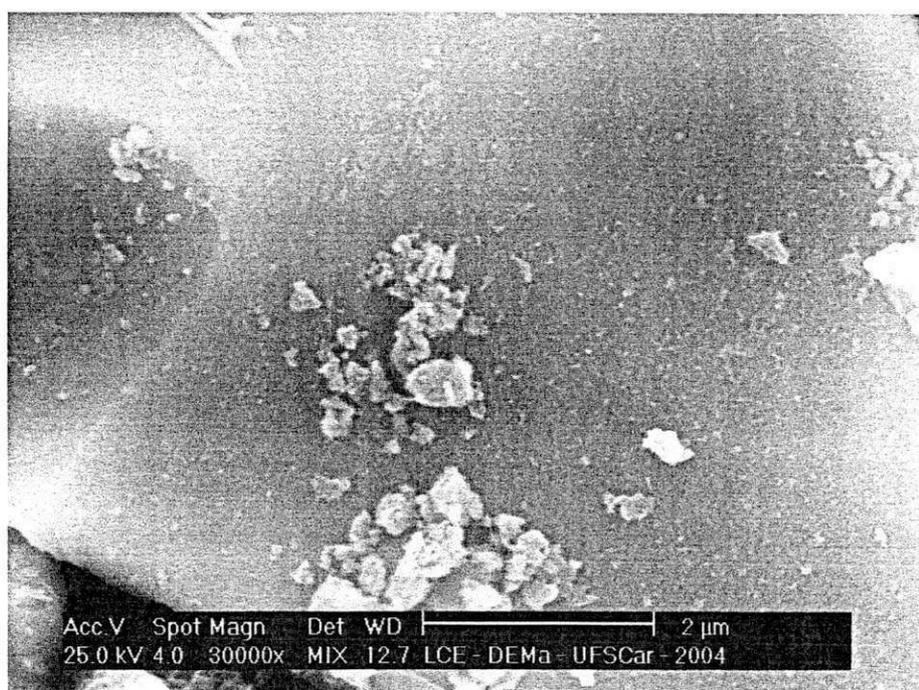
A Figura 4.10a mostra a morfologia da amostra de ZnAl₂O₄ dopada com 0,05 mol de térbio. Observa-se claramente a forma de placas apresentada pelos aglomerados enquanto que na Figura 4.10b observa-se a parte mais interna de um aglomerado, onde se verifica que o mesmo é formado por partículas muito pequenas (< 300 nm).

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a morfologia das amostras de ZnAl₂O₄ dopadas com concentrações de 0,075 mol e 0,1 mol de térbio. Por meio destas micrografias podemos observar além da presença de nanopartículas e pequenos aglomerados na superfície dos aglomerados com maior tamanho, a

formação de poros e também de fendas por onde provavelmente a segunda fase é expulsa juntamente com os gases liberados durante a reação de combustão.

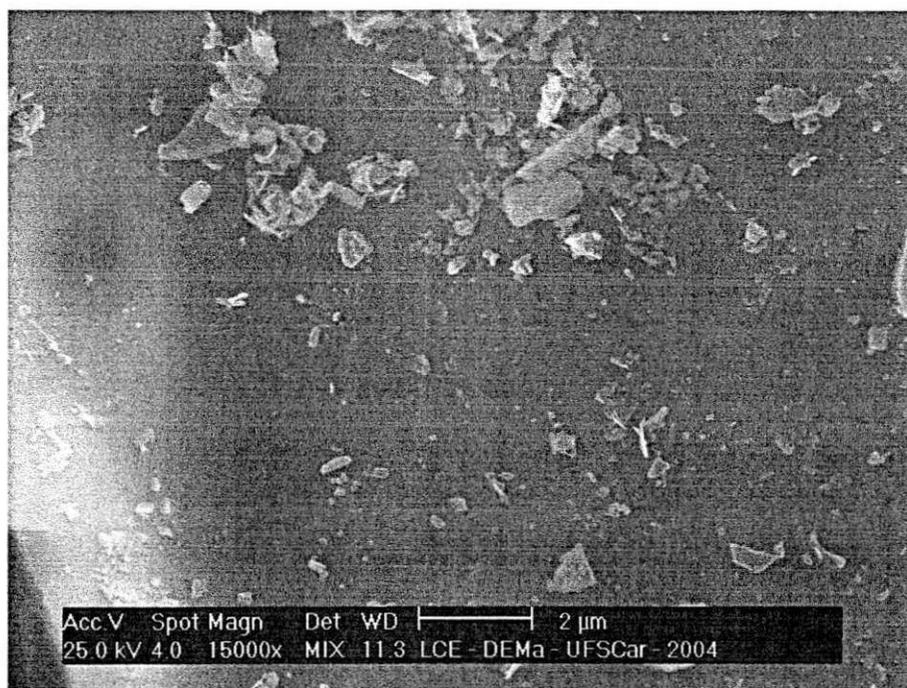


(a)

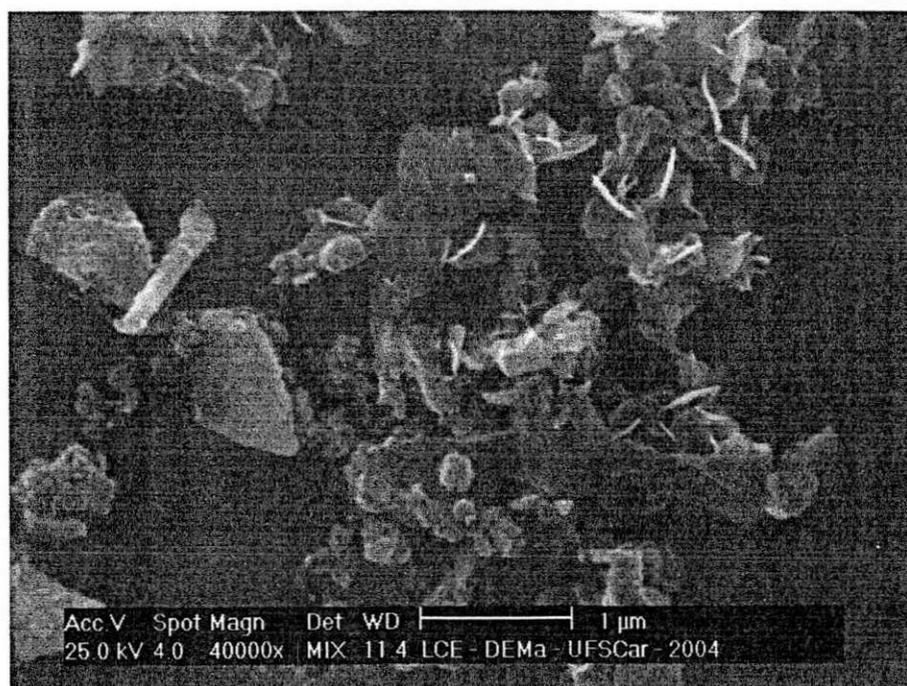


(b)

Figura 4.8 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,01 mol de térbio (a) x10k e (b) x30k.

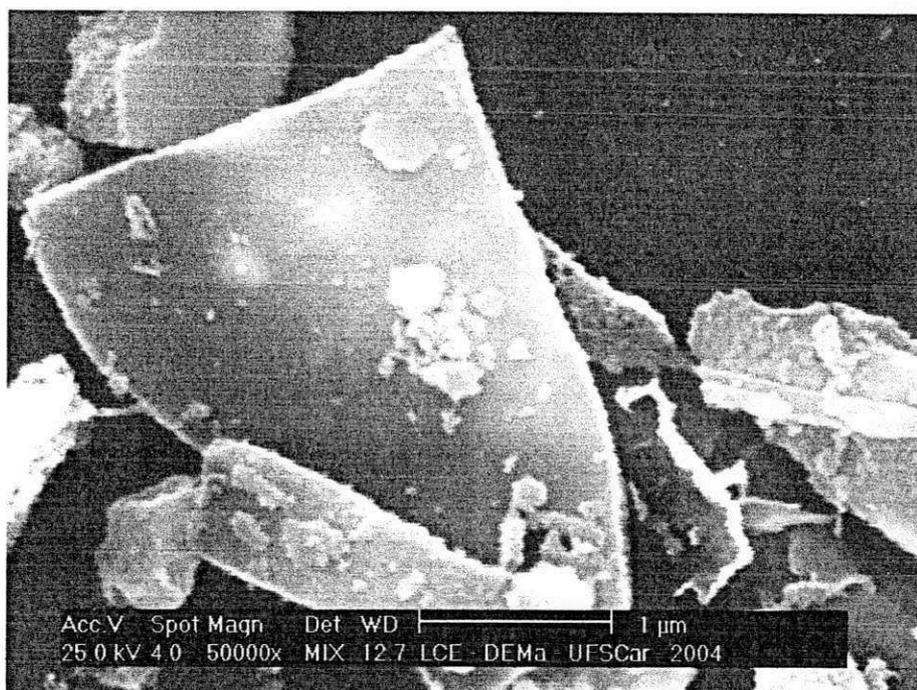


(a)

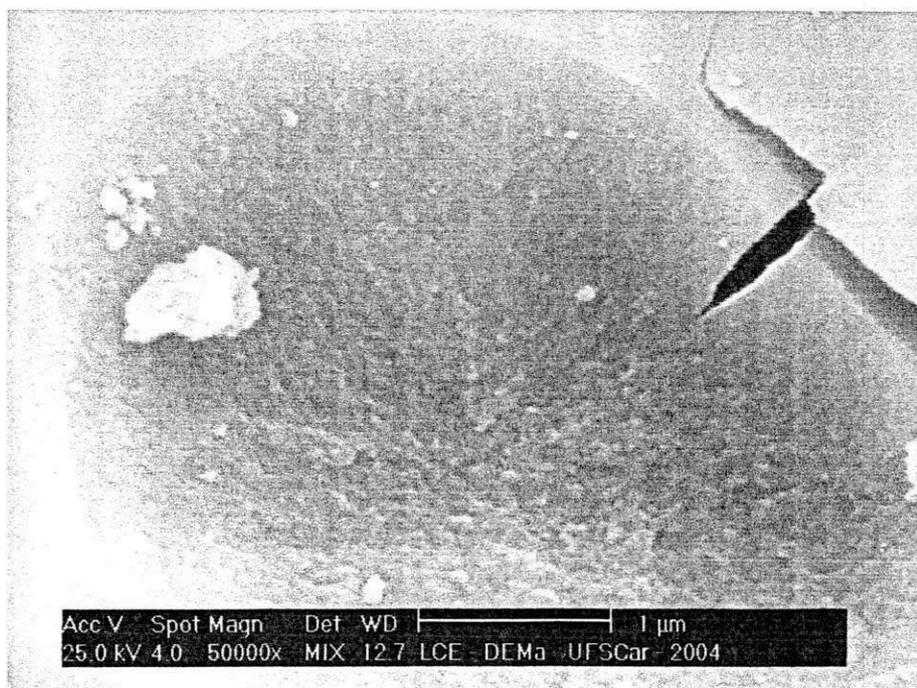


(b)

Figura 4.9 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,025 mol de térbio (a) x15k e (b) x40k.

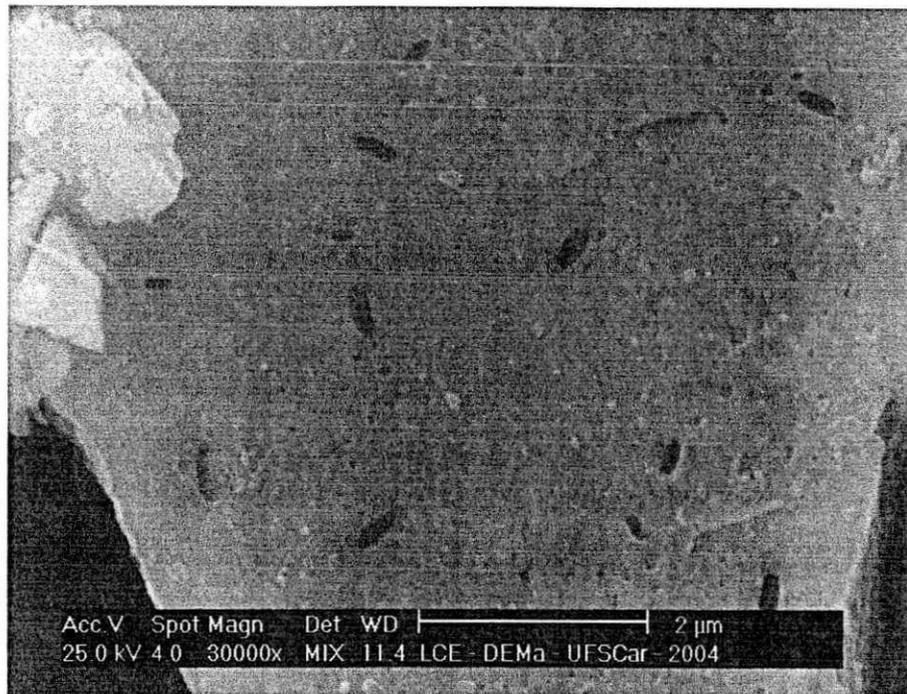


(a)

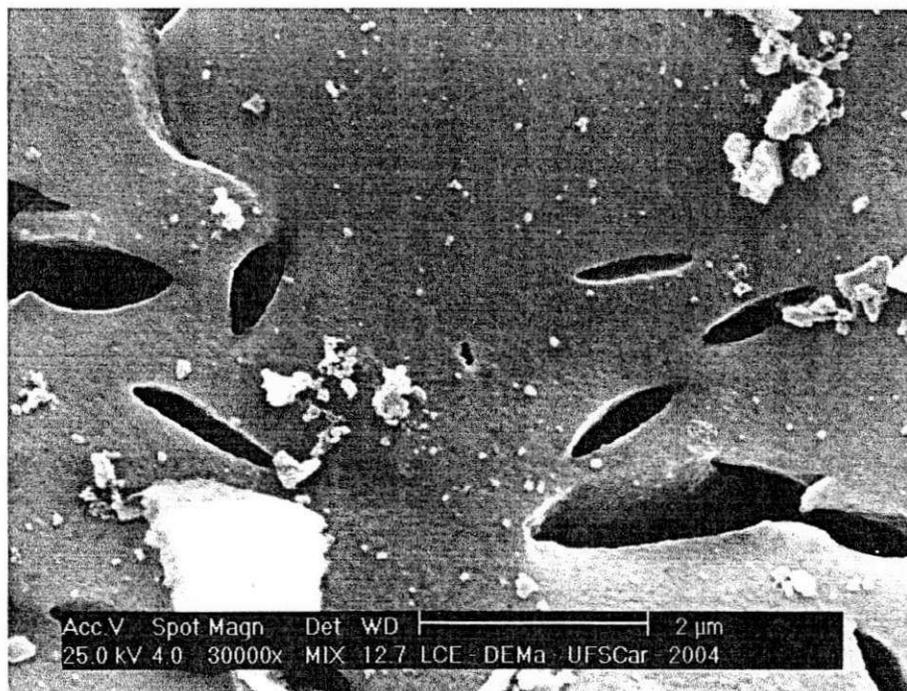


(b)

Figura 4.10 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,05 mol de térbio (a) x50k e (b) x50k.

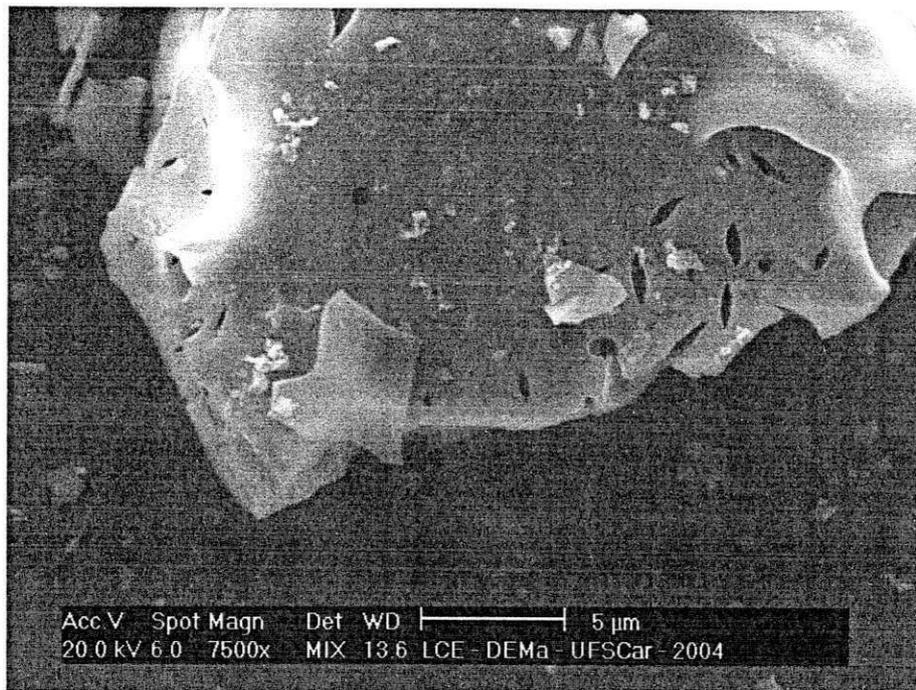


(a)

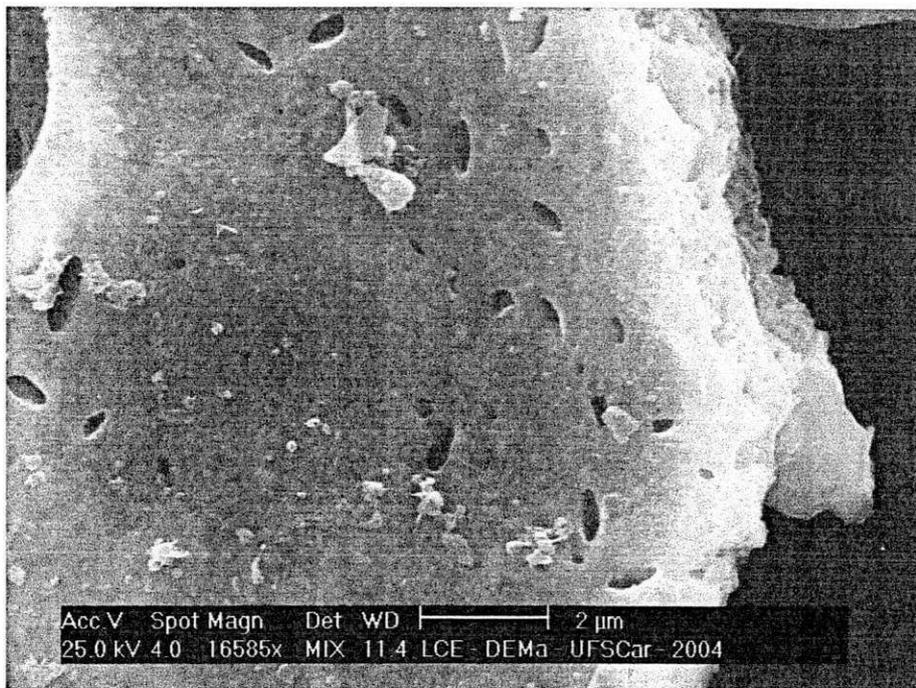


(b)

Figura 4.11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,075 mol de térbio (a) x15k e (b) x30k.



(a)



(b)

Figura 4.12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,1 mol de térbio (a) x7500 e (b) x16585.

4.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foi utilizada para se avaliar qualitativamente a incorporação dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} na rede cristalina da fase majoritária (espinélio). Para tal, foram realizadas medidas de EDS de duas formas: primeiramente, foi focalizada a superfície lisa de um aglomerado grande sem a presença de nanopartículas ou aglomerados menores (fase majoritária), em seguida foi realizada o mesmo tipo de medida em fases aglomeradas na superfície das placas (fase secundária), em uma amostra dopada com európio e em outra dopada com térbio.

Na Figura 4.13 estão apresentadas a micrografia do aglomerado analisado e os espectros de EDS para a amostra dopada com 0,025 mol de európio no ponto 1 (fase majoritária) e no ponto 2 (fase secundária), respectivamente (Figura 4.13). Em ambos os pontos foram identificados traços de európio, indicando que este elemento foi incorporado pela matriz. No espectro do ponto 2, podemos observar um aumento na intensidade dos picos referentes ao elemento zinco, o que está em acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X, onde a fase ZnO foi identificada como uma das fases secundárias.

A Figura 4.14 apresenta a micrografia do aglomerado analisado e os espectros de EDS para a amostra dopada com 0,025 mol de térbio no ponto 1 (fase majoritária) e no ponto 2 (fase secundária), respectivamente. Para os espectros destas amostras também foram identificados traços deste elemento em ambos os pontos. No entanto a formação do óxido de zinco não pode ser

observada no ponto 2, provavelmente porque nesta micrografia o ponto 2 está localizado sobre um grupo de pequenos aglomerados e provavelmente a interferência da fase majoritária na medida, é superior a que ocorre na micrografia da amostra dopada com európio, onde o aglomerado da fase secundária é consideravelmente maior.

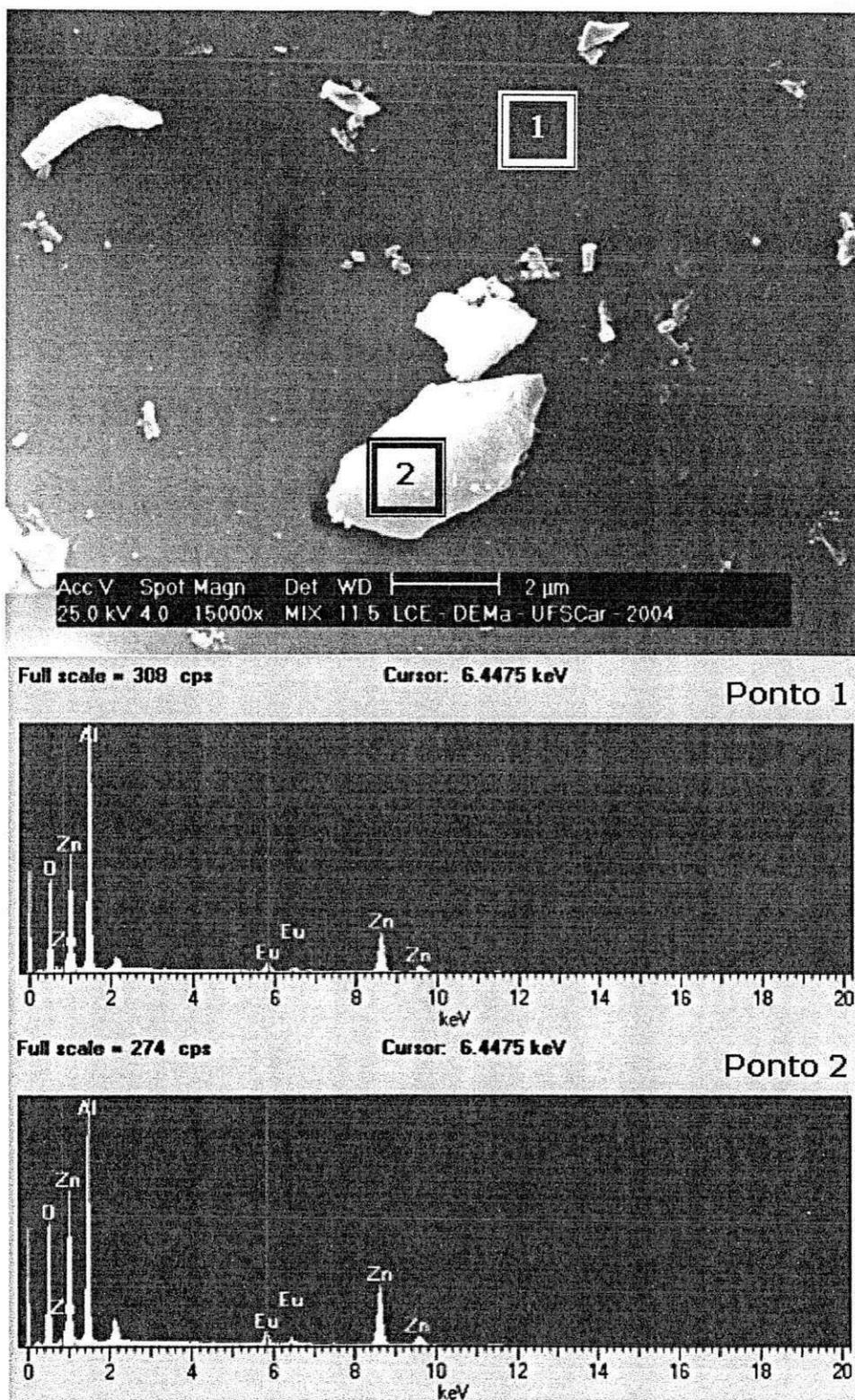


Figura 4.13 – Espectro de dispersão de raios-X (EDS) do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de európio.

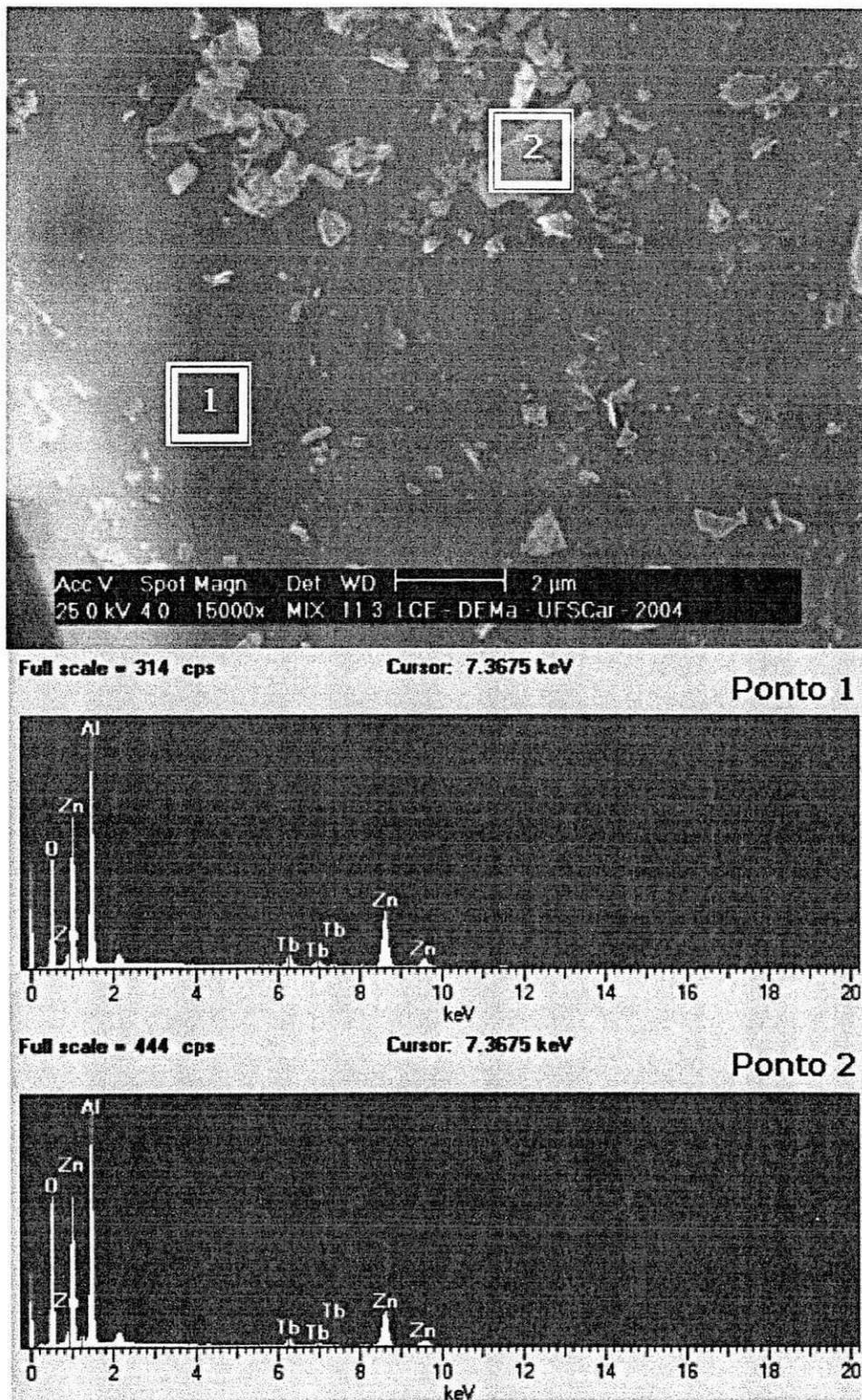


Figura 4.14 – Espectro de dispersão de raios-X (EDS) do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de térbio.

4.5. Espectroscopia Eletrônica de Excitação

4.5.1. Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}

A Figura 4.15 apresenta o espectro de excitação do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol Eu^{3+} . A excitação foi realizada varrendo-se o espectro de 200 a 450 nm. A banda de excitação observada para a cor vermelha (613 nm), encontra-se centrada em torno de 265 nm.

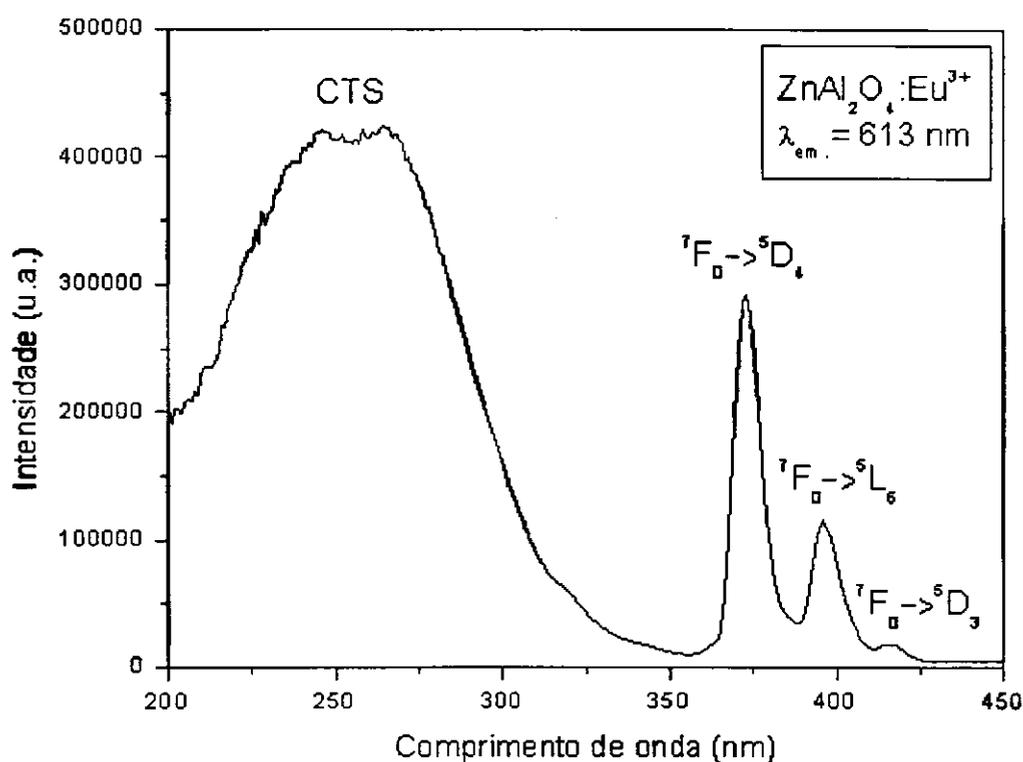


Figura 4.15 – Espectro de excitação do pó de ZnAl_2O_4 dopado com 0,025 mol Eu^{3+} .

Segundo García-Hipólito *et al* [8] esta banda é originada por transições de transferência de carga (CTS) do íon O^{2-} para o íon Eu^{3+} . O estado de

transferência de cargas é normalmente o mecanismo de excitação mais intenso e ocorre geralmente entre 250 e 300 nm.

Outros picos de excitação podem ser observados entre 350 e 425 nm, estes picos correspondem às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (373 nm) ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (396 nm) e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (416 nm), respectivamente.

4.5.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}

O espectro de excitação do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de térbio é apresentado na Figura 4.16.

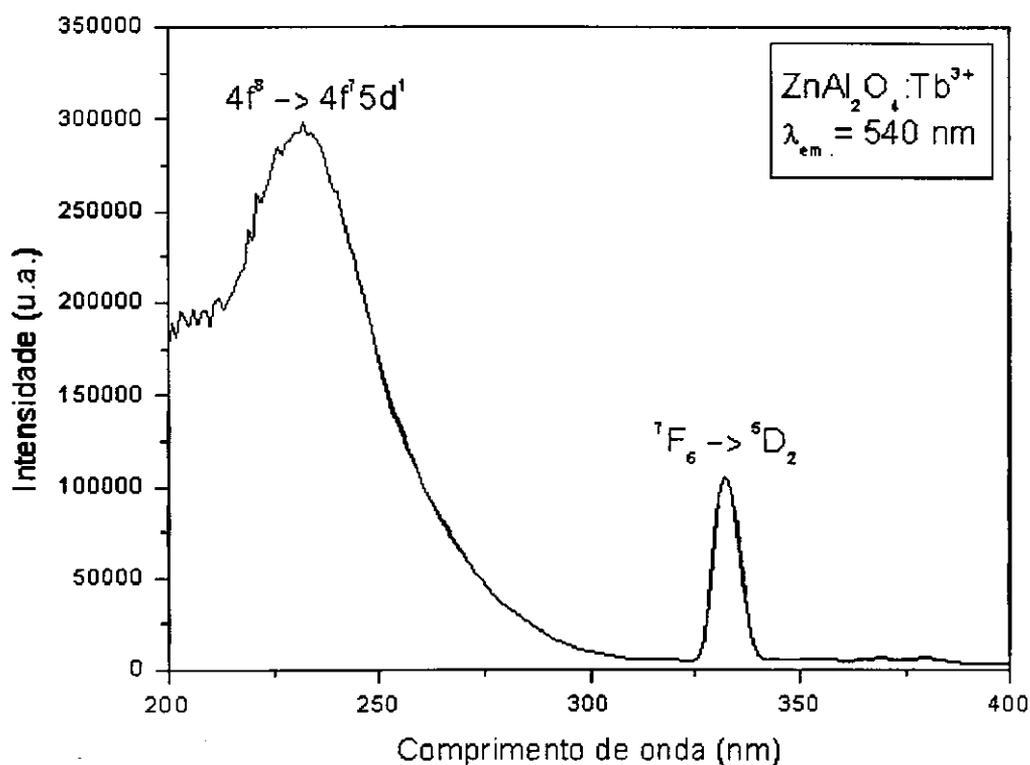


Figura 4.16– Espectro de excitação do pó de $ZnAl_2O_4$ dopado com 0,025 mol Tb^{3+} .

A excitação foi realizada varrendo-se o espectro de 200 a 400 nm. Foram observadas duas bandas de excitação para a cor verde (540 nm), sendo a mais intensa e também mais larga localizada em torno de 232 nm atribuída a transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ (f \rightarrow d) e a segunda localizada em torno de 332 nm correspondendo a transição $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ (f \rightarrow f).

4.6. Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Os espectros de emissão das amostras de aluminato de zinco dopadas com íons terras raras, são caracterizados por linhas finas, isto devido a fraca interação com o campo ligante e ao efeito de blindagem das camadas mais externas 5s e 5p. Na análise dos espectros de Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais emitem na região do vermelho e verde respectivamente, foram observadas transições características de cada íon. Os espectros de emissão são apresentados a seguir, sendo agrupados por íon.

4.6.1. Aluminato de Zinco dopado com Eu^{3+}

Na Figura 4.17 podemos observar os picos de emissão característicos do aluminato de zinco dopado com o 0,025 mol do íon Eu^{3+} . O espectro de luminescência deste íon é significativamente influenciado pela rede cristalina utilizada como hospedeira por causa das transições eletrônicas envolvendo apenas a redistribuição de elétrons dentro da subcamada 4f [9]. Segundo Silva [77], estas transições podem ocorrer via dipolo elétrico forçado (DEF), dipolo

magnético (DM) ou quadripolo elétrico (QM) e são provocadas pela ação do campo ligante gerado pela rede hospedeira que distorce o íon livre. O pico de emissão mais intenso centrado em 613 nm, correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que ocorre via dipolo elétrico forçado (DEF), possui intensidade consideravelmente superior ao pico centrado em 591 nm, transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que ocorre via dipolo magnético (DM), indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente de baixa simetria [77]. Os picos de emissão com menor intensidade observados em 578, 653 e 703 nm correspondem as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ respectivamente. A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ no espectro de luminescência, também é um indicativo da baixa simetria (C_n , C_{nv} ou C_s) em que se encontra o íon Eu^{3+} . O espectro também apresenta bandas de emissão entre 420 e 490 nm, provavelmente gerados pela matriz (ZnAl_2O_4).

Dentre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$, características do íon Eu^{3+} , as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresentam um especial interesse, visto que a relação de intensidade entre as mesmas, pode ser usada na determinação do nível de simetria local do íon, dentro da rede cristalina. Segundo Rakov e colaboradores [78], a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dificilmente é afetada pelo campo cristalino em torno do íon Eu^{3+} . Por outro lado a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é um dipolo elétrico, o que implica na sua dependência com o campo gerado pela rede cristalina e conseqüentemente com a simetria local a que o íon Eu^{3+} está submetido. Baseado nestas considerações fica claro que a relação de intensidade $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, também conhecida

como a relação de assimetria, proporciona uma medida do grau de distorção da simetria de inversão do ambiente local do íon európio na rede cristalina.

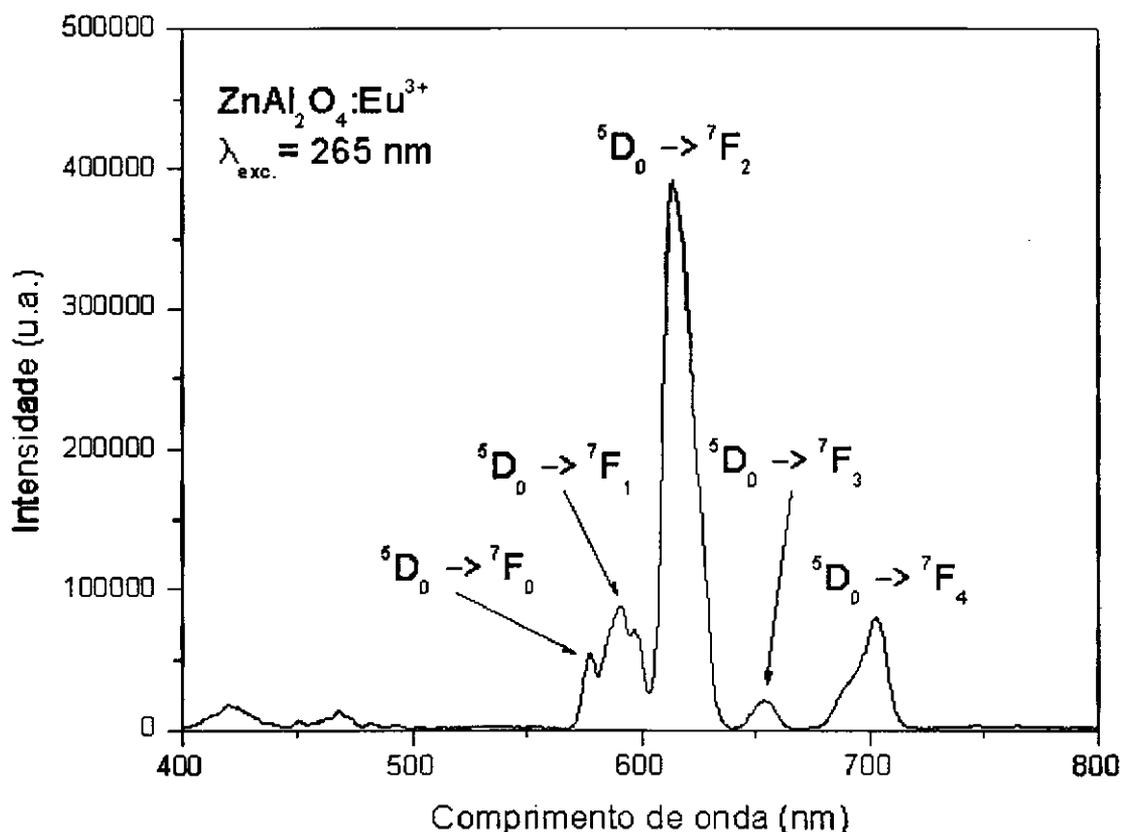


Figura 4.17 – Espectro de emissão do pó de ZnAl₂O₄ dopado com 0,025 mol Eu³⁺.

As relações de assimetria foram calculadas para todas as amostras dopadas com európio. Foram obtidos valores entre 3,67 e 3,76. Os grandes valores de assimetria obtidos para estas amostras, são um indicativo de que os íons Eu³⁺ estão submetidos a um forte campo elétrico de baixa simetria. Estes resultados sugerem que o Eu³⁺ ocupa um ambiente de baixa simetria como teoricamente inferiu Verdozzi et al. [79].

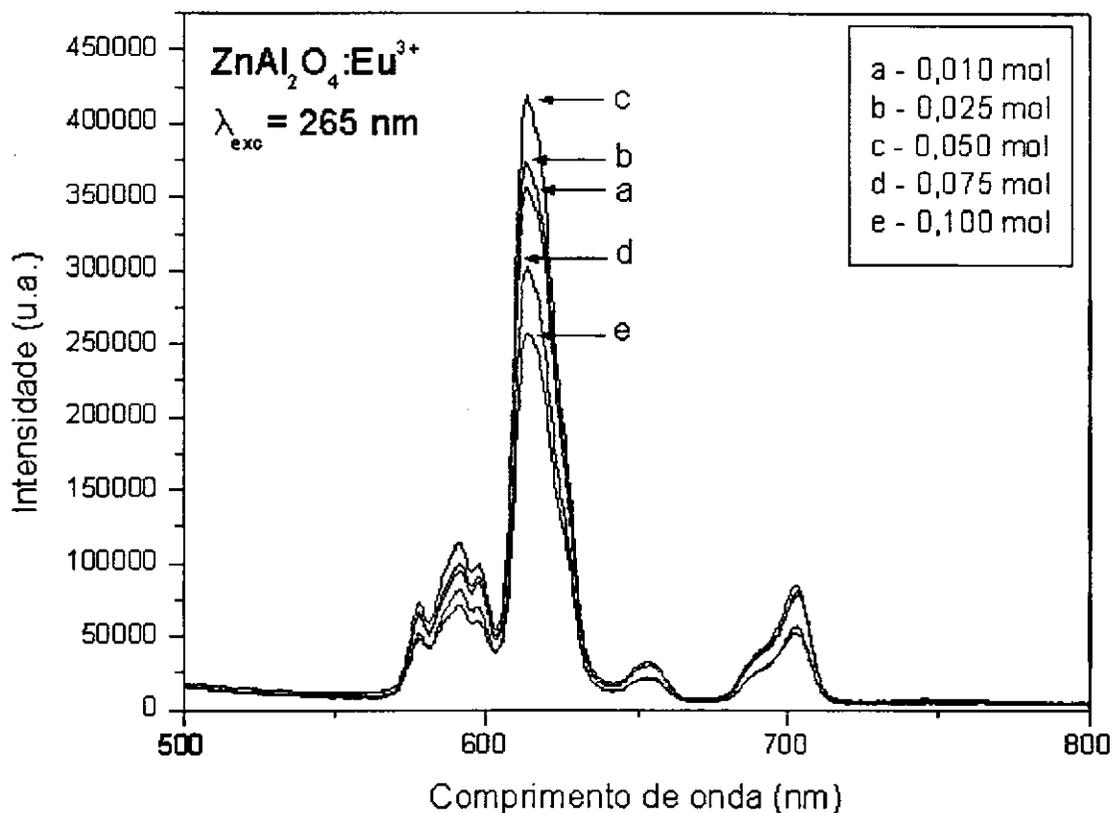


Figura 4.18 – Espectros de emissão dos pós de ZnAl₂O₄ dopado com diferentes concentrações de Eu³⁺.

Os espectros de emissão para os pós de ZnAl₂O₄ dopados com európio em função da concentração de dopante, são mostrados na Figura 4.18. Estes espectros de emissão mostram que a intensidade máxima de luminescência foi observada para a amostra dopada com 0,05 mol de európio, podendo ser considerada como a concentração máxima de dopante para esta matriz. Em concentrações superiores a 0,05 mol, temos menores intensidades de luminescência como consequência da diminuição da distância entre íons dopantes (ativadores) dentro da matriz, provocando a migração de energia de excitação por transferência ressonante entre íons de mesma espécie, neste

caso o íon Eu^{3+} . Este processo também conhecido como relaxação cruzada, faz com que uma porção maior de energia seja dissipada de forma não radiativa. Este tipo de efeito não aparece em baixas concentrações, pois a distancia entre ativadores é grande, de tal modo que a transferência de energia entre os mesmos é dificultada.

4.6.2. Aluminato de Zinco dopado com Tb^{3+}

Na Figura 4.19 podemos observar o espectro de emissão do aluminato de zinco dopado com 0,025 mol de térbio. Neste espectro podemos destacar o pico de emissão mais intenso situado em torno de 543 nm, correspondente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e responsável pela emissão na região do verde. Outros picos menos intensos também são observados em 489, 586 e 622 nm, estes picos estão associados às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, respectivamente.

Os espectros das amostras dopadas com diferentes concentrações de térbio estão apresentados na Figura 4.20. Observa-se que a intensidade de luminescência decresce com o aumento da concentração de dopante. Tal comportamento é típico, quando a concentração ótima de dopante é atingida e íons dopantes começam a transferir energia de excitação entre si (relaxação cruzada).

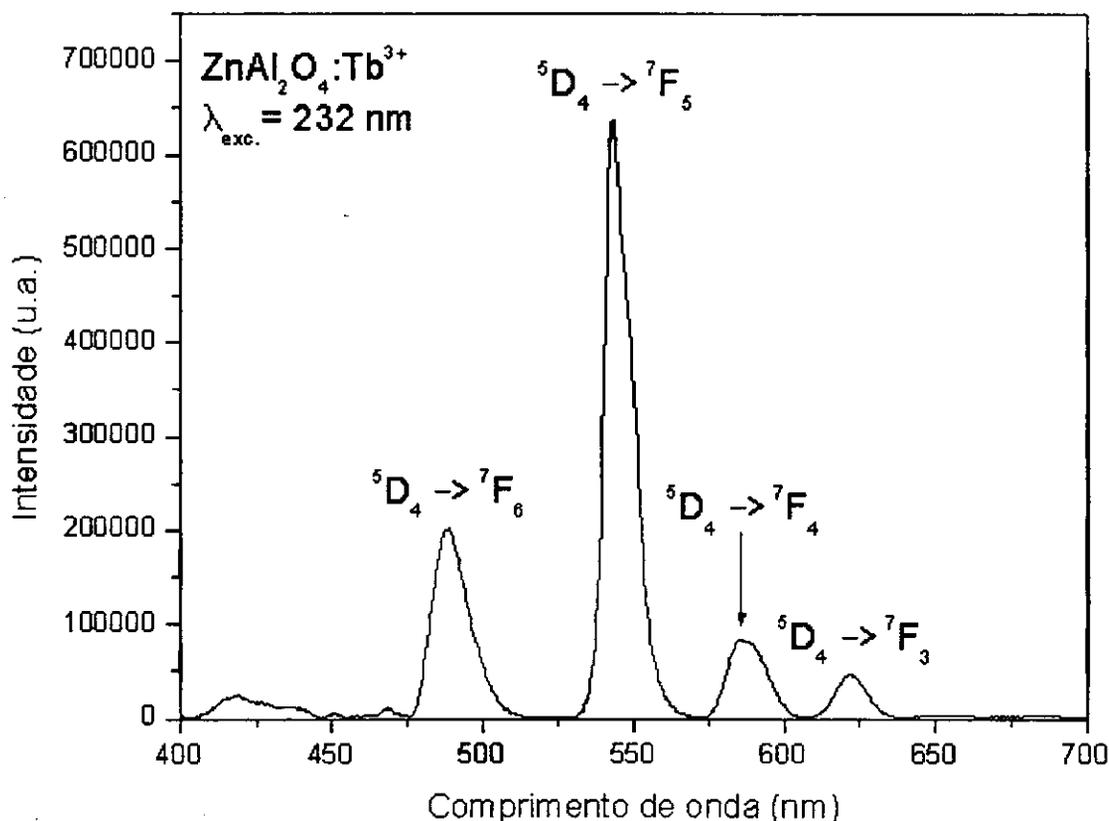


Figura 4.19 – Espectro de emissão do pó de ZnAl₂O₄ dopado com 0,025 mol de Tb³⁺.

Com a migração progressiva da energia de excitação entre íons de mesma espécie, provocada pelo aumento de concentração e conseqüentemente pela diminuição das distâncias entre os mesmos, esta energia passa a ser perdida em armadilhas não radiativas, caracterizadas por defeitos na estrutura cristalina ou pela presença de impurezas. Para as amostras dopadas com térbio, a formação de defeitos na rede cristalina é intensificada devido à dificuldade de incorporação deste íon que provoca maior distorção na rede cristalina e proporciona maior formação de fases secundárias, como já comentado na seção 4.2.2.

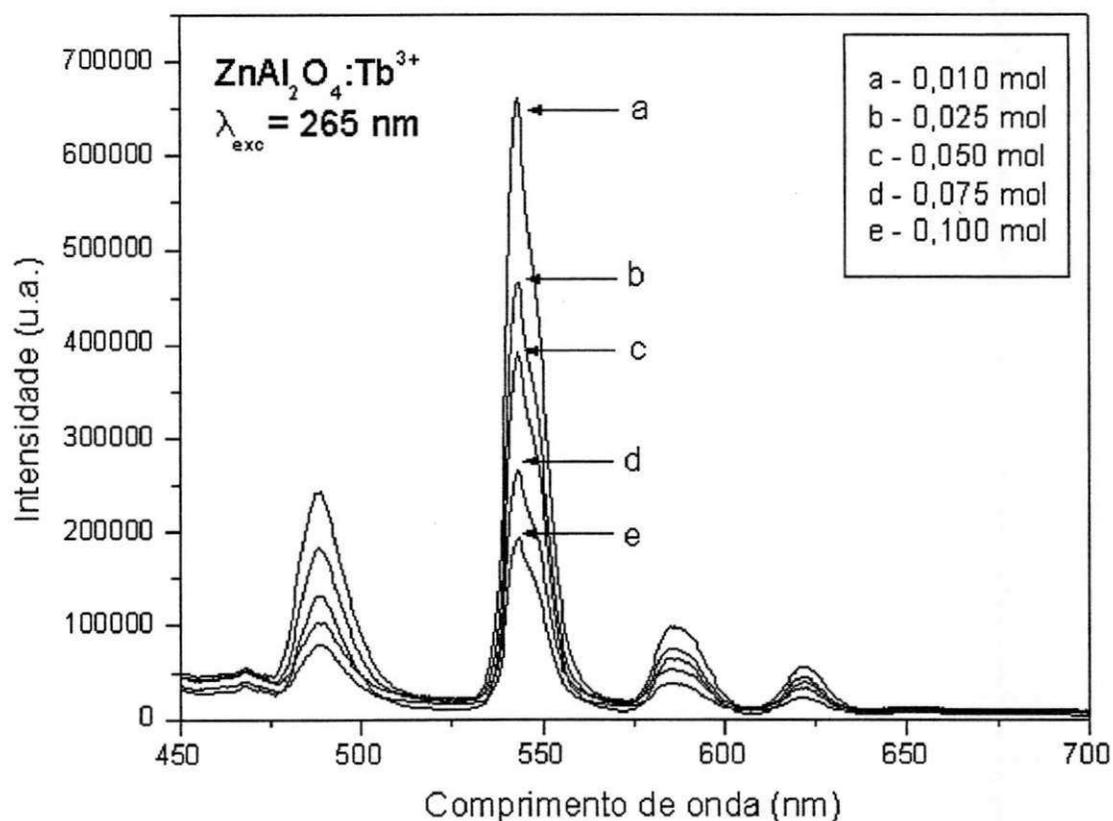


Figura 4.20 – Espectros de emissão dos pós de ZnAl₂O₄ dopado com diferentes concentrações de Tb³⁺.

Capítulo V

5. CONCLUSÕES

O método de síntese por reação de combustão foi empregado na obtenção de pós de óxidos semicondutores de aluminato de zinco, dopados com os íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} . Estes materiais apresentaram forte luminescência, característica dos íons terras raras, podendo ser usados como fósforos em displays de alta eficiência. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, relativos às características do método de síntese e as propriedades dos materiais obtidos, chegou-se as seguintes conclusões:

- A síntese por reação de combustão usando uréia como combustível, foi eficaz na produção de fósforos de alta eficiência a base de aluminato de zinco dopado com íons terras rara. Proporcionando a obtenção de pós nanométricos com tamanho médio de cristalito inferior a 30 nm.
- A análise morfológica dos pós mostrou aglomerados duros com larga faixa de distribuição de tamanhos, apresentado formato de placas irregulares, formadas por pequenas partículas.
- A análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), confirmou a incorporação de parte dos íons dopantes na matriz cristalina do espinélio ZnAl_2O_4 .
- Através dos espectros de emissão das amostras de aluminato de zinco dopadas com íons Eu^{3+} , foi possível confirmar que estes íons estão localizados em sítios de baixa simetria, dentro da rede cristalina.

- O aumento na concentração de dopante proporcionou a formação de fases secundárias, devido à baixa solubilidade dos íons terras raras. Este efeito foi mais acentuado nas amostras dopadas com térbio, devido provavelmente a sua maior incompatibilidade com a matriz (grande raio iônico e sistema cristalino hexagonal), quando comparado com o európio.
- Através dos espectros de emissão foi possível verificar a luminescência vermelha característica do íon Eu^{3+} e a luminescência verde característica do íon Tb^{3+} .

Capítulo VI

6. SUGESTÕES

- Avaliar diferentes condições de síntese, tais como mudança nos precursores, no tipo de combustível, na forma de aquecimento e no tipo de recipiente utilizado para a síntese visando determinar as condições de síntese ideais para a obtenção de fósforos de performance superior aos obtidos neste trabalho.
- Determinar os tempos de decaimento dos estados excitados e o rendimento quântico dos pós de aluminato de zinco dopado com íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} .
- Avaliar o efeito de tratamentos térmicos sobre a luminescência do aluminato de zinco dopado com íons terras raras Eu^{3+} e Tb^{3+} .
- Sintetizar aluminato de zinco e dopá-lo com outros íons terras raras (túlio, cério, samário, disprósio, itérbio e érbio).
- Sintetizar outras matrizes semicondutoras tais como, ZnO , Al_2O_3 e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e dopá-las com íons terras raras, usando a reação de combustão.
- Usar a radiação de microondas como forma de aquecimento, para proporcionar a ignição da reação de combustão.
- Estudar os efeitos da síntese sobre características dos pós obtidos por reação de combustão assistida por microondas.

Capítulo VII

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. BERNS, R. S. Optics & Photonics News, October 23 (1995).
- [2]. LIEC: Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica. Materiais luminescentes, maio de 2004. Disponível em:
<<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/>>. Acesso em 10 dezembro 2003.
- [3]. MCKITTRICK, J.; SHEA, L. E.; BACALSKI, C. F.; BOSZE, E. J. Displays 19 (1999) 169-172.
- [4]. DEJANEKA, M.; SNITZER, E.; RIMAN, R. E. Journal of Luminescence, 65, 227 (1995).
- [5]. BLAZANT, B.; BOEHM, L.; JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R. AND SPECTOR, N. Journal Solid State Chem., 32, 185 (1980).
- [6]. AUZEL, F.; PECILE, D. AND MORIN, M. Journal Electrochem. Soc., 122, 102 (1975).
- [7]. AUZEL, F. SANTA-CRUZ, P.; DE SA, G. F. Revue de phys. App. 20, 273 (1985).
- [8]. GARCÍA-HIPÓLITO, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, C. D.; ALVAREZ-FREGOSO, O.; MARTÍNEZ, E.; GUZMÁN-MENDOZA, J.; FALCONY, C. Optical Material. 22 (2003) 345-351.

- [9]. LOU, Z.; HAO, J., Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films. *Thin Solid Films*, 450: 334, 2004.
- [10]. EL-NABARAWY, T.; ATTIA, A. A.; ALAYA, M. N. *Mater. Lett.* 24 (1995) 319.
- [11]. STREK, W.; DERÉN, P.; BEDNARKIEWICZ, A.; ZAWADZKI, M.; WRZYSZCZ, J. *Journal Alloys and Compounds*. 300-301 (2000) 456-458.
- [12]. BHARGAVA, R.; GALLAGHER, R. *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 416.
- [13]. WAKEFIELD, G.; KERON, H. A.; DOBSON, P.J.; HUTCHISON, J. L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999) 503-508.
- [14]. BANG, J.; ABOUDI, M.; ABRAMS, B.; HOLLOWAY, P. H. *Journal of Luminescence* 106 (2004) 177-185.
- [15]. JUSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. *Angew. Chem. Int.* 37 (1998) 3085.
- [16]. SHIONOYA, S.; YEN, W. M. (Eds.), *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- [17]. PANDEY, R.; GAL, J. D.; SAMPATH, S. K.; et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 12 (1999) 3337.
- [18]. WRZYSZCZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRZECIAK, A. M.; *J. Mol. Cataly. A: Chemical* 189 (2002) 203-210.
- [19]. MARION, M.C.; GARBOWSKI, E.; PRIMENT, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 11 (1991) 1795.

- [20]. M.A. Valenzuela, G. Aguilar, P. Bosch, H. Amendáriz, P. Salas, A. Montoya, *Cat Lett.* 15(1992) 179.
- [21]. HILL, R.J.; CRAIG, J.R. GIBBS, G.V.; *Phys. Chem. Minerals* 4 (1979) 317.
- [22]. SAMPATH, S.K.; CORDARO, J.F.; *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 649.
- [23]. HETTING, G.F.; WORL, H.; WEITER, H.; *ANORG, Z., Allg. Chem.* 283 (1956) 207.
- [24]. MARION, M.C.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 11* (1991) 1795.
- [25]. FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÂES, A. M.; *Mater. Rés. Bul.* 31 (1996) 1243.
- [26]. GUIFHAME, N.; PRIMET, M.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 11* (1994) 1541.
- [27]. CHEN, Z.; SHI, E.; ZHING, Y.; *Matter. Lett.* 56 (2002) 601-605.
- [28]. COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; KAUFERNAN, M. J.; MORELLI, M. R. e KIMINAMI, R. H. G. A.; *J. Mater. Sei.*, 37 (2002) 1-4.
- [29]. WRZYSZEZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRAWAZYNSKI, J.; *Appl. Cataly. A: General* 210 (2001)263-269.
- [30]. WRZYSZEZ, J.; ZAWADZKI, M.; TRZECIAK, A. M.; MÓL, J.; *Appl. Cataly. A: Chimiical* 189 (2002)203-210,

- [31]. TOLEDO, J. A.; VALENZUELA, M. A.; BOSCH, P.; ARMENDÁRIZ, H. MONTROYA, A.; *Appl. Catal. A: General* 198 (2000) 235-245.
- [32]. OTERO AREÁN, C.; PENARROYA MENTRUIT, M.; LÓPEZ, A. J.; PARRA, J. B., *Physicochemical and Engineering Aspects* 180 (2001) 253-258.
- [33]. NIE, W.; MICHEL-CALENDINI, F.M. ; LINARES, C. ; BOULON, G. ; DAUL, C. ; *J. Lumin.* 6 (1990) 177.
- [34]. XIULAN DUAN, DUORONG YUAN, ZHIHONG SUN, CAINA LUAN, DONGYING PAN, DONG XU, MENGKAI LU, *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2005) 311-314.
- [35]. SIMEONE, D.; DODANE-THIRIET, C.; GOSSET, D.; DANIEL, P.; BEAUVY, M.; *Journal of Nuclear Materials* 300 (2002) 151–160.
- [36]. SICKAFUS, K.E., WILLS, J.M., GRIMES, N.W. "Structure of spinel", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 12 3279-92, 1999.
- [37]. MOZZI, R.L., PALADINO, A.E., "Cations distributions in nonstoichiometric magnesium ferrite", *J. Chem. Phys.*, 39, 2, 1963.
- [38]. TRACKERAY, M.M. "Spinel electrode for lithium batteries", *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2, 3347-54, 1999.
- [39]. BARTH, T.F.W., POSNJAK, E. "The spinel structure: example of variate atoms equipoints", *J. Wash. Acad. Sci.*, 21, 255, 1931.

- [40]. CORMACK, A.N., LEWIS, G.V., PARKER, S.C., CATLOW, C.R.A. "On the cation distribution of spinels", J. Phys. Chem. Solids, 49, 1, 53-57, 1988.
- [41]. O'NEILL, H.St.C., NAVROTSKY, A. "Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies and cation distribution", Am. Miner., 68, 181-194, 1983.
- [42]. ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras, Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1994.
- [43]. CALERO, A. C. I. *Influência do Oxigênio na Fotoluminescência do Er³⁺ em a-Si:H*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2002.
- [44]. MOELLER, T., *The Chemistry of the Lantanides*, (Reinhold Publishing Co, New York, 1963) chap. 2.
- [45]. EISBERG, R. e RESNICK R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, (Editora Campus Ltda., Rio de Janeiro, 1979).
- [46]. FREEMAN, A. J. AND WATSON, R. E., Phys. Rev. **127**, 2058 (1962).
- [47]. WYSZECKI, G. AND STILES, W. S. Color Science, Wiley-N. York (1966).
- [48]. JUDD, B. R. Physical Review, **127**, 750 (1962).
- [49]. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V.; A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidizer mixture. Combustion and Flame, 40, 71-79, 1981.

- [50]. KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ D. C. and CLARCK, D. E., Microwave synthesis of alumina powders. *Ceramic Bulletin*, 70, No. 3, 63-67, 2000.
- [51]. SOUSA, V. C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 1, p. 235-241, 1999.
- [52]. SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R. and KIMINAMI, R. G. A., Combustion synthesis of aluminum titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 771-781, 1998.
- [53]. FUMO, D. A. Cimentos em betões refratários LCC e ULCC: Síntese mecanismos de hidratação e interação com os microenchedores. Aveiro, Portugal, 1997. 157p. Dissertação (Doutorado em Ciências e Engenharia Cerâmica) – Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro.
- [54]. MANOHARAN, S.S., PATIL, K.C., Combustion synthesis of metal chromite powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 4, p. 1012-1015, 1992.
- [55]. WYNNE, A.M. The thermal decomposition of urea. *Journal of chemical Education*, v. 64, n. 2, p. 180-182, 1987.
- [56]. COSTA, A. C. F. M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.

- [57]. RAVINDRANATHAN, P., KOMARNENI, S., ROY, R. Synthesis of lithium aluminate, mulite and coloured zirconia by a combustion process. *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, p. 369-371, 1993.
- [58]. DHAS, N.A., PATIL, K.C. Combustion synthesis and properties of zirconia-alumina powders. *Ceramics International*, v. 20 p. 57-66, 1994.
- [59]. TAG, A.C. Chemical preparation of binary compounds in the calcia-alumina system by self – propagating combustion synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 11, p.2853-2863, 1998.
- [60]. FUMO, D.A., JURADO, J.R. SEGADÃES, A.M. Combustion synthesis of calcium aluminates. *Materials Research Bulletin*, v. 31, n. 10, p. 1243-1255, 1996.
- [61]. SEGADÃES, A.M., MORELLI, M.R. KIMINAMI, R.G.A. Combustion synthesis of aluminum titanate. *Journal of European Ceramic Society*, v. 18, n. 7, p. 771-781, 1998.
- [62]. KINGSLEY, J.J., PATIL, K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Materials Letters*, v. 6, n. 11 / 12, p. 427-432, 1988.
- [63]. GU, F., WANG, S.F., LÜ, M.K., ZOU, W.G., ZHOU, G.J., XU, D., YUAN, D.R., *Journal of Crystal Growth*, 260 (2004) 507-510.
- [64]. SUN, L., YAO, J., LIU, C., LIAO, C., YAN, C., *Journal of Luminescence*, 87-89 (2000) 447-450.

- [65]. BACALSKI, C.F., CHERRY, M.A., HIRATA, G.A., MCKITTRICK, J.M., MOURANT, J., Journal of the SID Supplement-1 (2000) 93-98.
- [66]. Rhodia. Disponível em: < http://www.rhodia-ec.com/site_ec_us/electronics/page_luminescence.htm>. Acesso em 23 de janeiro de 2005.
- [67]. Oxford Chemistry IT Centre Homepage. Disponível em: <http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyas/LanthAct/>. Acesso em 28 de Janeiro de 2005.
- [68]. Guia do Hardware. Disponível em: < <http://www.guiadohardware.net/>>. Acesso em 25 de janeiro de 2005.
- [69]. Shimadzu do Brasil Comércio Ltda. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/port/Produtos/Difratometro/XRD60001.htm>>. Acesso em 23 de Janeiro de 2005.
- [70]. KLUNG, H. et ALEXANDER, X-ray diffraction procedures. New York: Wiley, 1962.
- [71]. DONG, C., PowderX Report, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1997.
- [72]. University of Califórnia, Irvine. Disponível em: <http://mc2.eng.uci.edu/facilities/philips_xl30_sem.html>. Acesso em 23 de Janeiro de 2005.

- [73]. LAKOWICZ, J. R., Principles of fluorescence spectroscopy, New York: Plenum Press, 1983.
- [74]. ISS, Inc. Disponível em: <<http://www.iss.com/Products/K2.html>>. Acesso em 23 de Janeiro de 2005.
- [75]. ZHANG, Y; STANGLE, G. C.; Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process.; Journal Materials Research; V.9; p.1997-2004; (1994).
- [76]. COSTA, A. C. F. M. et al. Síntese e caracterização de pós $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., Florianópolis, 2001. Anais. São Paulo, Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.
- [77]. SILVA, J. E. C., Geração e controle das cores-luz primárias em materiais vítreos dopados com tríades de lantanídeos. Recife, Programa de Pós-Graduação em Ciências, UFPE, 1997. Dissertação de mestrado.
- [78]. RAKOV, N., RAMOS, F. E., HIRATA, G., XIAO, M., Applied Physics Letters, 83 (2003) 272-274.
- [79]. VERDOZZI, C., JENNISON, D.R., SCHULTZ, P. A., SEARS, M. P., BARBOUR, J. C. AND POTTER, B. G., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5615.