

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

**INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS SOBRE A LUMINESCÊNCIA DE
NANOFÓSFOROS DE TITANATO DE BÁRIO DOPADOS COM ÉRBIO**

GEOVANA DRESCH WEBLER

Maceió
2011

GEOVANA DRESCH WEBLER

INFLUÊNCIA DE IMPUREZAS SOBRE A LUMINESCÊNCIA DE
NANOFÓSFOROS DE TITANATO DE BÁRIO DOPADOS COM ÉRBITO

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Federal de Alagoas,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Ciências.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Márcio André R. C. de Alencar*

CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann*

Maceió
2011

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

W376i Webler, Geovana Dresch.
Influência de impurezas sobre a luminescência de nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio / Geovana Dresch Webler. – 2011.
99 f. : il., grafs.

Orientador: Márcio André R. C. de Alencar.

Co-Orientador: Jandir Miguel Hickmann.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2011.

Bibliografia: f. 94-99.

1. Óptica. 2. Titanato de bário. 3. Caracterização estrutural. 4. Carbonato de bário. 5. Érbio. I. Título.

CDU: 535.37

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Influência de Impurezas Sobre a Luminescência de Nanofósforos
de Titanato de Bário Dopados com Érbio”**

por

Geovana Dresch Webler

A Banca Examinadora composta pelos professores Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Gael Yves Poirier, da Universidade Federal de Alenas e Eduardo Jorge da Silva Fonseca do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 23 de fevereiro de 2011



Prof. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar



Prof. Gael Yves Poirier



Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

*Arno, Agnes, Alberto e Samuel.
À vocês que dão sentido as minhas conquistas e iluminam a minha vida. Compartilham com os meus sonhos, minhas alegrias e minhas preocupações.
Obrigada!!!*

Agradecimentos

- A *Deus*, por me iluminar com sua força suprema e me fortalecer, permitindo superar todos os obstáculos que muitas vezes me amedrontavam;
- Aos meus pais, *Arno* e *Agnes*, meus companheiros e grandes incentivadores na busca pelo crescimento pessoal e por novas conquistas. Embora distantes sempre muito presentes na minha vida;
- Ao meu querido irmão *Alberto* que sempre me apoiou;
- Ao meu amado esposo *Samuel*, por todo o carinho, amor, incentivo, companheirismo e paciência em todos os momentos;
- Ao meu orientador *Márcio A. R. C. de Alencar*, por acreditar em mim, orientar este trabalho e possibilitar a sua realização;
- Ao meu co-orientador *Jandir M. Hickmann*, por suas contribuições bem vindas e necessárias a realização deste trabalho;
- Ao professores *Glauco S. Maciel* e *Amitava Patra*, pelas amostras estudadas neste trabalho;
- Ao professor *Eduardo J. S. Fonseca*, e a todos os colegas do grupo OPTMA, em especial ao *Amadeu* e ao *Cássio* que sempre me ajudaram no Laboratório LCCMAT e também ao *Maximiliano*, por dividir sua experiência sobre método de Rietveld e pelo constante interesse nos resultados obtidos neste trabalho;
- Aos professores e colegas do Instituto de Física - UFAL, os meus sinceros agradecimentos;
- Aos professores e colegas da Universidade Federal de Rondônia, pelo incentivo ao mestrado;
- Aos colegas da “*Batecaverna*”, pelos momentos descontraídos e por toda ajuda durante essa etapa;
- Agradeço em especial a *Daniela* e a *Queila*, pela amizade de muitos anos, sempre presentes nos momentos mais importantes;
- A CAPES pelo suporte financeiro.

Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, pois o triunfo pertence a quem se atreve... A vida é muita para ser insignificante.

Charles Chaplin

Resumo

Neste trabalho, realizamos a caracterização estrutural e óptica de nanocristais de titanato de bário dopados com érbio (Er^{3+}), sintetizados pela técnica *sol-emulsão-gel*, com o objetivo de avaliar a influência do tamanho dos nanocristais e da presença de impurezas, referentes ao carbonato de bário ($BaCO_3$), sobre a fluorescência emitida por este material. Durante a realização deste estudo, utilizando técnicas de caracterização tais como a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a difração de raios-X (DRX) e a fotoluminescência, investigamos nanocristais produzidos a duas diferentes temperaturas de calcinação, 700 e 850°C. A partir dos resultados das medidas de FTIR, identificamos a presença de $BaCO_3$ nas amostras estudadas. Enquanto que, através da difração de raios-X, caracterizamos a estrutura cristalina destes materiais, estimamos o diâmetro médio dos nanocristais de titanato de bário e identificamos as fases secundárias referentes a $BaCO_3$. Observamos que os nanocristais de $BaTiO_3$ estudados apresentam uma estrutura cúbica e que o diâmetro médio dos cristalitos calcinados a 700°C, 22,9 nm, é menor do que o obtido para as amostras calcinadas a 850°C, 26,8 nm. A quantificação das fases presentes nos difratogramas obtidos experimentalmente foi realizada através do método Rietveld de refinamento. Observamos que as amostras calcinadas a 700°C apresentam uma quantidade relativa de $BaCO_3$ de 9,88%, que é aproximadamente duas vezes maior que a encontrada para a amostra produzida a 850°C. Finalmente, as medidas ópticas, nos mostraram que a intensidade de fluorescência é maior para as amostras produzidas a 850°C. Nossos resultados indicam que a presença de impurezas ($BaCO_3$) é a principal responsável pela diferença na eficiência de luminescência observada para estes dois sistemas, sendo, portanto, um parâmetro importante a ser observado para a obtenção de nanofósforos mais eficientes.

Palavras-Chaves: Titanato de Bário. Caracterização Estrutural. Caracterização Óptica. Érbio. Carbonato de Bário.

Abstract

In this work, we performed structural and optical characterization of erbium (Er^{3+}) doped barium titanate nanocrystals, synthesized by the *sol-emulsion-gel*, in order to evaluate the influence of the nanocrystals size and the presence of impurities related to barium carbonate ($BaCO_3$) in the fluorescence emitted by this material. During this study, using characterization techniques such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence, we investigated nanocrystals produced at two different calcination temperature, 700 and 850°C. From the results of FTIR measurements, we identified the presence of $BaCO_3$ in all samples. While, through the X-ray diffraction, we characterized the crystalline structure of these materials, estimated the average diameter of nanocrystals of barium titanate and identified the secondary phases related to $BaCO_3$. We found that the studied $BaTiO_3$ nanocrystals showed a cubic structure and the average diameter of crystallites calcined at 700°C, 22.9 nm, is smaller than that obtained for the samples calcined at 850°C, 26.8 nm. Using the Rietveld refinement, the quantification of phases in the diffractograms obtained experimentally were made. We observed that the samples calcined at 700°C have a relative amount of $BaCO_3$ of 9.88%, which is approximately twice that found for the sample produced at 850°C. Finally, the optical measurements, showed that the fluorescence intensity is higher for samples grown at 850°C. Our results indicate that the presence of impurities ($BaCO_3$) is the main reason for the difference in luminescence efficiency observed for these two systems and, therefore, it is thus an important parameter to be observed in order to obtain more efficient nanophosphors.

Keywords: Barium Titanate. Structural Characterization. Optical Characterization. Erbium. Barium Carbonate.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama dos níveis de energia dos íons terras raras trivalentes em LaCl_3 [24].	20
1.2	Esquema de níveis de energia para Er^{3+} .	21
1.3	(a) Célula unitária de uma estrutura perovskita e (b) a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 .	22
1.4	Transições estruturais possíveis para as estruturas de BaTiO_3 .	24
2.1	Rede de pontos [37].	35
2.2	Célula unitária [37].	36
2.3	As 14 redes Bravais [37], em que os símbolos P, I, F, C e R, significam respectivamente, primitiva, corpo centrado, face centrada, base centrada e romboédrica.	37
2.4	Desenho esquemático de um plano cortando o cristal [40].	37
2.5	Índices de Miller para os planos da rede [37].	38
2.6	Espectro eletromagnético.	40
2.7	Modelo esquemático de um tubo de raios-X [37].	42
2.8	Espectro de um tubo de raios-X com alvo de Molibdênio [37].	43
2.9	Modelo esquemático das transições eletrônicas num átomo [37].	46
2.10	Representação esquemática da difração de Bragg.	48
2.11	Reflexão dos raios-X para um cristalito sem girar (a) e um cone de difração formado pelo cristalito girando (b) [37].	50
2.12	Método Debye Scherrer: (a) relação filme, amostra e raio incidente, (b) aparência do filme quando o mesmo é desenrolado sobre uma superfície plana [37].	50
2.13	Esquema de um difratômetro.	51
2.14	Difratograma do NaCl.	52
2.15	Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho da partícula [37].	53
2.16	Tipos de vibrações moleculares (+: indica movimento para fora da página, -: indica movimento para dentro da página) [45].	65
2.17	Esquema do Interferômetro de Michelson.	66
2.18	Diagrama de absorção e decaimento de um elétron.	69
2.19	Mecanismo do processo de conversão ascendente de frequência.	69
2.20	Diagrama de energia relacionada com o ESA.	70
3.1	Fluxograma do processo de síntese dos nanocristais.	73
3.2	Espectro de FTIR de pós de $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$.	75

Lista de Figuras

3.3	Difratograma de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} obtido a $700^\circ C$	77
3.4	Difratograma de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} obtido a $850^\circ C$	78
3.5	Difratograma da evolução da amostra com o aumento da temperatura de calcinação.	80
3.6	Dissociação do $BaCO_3$ com o aumento da temperatura de calcinação.	80
3.7	Difratograma da amostra padrão (Si).	82
3.8	Padrão de refinamento estrutural de pós de $BaTiO_3 : Er^{3+}$ usando dados de difração de raios-x da amostra de $700^\circ C$	85
3.9	Padrão de refinamento estrutural de pós de $BaTiO_3 : Er^{3+}$ usando dados de difração de raios-x da amostra de $850^\circ C$	86
3.10	Aparato experimental para as medidas de fluorescência.	88
3.11	Esquema simplificado para os níveis de energia do Er^{3+}	89
3.12	Espectro de fluorescência para as amostras de 700 e $850^\circ C$, para laser de excitação emitindo em $799,98\text{ nm}$ com 260 mW de potência.	90

Lista de Tabelas

1.1	Características dos lantanídeos.	19
1.2	Representação das transições de fase dos titanatos de bário com a mudança da temperatura.	24
2.1	Os sistemas cristalinos e suas características.	36
2.2	Diferenças entre os métodos de difração de raios-X.	49
2.3	Tipos de luminescência e suas respectivas fontes de excitação.	67
3.1	Amostras de nanocristais de titanato de bário dopadas com érbio obtidas pelo método sol-emulsão-gel.	74
3.2	Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de 700°C, utilizando o software Search Match.	77
3.3	Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de 850°C, utilizando o software Search Match.	79
3.4	Parâmetros estruturais para o Silício.	81
3.5	Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de Si, utilizando o software Search Match.	82
3.6	Parâmetros estruturais para o óxido de titanato de bário.	83
3.7	Parâmetros estruturais para o carbonato de bário.	84
3.8	Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras estudadas.	87

Sumário

INTRODUÇÃO	13
1 NANOFÓSFOROS E SUAS APLICAÇÕES	15
1.1 Introdução	15
1.2 Pontos quânticos ou quantum dots (QDs)	16
1.3 Nanocristais dopados com íons terras raras	17
1.4 Nanocristais de titanato de bário ($BaTiO_3$)	22
1.4.1 Impurezas em pós de titanato de bário	24
1.5 Parâmetros que afetam a eficiência da luminescência	25
1.6 Algumas possíveis aplicações para os nanofósforos	29
1.7 Conclusão	31
2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
2.1 Introdução	33
2.2 Difração de raios-X e o método Rietveld	34
2.2.1 Noções de cristalografia	34
2.2.2 Breve histórico sobre a Difração de raios-X	39
2.2.3 Produção dos raios-X	41
2.2.4 Interação dos raios-X com a matéria	46
2.2.5 Detecção de raios-X	47
2.2.6 Lei de Bragg	48
2.2.7 Método de pó ou de Debye-Scherrer	49
2.2.8 Cálculo do tamanho do cristal	52
2.2.9 Método Rietveld	56
2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	64
2.4 Espectroscopia óptica de luminescência	67
2.5 Conclusão	70
3 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA E IMPUREZAS SOBRE A LUMINESCÊNCIA DE NANOFÓSFOROS DE TITANATO DE BÁRIO DOPADOS COM ÉRBIO	71
3.1 Introdução	71
3.2 Síntese dos nanocristais	72
3.2.1 Preparação das amostras	72
3.3 Resultados e discussões	74

Sumário

3.3.1	Caracterização da composição dos nanocristais: FTIR	74
3.3.2	Caracterização estrutural	76
3.3.3	Caracterização óptica	89
3.4	Conclusão	92
4	CONCLUSÃO	92
	REFERÊNCIAS	94

Introdução

Nas últimas décadas, tem havido um grande interesse em materiais de dimensões nanométricas, devido às propriedades ópticas e eletrônicas singulares que tais sistemas exibem proporcionadas por efeitos associados ao seu tamanho reduzido, tais como o confinamento quântico [1]. Nanomateriais de diferentes naturezas vem sendo desenvolvidos, objetivando o desenvolvimento de aplicações em diversas áreas do conhecimento, tais como: nanopartículas magnéticas utilizadas para armazenamento de informações e vetores de medicamentos [2]; nanotubos de carbono, cujas propriedades mecânicas, térmicas, eletrônicas e ópticas apresentam um grande potencial para aplicações em diversas áreas [3]; nanopartículas metálicas, empregadas na melhoria de propriedades ópticas não lineares e técnicas de espectroscopia e imagem [4]; nanopartículas luminescentes, ou nanofósforos, utilizados em sensores, marcadores biológicos, dentre outras aplicações [5–9].

Dentre os nanofósforos, os nanocristais dopados com íons de terras raras vêm se destacando devido à sua capacidade de converter a frequência de uma onda eletromagnética que interage com eles. Quando a radiação emitida por estes sistemas tem frequência maior do que a radiação original, chamamos este fenômeno de *conversão ascendente de frequência*. Este efeito vem sendo bastante estudado e explorado para o desenvolvimento de aplicações nas áreas de fotônica e biofotônica [10].

Diversos tipos de nanocristais vêm sendo investigados para atuar como nanofósforos, tais como os nanocristais de titanato de bário ($BaTiO_3$). Tais materiais têm sido amplamente estudados por mais de 40 anos, devido à sua alta constante dielétrica, comparada

com materiais convencionais [11]. Inicialmente, esses materiais foram muito utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como, termistores e capacitores. Mais recentemente, foi observado que nanocristais de titanato de bário dopados com érbio são nanofósforos muito eficientes [5,6,10,12,13]. Contudo, uma das principais dificuldades encontradas durante a fabricação destes nanocristais é a presença de impurezas oriundas do seu processo de síntese, sendo o carbonato de bário a mais frequente, conseqüentemente, ocasionando o surgimento de fases secundárias no material produzido [14]. Ao contrário do titanato de bário, o carbonato de bário dopado com terra rara é um emissor de luz ineficiente e sua presença em amostras de nanocristais de $BaTiO_3$ deve mitigar a emissão luminescente obtida.

Portanto, existe uma grande necessidade de se investigar a influência da estrutura e das impurezas referentes ao processo de síntese sobre a intensidade de luminescência destes materiais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização das propriedades estruturais e ópticas de nanofósforos de $BaTiO_3$ dopados com érbio, visando identificar os parâmetros principais que afetam sua luminescência.

Para realizar este estudo, dividiremos nosso trabalho em 4 capítulos. No capítulo 1, apresentaremos uma revisão bibliográfica sobre nanofósforos e suas aplicações, dando ênfase a nanocristais dopados com íons terras raras, em particular os nanocristais de titanato de bário dopados com érbio. No capítulo 2, descreveremos as técnicas de caracterização utilizadas em nossos estudos. Faremos uma descrição mais aprofundada sobre a técnica de Difração de raios-X e o método Rietveld, por serem fundamentais para a realização deste trabalho. No capítulo 3, descreveremos o processo de síntese utilizado na fabricação de nossas amostras, apresentaremos e discutiremos nossos resultados referentes à caracterização estrutural e óptica dos nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio. No capítulo 4, apresentaremos um sumário com as conclusões obtidas neste trabalho e as perspectivas de trabalhos futuro nesta área.

1 Nanofósforos e suas aplicações

1.1 Introdução

Neste capítulo, estudaremos a respeito de nanofósforos, explicitando algumas propriedades dos mesmos e dando maior ênfase aos nanocristais dopados com íons terras raras, que é o tipo de nanofósforo estudado neste trabalho.

Nanofósforos são materiais de dimensões da ordem de alguns nanômetros (nm), que emitem luz ao serem excitados. Existem diversos exemplos de nanofósforos, os quais são diferenciados pelo tipo de material hospedeiro e o meio ativo. O material hospedeiro consiste em uma matriz sólida que define o tamanho nanométrico dos nanofósforos e o meio ativo é o material responsável pela emissão de luz.

Um exemplo de nanofósforos são os pontos quânticos. Neste caso, o hospedeiro é o próprio meio ativo, ou seja, eles são capazes de emitir luz sem que seja necessário a adição de um dopante e sua luminescência ocorre devido à transição eletrônica entre as bandas de valência e de condução. Já em nanocristais dopados¹ com íons terras raras, o hospedeiro é o nanocristal dielétrico e os íons terras raras são o meio ativo. Para tais nanofósforos, a luminescência ocorre devido a transições eletrônicas entre os subníveis das camadas $4f$ dos íons terras raras. Existem diversos nanocristais dopados com íons terras raras que vêm se destacando na classe dos nanofósforos, dentre eles podemos citar $NaYF_4$ [7, 8, 15],

¹Dopar um cristal significa introduzir uma substância estranha em sua rede cristalina.

$BaTiO_3$ [5, 6, 12], ZrO_2 [16, 17], TiO_2 [12].

Em princípio, todas as aplicações luminescentes de materiais sólidos macroscópicos podem ser implementadas em escala nanométrica usando nanofósforos, tais como lasers [6, 12, 17, 18] e sensores [5, 6]. Contudo, seu tamanho reduzido e sua eficiência de luminescência permite que este leque de aplicações seja expandido, como, por exemplo, o uso de nanofósforos como marcadores biológicos. Tipicamente são utilizados corantes orgânicos para marcar e detectar substâncias, mas com o passar dos anos, devido às suas limitações, tais como baixo coeficiente de extinção e baixo rendimento quântico, estes materiais vêm sendo gradativamente substituídos por *nanomateriais*, os quais apresentam propriedades ópticas superiores, como alta eficiência fluorescente, larga faixa de comprimentos de onda de excitação e emissão e a fotoestabilidade [19]. Na verdade, para nanofósforos inorgânicos, a fotoestabilidade se torna uma das suas principais vantagens, permitindo que esses nanocristais quase não sofram fotodegradação (*photobleaching*) [9].

Vamos agora apresentar as principais propriedades físicas de dois tipos de nanofósforos inorgânicos, quantum dots e nanocristais dopados com íons terras raras, com ênfase no último que é o tema central de estudo desta dissertação.

1.2 Pontos quânticos ou quantum dots (QDs)

Um ponto quântico é um nanocristal semicondutor que devido ao seu tamanho, se comporta como um poço de potencial, confinando seus elétrons nas três dimensões espaciais. Este confinamento faz com que os elétrons em um ponto quântico tenham sua energia quantizada em valores discretos, como acontece em um átomo. Por esta razão, os pontos quânticos são chamados *átomos artificiais* e seus níveis de energia podem ser controlados mudando o tamanho e a forma do cristal, bem como a profundidade de poço de potencial. A característica mais marcante destes nanomateriais é que eles geralmente exibem um comportamento físico (propriedades ópticas, eletrônicas, mecânicas e magnéticas) dife -

rente do observado em materiais *bulk*².

Os pontos quânticos podem ser dispersos em uma variedade de hospedeiros como polímeros, solventes e outros semicondutores [20], apresentando uma grande gama de aplicações. Uma vez que possuem alto rendimento quântico, a utilização desses nanofósforos como sensores biológicos é uma das aplicações que vem recebendo maior atenção [21].

Estes nanomateriais possuem várias outras propriedades que os tornam vantajosos em relação aos corantes orgânicos convencionais, como o tempo de vida de fluorescência, de 10 a 40 nanosegundos, que é significativamente maior que o apresentado pelos corantes orgânicos e proteínas auto-fluorescentes, os quais decaem na ordem de alguns poucos nanosegundos [9], possibilitando o rastreamento das moléculas receptoras por tempos mais longos [22].

Mesmo diante dessas vantagens, preocupações em relação a toxicidade dos QDs têm sido especialmente relatados quando eles são usados para estudar células vivas e animais, por conterem elementos como *cádmio* e *selênio* na sua composição. Entretanto, até o momento não há indícios de que causem danos às células marcadas, desde que, estejam devidamente encapsulados por um material inerte. Estudos mais profundos nessa área ainda se fazem necessário, para que essas estruturas possam ser utilizadas em ensaios "*in vivo*" [19].

1.3 Nanocristais dopados com íons terras raras

Os nanocristais dielétricos são considerados promissores em diversas áreas e quando combinados com as propriedades ópticas dos íons terras raras se tornam ainda mais instigantes. A maior vantagem em utilizarmos os nanocristais dopados com íons terras raras em relação aos pontos quânticos, é a sua capacidade de emitir luz através de processos de *conversão ascendente de frequências* [7], ou seja, converter uma radiação de compri-

²materiais volumétricos [21].

mento de onda maior para uma radiação de comprimento de onda menor. Graças a esta propriedade, é possível desenvolver marcadores ou sensores cujo sinal a ser detectado seja mais facilmente separado da radiação de excitação, diferentemente do que ocorre com os pontos quânticos ou moléculas orgânicas. Estas e outras propriedades luminescentes dos nanocristais dopados com íons terras raras estão associadas às propriedades físicas peculiares destes íons, que serão apresentadas a seguir.

Os íons terras raras

De acordo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), 17 elementos químicos da tabela periódica são considerados íons terras raras (TR), sendo 15 constituídos pela família dos lantanídeos, que engloba os elementos com número atômico (Z) entre 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio) juntamente com o Escândio ($Z = 21$) e o Ítrio ($Z = 39$) [23]. Nesse trabalho trataremos apenas sobre os íons terras raras pertencentes a família dos lantanídeos.

Os elementos TR foram assim chamados, porque inicialmente foram obtidos na forma de óxidos, recebendo o termo “*Terras*” (denominação antiga dada aos óxidos). O termo “*Raras*” veio devido à difícil separação dos elementos, pois eles apresentavam propriedades químicas bem similares entre si. Atualmente, sabe-se que tais elementos não são tão raros e a abundância na crosta terrestre é relativamente alta.

Os TR no estado fundamental possuem uma configuração eletrônica que pode ser representada em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio ($Z = 54$) [Xe]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, segundo a seguinte expressão [Xe] $4f^M 6s^2$, onde M assume valores entre 3 a 7 ou 9 a 14, com exceção do Lantânio, Cério, Gadolínio e Lutécio. Seus íons, na configuração eletrônica *trivalente*, que é o estado de oxidação mais comum, podem ser escritos como [Xe] $4f^N$, com o valor de N variando entre 0 e 14. Na Tabela 1.1 temos algumas características e as distribuições eletrônicas dos elementos

TR pertencentes a família dos lantanídeos.

Elementos	Nº Atômico	Conf. eletrônica neutra	Conf. eletrônica TR ³⁺
Lantânio (La)	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
Cério (Ce)	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Praseodímio (Pr)	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodímio (Nd)	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Promécio (Pm)	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samário (Sm)	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Európio (Eu)	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolínio (Gd)	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Térbio (Tb)	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Disprósio (Dy)	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Hólmio (Ho)	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Érbio (Er)	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Túlio (Tm)	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Íterbio (Yb)	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutécio (Lu)	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Tabela 1.1: Características dos lantanídeos.

Em materiais dopados com íons trivalentes, a luminescência ocorre devido às transições entre os estados $f-f$. Essas transições $f-f$ são *proibidas* pela regra de Laporte, por conectarem transições de mesma paridade, porém, quando esses elementos são instalados em matrizes sólidas, essas transições passam a ser permitidas devido à influência da rede cristalina. Devido à sua configuração eletrônica, os elétrons da subcamada 4f são blindados eletrostaticamente pelos elétrons das camadas mais *externas*, 5s² e 5p⁶, de forma que, os níveis de energia dos íons TR sofrem pouca influência do meio exterior, tais como, *vibrações* ou *variações do campo cristalino da rede*. Desta forma, as propriedades espectroscópicas dos TR em redes hospedeiras distintas, tais como, cristais, vidros, fibras óticas e materiais nanoestruturados, não se alteram significativamente. Essa blindagem em cristais dopados com íons terras raras, dá origem a linhas espectrais bastante estreitas. Já para hospedeiros amorfos, a largura da linha é bem maior, uma vez que, os íons presentes nestes hospedeiros amorfos sentem as perturbações produzidas pela vizinhança de

Devido a todas as propriedades citadas, estes elementos vêm sendo intensamente estudados em diversos hospedeiros, com uma grande variedade de aplicações, entre elas, lasers [6, 12, 17, 18], displays [12, 16, 18], marcadores fluorescentes [8], sensores [5, 6], entre outros.

Érbio

Como vimos anteriormente, os elementos terras raras apresentam muitas propriedades importantes. Dentre estes, o érbio têm sido intensamente investigado devido à sua transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, extremamente importante para a consolidação da comunicação óptica. O uso desta transição é a base dos amplificadores ópticos de fibra utilizados em sistemas que operam na janela de telecomunicações em $1,55\mu m$. Outro fato é que materiais dopados com estes íons apresentam alta eficiência na emissão de conversão ascendente de frequências [25], o que tornou estes sistemas extremamente promissores para diversas outras aplicações. O Érbio possui número atômico 68 e estado de oxidação $3+$. Na Figura 1.2, apresentamos um diagrama parcial dos níveis eletrônicos do érbio.

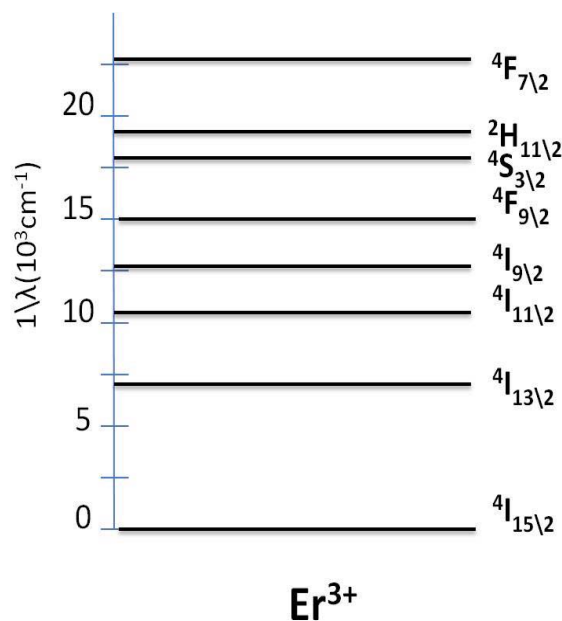


Figura 1.2: Esquema de níveis de energia para Er^{3+} .

1.4 Nanocristais de titanato de bário ($BaTiO_3$)

Os nanocristais de titanato de bário são nanocristais dielétricos formados por estruturas chamadas *perovskita*, que apresentam a forma ABO_3 . Seu primeiro arranjo atômico foi descoberto em 1839 através da perovskita mineral chamada de *titanato de cálcio* ($CaTiO_3$) e este nome *perovskita* deu-se em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski. As perovskitas *ideiais*³ apresentam estruturas cúbicas de face centrada, como pode ser observado na Figura 1.3(a), na qual os vértices da estrutura são ocupados por cátions metálicos (A), os centros das faces por átomos de oxigênio e o interstício por cátions metálicos (B). O cátion A pode ser monovalente, divalente ou trivalente e o B pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente [28]. Como exemplos de perovskitas temos: $SrTiO_3$, $MgSiO_3$ e $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$.

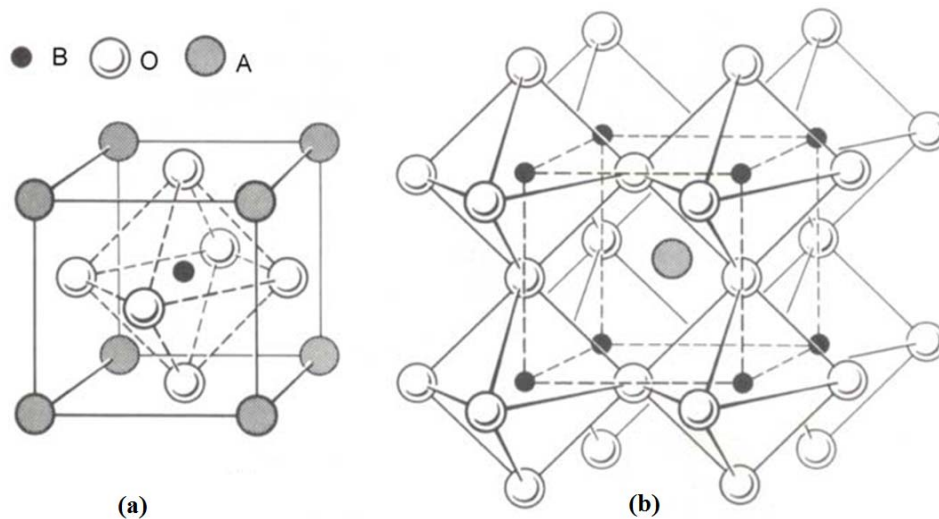


Figura 1.3: (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita e (b) a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 .

A estabilidade das estruturas perovskitas é derivada da energia eletrostática (Madelung), que é atingida somente se os cátions ocuparem as posições do octaedro unidas pelo vértice [28]. Assim, o primeiro requisito para que uma estrutura perovskita seja estável é a

³estruturas quimicamente mais estáveis.

existência de um arranjo BO_6 estável e o segundo é que o cátion A tenha um tamanho adequado para ocupar o interstício gerado pelos octaedros (Figura 1.3 (b)). No entanto, caso o cátion A seja grande ou pequeno demais, o comprimento do enlace $B - O$ não poderá ser otimizado, gerando arranjos concorrentes ou até mesmo "destruindo" a estrutura.

Com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita, *Goldschmidt* [28] definiu o fator de tolerância como

$$t = \frac{1(ra + ro)}{\sqrt{2}(rb + ro)}, \quad (1.1)$$

onde ra , rb , ro são os raios iônicos dos respectivos átomos A, B e O. Devido à sua geometria, a estrutura cúbica ideal tem $t = 1$. Assim, o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,75 < t < 1,0$ são consideradas cúbicas. Enquanto, aquelas que apresentam um baixo valor de tolerância são levemente distorcidas, mas não são ferroelétricas e as que exibem $t > 1$ tendem a ser ferroelétricas.

As perovskitas $BaTiO_3$ foram reconhecidas a partir de 1944 por suas propriedades ferroelétricas. Os materiais que possuem propriedades ferroelétricas são dielétricos, ou seja, não conduzem corrente elétrica, sendo caracterizados por possuírem polarização espontânea, que é criada devido à uma pequena distorção na sua estrutura cristalina. As estruturas $BaTiO_3$ podem exibir mais de uma fase cristalina que variam de acordo com a temperatura de calcinação⁴ aplicada, são elas: *hexagonal*, *cúbica*, *tetragonal*, *ortorrômbica* e *romboédrica* (ver Figura 1.4).

⁴Calcinação é o processo em que oxida-se as substâncias presentes em uma dada amostra à forma de óxidos usando calor.

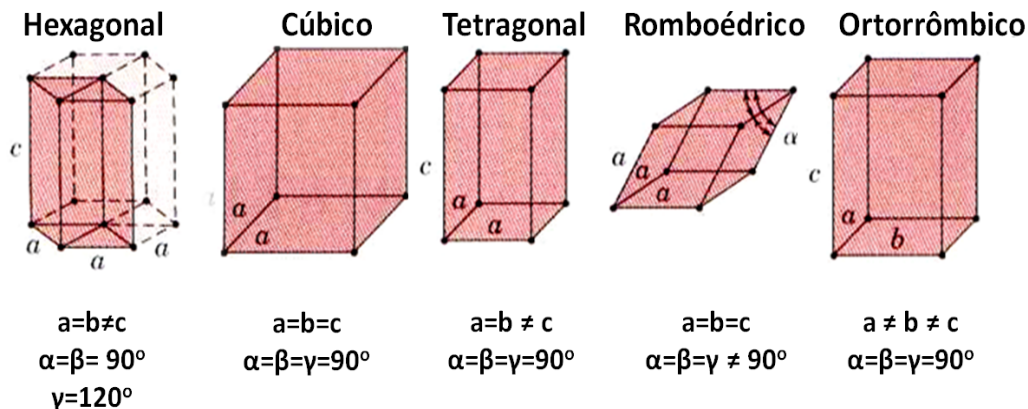


Figura 1.4: Transições estruturais possíveis para as estruturas de $BaTiO_3$.

Na Tabela 1.2 temos as fases cristalinas juntamente com suas respectivas temperaturas de calcinação [29].

Fase	Temperatura ($^\circ C$)
Hexagonal	> 1460
Cúbico	$130 - 1460$
Tetragonal	$0 - 130$
Ortorrômbico	$-90 - 0$
Romboédrico	< -90

Tabela 1.2: Representação das transições de fase dos titanatos de bário com a mudança da temperatura.

1.4.1 Impurezas em pós de titanato de bário

A síntese do $BaTiO_3$ têm sido feita usando diferentes métodos químicos, tal como coprecipitação de oxalato, glicotermal, hidrotermal, sol-gel, reação de estado sólido e sol-emulsão-gel [30]. Normalmente, a síntese do $BaTiO_3$ se dá, tradicionalmente, via reação em estado sólido a partir da calcinação de uma mistura de $BaCO_3$ e TiO_2 [31], dando origem, na maioria das vezes, a fases secundárias de $BaCO_3$. Mas a presença de $BaCO_3$ também tem sido detectada em pós de $BaTiO_3$ preparados pela técnica sol-gel, usando acetato de bário e isopropóxido de titânio [32]. O carbonato de bário ($BaCO_3$) é a principal impureza em pós de $BaTiO_3$, formado durante o processo de síntese e é considerado

sendo muito difícil de ser evitado, independente da rota de síntese [32]. A presença de contaminações de fase residual de carbonato de bário em amostras de $BaTiO_3$ vem sendo bastante estudada [31–36].

Brito e Gouvêa [31] estudaram amostras de $BaTiO_3$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. Os autores observaram nos pós de titanato de bário a formação de fases parasitas de carbonato de bário. Através de medidas de FTIR, foi possível um melhor entendimento da decomposição e dissolução do $BaCO_3$. Hérard et al [33, 34] também estudaram a presença destes contaminantes em diferentes tipos de pós de $BaTiO_3$ comerciais. Eles demonstraram uma série de caracterizações deste carbonato residual como contaminante de superfície e segunda fase, além de distintas possibilidades para sua eliminação e a influência nas características do pó de titanato de bário.

Uma variedade de métodos para detecção de impurezas de $BaCO_3$ em pós de titanato de bário tem sido avaliada, como por exemplo, a difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Sendo que, o procedimento mais satisfatório para detecção de pequenas quantidades de $BaCO_3$ é o FTIR [32].

1.5 Parâmetros que afetam a eficiência da luminescência

Os nanocristais dielétricos dopados com íons terras raras apresentam propriedades ópticas diferentes das observadas em materiais *bulk*. Tais diferenças são esperadas devido a diversos fatores, entre eles estão os efeitos de confinamento no espectro vibracional dos nanocristais, o aumento da contribuição de impurezas na superfície, cujas propriedades ópticas são modificadas pela desordem ocasionada na superfície e a alteração das bandas eletrônicas da matriz [18]. Como o tempo de vida de luminescência desses nanocristais dopados com íons TR, variam com as características do hospedeiro, espera-se que o tempo

de vida destes, também seja diferente do observado em materiais *bulk*.

As propriedades luminescentes de nanocristais dopados com íons terras raras têm sido reportadas dependente de diversos fatores, como por exemplo, o tamanho do cristal [5, 6, 12, 16], a concentração dos íons dopantes [12, 17], a fase cristalina do cristal [12, 16, 17, 26], os efeitos de confinamento quântico [18], o meio circundante [18] e a energia de fônon [17]. Vamos descrever cada um destes casos separadamente.

Maciel et al [5] estudaram o fenômeno de conversão ascendente de frequência em nanocristais de $BaTiO_3 : Er^{3+}$, sintetizados pela técnica sol-emulsão-gel e calcinados a duas diferentes temperaturas 700 e 1000°C, obtendo nanocristais de $26 \pm 2 \text{ nm}$ e $58 \pm 2 \text{ nm}$, respectivamente. Foi observado que a eficiência de luminescência é maior para a amostra de maior tamanho. Esse mesmo comportamento foi observado por Patra et al [12] ao estudar nanocristais de TiO_2 e $BaTiO_3$ dopados com Er^{3+} . Suas amostras foram irradiadas usando um laser de diodo emitindo em 975 nm, eles observaram emissões na região do verde e do vermelho para amostras com diferentes tamanhos ($\sim 30, 50$ e $> 80 \text{ nm}$), percebendo assim que a fluorescência observada dependia do tamanho do nanocristal, sendo maior para as amostras de maiores tamanhos. Silver et al [26], também observaram que quanto maior o tamanho do nanocristal de óxido de ítrio co-dopado com íons de itérbio e érbio, maior a intensidade de luminescência observada.

Patra et al [12] também investigaram o efeito da concentração de íons dopantes na eficiência de luminescência. Foi observado uma significativa queda na intensidade de luminescência e uma mudança na natureza espectral dessas bandas com aumento da concentração dos íons de érbio, uma vez que, quando temos uma baixa concentração de dopante, os íons terras raras são normalmente distribuídos na matriz hospedeira, de maneira aleatória, entretanto, quando há uma alta concentração de dopante, a distância entre os íons são menores e os efeitos de interação entre eles se tornam importantes, ocorrendo o fenômeno conhecido como *quenching*, ou seja, há um decréscimo da fluorescência

com o aumento da concentração.

Outra importante propriedade investigada é o tempo de vida da luminescência. Tal propriedade pode ser escrita como,

$$\tau = \frac{1}{W_{rad} + W_{nr} + W_{et}} \quad (1.2)$$

onde W_{rad} é a taxa de emissão radiativa (fótons) dependente da morfologia e simetria da rede, W_{nr} é taxa de emissão não radiativa dependente da energia de fônon do hospedeiro e o termo W_{et} é a energia de transferência entre os vizinhos de íons TR mais próximos e sua contribuição é considerada somente para altas concentrações [16, 27].

Maciel et al [16], observaram uma dependência no tempo de vida da luminescência do nível ${}^4F_{9/2}$ de íons Er^{3+} em nanocristais de ZrO_2 com o tamanho destes cristais. Em outro trabalho Patra [17] estudou os nanocristais de ZrO_2 dopados com Er^{3+} , foi encontrado o tempo de vida para amostras dopadas com 1mol% de Er^{3+} sendo de 2,94 e 3,36 ms para amostras calcinadas a 800 e 1000°C respectivamente, logo, maior para a amostra de maior tamanho.

Meltzer et al [18], mostraram que o tempo de vida da luminescência pode ser modificado, em certos limites, sem que ocorra uma alteração nas propriedades do espectro, isso foi feito introduzindo esses nanocristais, cujo tamanho é muito menor que o comprimento de onda da luz, em meios diferentes. Neste trabalho, foi observado o tempo de vida do estado excitado 5D_0 de íons de Eu^{3+} em nanocristais de Y_2O_3 com tamanho de 7 e 12 nm e em cristais com tamanho da ordem de micrômetros. O tempo de vida da luminescência foi significativamente maior para as amostras de tamanho da ordem de nanômetros. A diferença do tempo de vida nesses materiais de diferentes tamanhos pode ser entendida através da mudança do meio circundante produzido devido ao tamanho do cristal, isto pode ser explicado devido ao efeito de confinamento no espectro vibracional. Neste caso, podemos fazer uma analogia com o problema de uma partícula na caixa, à medida que o

tamanho da caixa, neste caso o nanocristal, é reduzido, os níveis de energia vibracional são mais espaçados e com isso os fônons de energia mais baixa são suprimidos. Por fim, os autores explicam a dependência do tempo de vida deste estado excitado 5D_0 , partindo do princípio que o tempo de vida da fluorescência depende do índice de refração do meio hospedeiro. Neste caso, o tempo de vida do estado 5D_0 decaiu monotonicamente com o aumento do índice de imersão. Como estamos vendo, o efeito de confinamento contribui para alterações no tempo de vida.

Maciel et al [16], também estudaram em seu trabalho o tempo de vida da emissão a partir do nível ${}^4I_{13/2}$ dos íons de érbio em nanocristais de zircônia, porém, o tempo de vida deste nível não apresentou dependência com as dimensões do hospedeiro. Como envolve um nível de energia que apresenta um “gap” grande em relação ao estado fundamental, os efeitos de relaxação não radiativos passam a ser suprimidos nessa transição. Assim, concluiu-se que o tamanho do nanocristal não influencia significativamente nas taxas de emissão radiativa destes íons e a mudança no tempo de vida de luminescência do nível ${}^4F_{9/2}$ é explicada pela mudança das taxas de emissão não radiativas, devido ao efeito de confinamento e a presença de moléculas com modos vibracionais de alta energia adsorvidas na superfície do cristal.

Outro efeito relatado por Patra [17] que leva a mudanças nas taxas de relaxação não radiativas são as energias de fônons do hospedeiro. A relaxação de multi-fônons é relacionada com o número de fônons pela equação

$$W_{nr} = A \exp(-Bp), \quad (1.3)$$

em que A e B são constantes, p é o número de fônons calculado a partir da equação dada por

$$p = \Delta E / \hbar\omega, \quad (1.4)$$

onde $\Delta E = 6537 \text{ cm}^{-1}$ é a diferença de energia entre os níveis ${}^4I_{13\setminus 2}$ e ${}^4I_{15\setminus 2}$ e $\hbar\omega$ é a energia de fônons (expressa em números de onda) do material hospedeiro. Considerando que as frequências de IR da fase tetragonal (800°C) e monoclinica (1000°C) são 435 e 270 cm^{-1} , o número de fônons é 15,02 e 24,21 para a tetragonal e a monoclinica, respectivamente. Assim, com o aumento do número de fônons p , as taxas de relaxação não radiativas W_{nr} decrescem e como resultado, temos que o tempo de vida aumenta, indicando que a estrutura cristalina e o tamanho foram os responsáveis pela diferença na intensidade de luminescência observada.

1.6 Algumas possíveis aplicações para os nanofósforos

Nesta seção, mostraremos estudos que indicam algumas das possíveis aplicações para os nanofósforos.

Estruturas perovskitas, do tipo $BaTiO_3$, são consideradas tecnologicamente importantes para a fabricação de componentes eletrônicos, tais como, capacitores cerâmicos de multicamadas, termistores, resistores, entre outros. Entretanto, nos últimos anos estas estruturas vêm chamando a atenção no desenvolvimento de novos materiais luminescentes (nanofósforos), uma vez que, fazendo-se a adição de dopantes, como os íons TR, em suas estruturas, esses nanocristais tornam-se luminescentes apresentando inúmeras aplicações. Dentre as quais podemos citar os *nanosensores de temperatura* [5, 6] e as *imagens de sistemas biológicos* [7, 8].

Alencar et al [6] realizaram estudos de conversão ascendente de frequência (CAF) em nanocristais de $BaTiO_3:Er^{3+}$, objetivando investigar tais materiais como possíveis candidatos a nanosensores de temperatura. O método utilizado foi o FIR, o qual envolve a

razão de intensidade de fluorescência entre dois níveis que são termicamente acoplados, ou seja, possuem uma diferença de energia muito pequena. Nestes estudos, as propriedades de fluorescência dos nanocristais de $BaTiO_3:Er^{3+}$ foram analisadas alterando a temperatura do sistema, para amostras de diferentes tamanhos e concentrações de dopantes. Como resultado, eles chegaram a conclusão que a sensibilidade do sensor proposto, dependeria do tamanho do cristal estudado.

Em um estudo [5] complementar ao citado acima, foi proposto o mesmo tipo de nanosensor usando nanocristais de $BaTiO_3:Er^{3+}$, na qual neste trabalho foi relatado a influência de diferentes meio circundante (ar, água e glicerol), com objetivo de utilizar tal nanosensor como um sensor de temperatura para sistemas biológicos. Como resultados, foi observado que os diferentes meios utilizados não alteraram significativamente a sensibilidade do sensor proposto e que sua sensibilidade é afetada pelo tamanho dos nanocristais.

Nyk et al [8] reportam uma nova abordagem para produção de imagens fotoluminescentes "*in vitro*" e "*in vivo*", usando a conversão ascendente de infravermelho próximo ao infravermelho próximo em nanofósforos de $NaYF_4$ com tamanhos nanométricos (20 – 30nm) codopados com íons terras raras (Tm^{3+} e Yb^{3+}). Este tipo de processo oferece maior penetração da luz em amostras biológicas, obtendo como resultado imagens ópticas de alto contraste e menor dispersão da luz.

Vetrone et al [15] reportaram um estudo sobre sensores de temperatura, usando nanotermômetros fluorescentes. Neste estudo, foi proposto um novo termômetro capaz de determinar com precisão tanto a temperatura de soluções, bem como, a de sistemas biológicos, tais como células cancerosas HeLa. Esse nanotermômetro é construído baseado na fluorescência de nanopartículas de $NaYF_4:Er^{3+}, Yb^{3+}$, onde a razão de intensidade das bandas de fluorescência verde dos íons dopantes de Er^{3+} (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) variam com a temperatura. O nanotermômetro foi utilizado pela primeira vez

para obter os perfis térmicos criados durante o aquecimento de uma solução coloidal de nanopartículas de $NaYF_4:Er^{3+}, Yb^{3+}$ em água. Após incubação das nanopartículas com células de câncer cervical HeLa, o nanotermômetro fluorescente mediu a temperatura interna da célula viva a partir de $25^\circ C$, para a morte térmica induzida a $45^\circ C$.

Chen et al [7] também realizaram um estudo usando nanocristais de $NaYF_4$ dopados com íons terras raras trivalentes (nanofósforos), na qual estes, demonstraram um grande potencial como sondas de imagem óptica para aplicações biomédicas. Os nanocristais de $NaYF_4 : Yb^{3+}/Tm^{3+}$ são ideais para bioimagens de fotoluminescência (PL), "*in vitro*" e "*in vivo*", devido ao eficiente processo de upconversion (UC) do infravermelho próximo ao infravermelho próximo ($NIR - a - NIR$) que estes materiais exibem. Neste trabalho foi relatado a síntese de nanocristais de $NaYF_4:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ de tamanho ultra pequeno (7 a 10 nm) com elevada eficiência de UC. A intensidade da sua emissão UC no NIR demonstrou aumentar em até 43 vezes associado ao aumento da concentração de íons Yb^{3+} de 20 – 100% e com uma diminuição correspondente na quantidade de Y^{3+} (80 para 0%). Essa melhoria na intensidade é decorrente do aumento das absorções induzida pelos íons Yb^{3+} e aumento na eficiência de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} . O nanocristais ultrapequenos (7 – 10nm) de $NaYF_4:2\%Tm^{3+}$ manifestaram uma emissão PL no NIR, que é 3, 6 vezes mais intensa do que em cristais de $NaYF_4:20\%Yb^{3+}/2\%Tm^{3+}$ do tamanho de 25 – 30 nm que foram previamente sintetizados e utilizados em bioimagens "*in vitro*" e "*in vivo*".

1.7 Conclusão

Neste capítulo, estudamos a respeito de nanofósforos, usando como exemplos, os pontos quânticos e os nanocristais dopados com íons terras raras, enfatizando principalmente os nanocristais dopados com íons terras raras. Apresentamos algumas propriedades dos íons terras raras, bem como sobre os nanocristais de titanato de bário, que é o sistema físico

estudado nesta dissertação. Discutimos trabalhos que indicam alguns dos parâmetros que afetam a eficiência de luminescência e algumas das possíveis aplicações para esses materiais luminescentes.

2 Técnicas de caracterização

2.1 Introdução

Devido sua propriedade particular de emitirem luz ao serem excitados, os nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio são muito importantes, pois apresentam um grande potencial de utilização em uma vasta gama de aplicações, principalmente em sensores de temperatura, sistemas de imagens e marcadores biológicos. Entretanto, como vimos anteriormente, existem alguns parâmetros que podem afetar sua intensidade de luminescência. Entre eles, destacamos o tamanho do cristal, a fase cristalina, a energia de fônon e a concentração de íons dopantes.

Neste capítulo, descreveremos as técnicas utilizadas para determinar estes parâmetros. Entre elas temos a DRX, utilizada para obter informações estruturais das amostras, tais como o tamanho do cristal e a fase cristalina. Discutiremos, também, o refinamento dos dados obtidos através da DRX usando o método Rietveld com o objetivo de quantificarmos as fases presentes. Outra importante técnica, aqui apresentada, será o FTIR, usado para investigar a composição das amostras e obter as energias de fônons desse material. Por fim, descreveremos a espectroscopia óptica de luminescência, que foi empregada para obter informações sobre a intensidade de fluorescência desses nanocristais.

2.2 Difração de raios-X e o método Rietveld

A difração de raios-X é, provavelmente, a técnica de caracterização estrutural mais usada, por ser de fácil manuseio e não destrutível. As primeiras informações que se pode extrair de uma amostra durante a análise de difração de raios-X são o tipo estrutural e a quantidade de fases cristalinas presentes. Existem três métodos diferentes de produzir a difração, são eles: método de Laue, rotação do cristal e o método de pó. Neste trabalho usaremos o método de pó, em que o comprimento de onda (λ) é fixo e o ângulo (θ) é variável.

Para um melhor entendimento dos resultados desta técnica, nesta seção abordaremos alguns conceitos básicos de cristalografia, posteriormente, faremos um breve relato histórico sobre a técnica e os raios-X, sobre a produção e detecção dos raios-X e, por fim, abordaremos sobre o método Rietveld de refinamento.

2.2.1 Noções de cristalografia

Podemos definir um cristal como um sólido composto de átomos dispostos em um padrão periódico em três dimensões [37]. Ao pensarmos em cristais, muitas vezes se faz necessário ignorar os átomos presentes na composição do cristal e sim começarmos a pensar em um conjunto de pontos imaginários que têm uma relação espacial fixa com os átomos do cristal. Este conjunto de pontos forma então uma rede ou esqueleto sobre o qual o cristal real é formado.

Podemos formar esse conjunto de pontos imaginando que o espaço pode ser dividido por três conjuntos planos, sendo os planos de cada conjunto paralelos e igualmente espaçados. Esta divisão espacial produzirá um conjunto de células idênticas em tamanho, forma e orientação em relação a sua vizinhança. Cada célula é um paralelepípedo, uma vez que suas faces opostas são paralelas e cada face é um paralelogramo. Estes planos se interceptam em um conjunto de linhas e essas linhas se intersectam no conjunto de pontos referido acima, como pode ser visto na Figura 2.1. Este conjunto de pontos estão

arranjados no espaço de tal forma que cada um deles tem a mesma vizinhança, ou seja, eles constituem uma rede pontos ou rede cristalina.

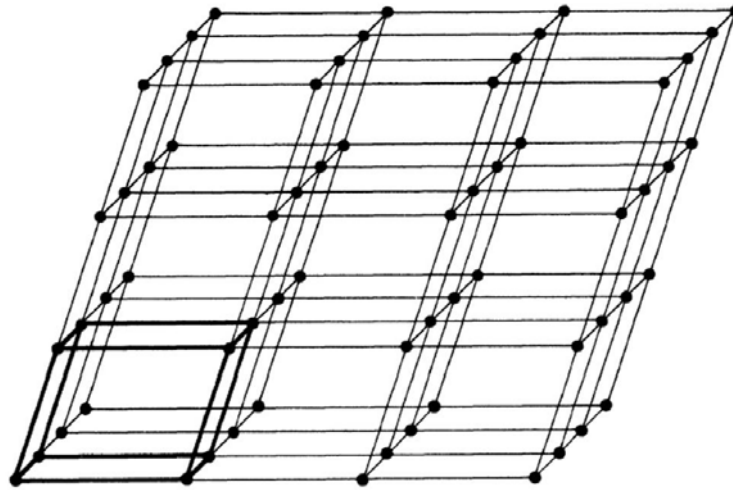


Figura 2.1: Rede de pontos [37].

Do ponto de vista formal dizemos que uma rede cristalina tridimensional pode ser definida por três vetores linearmente independentes \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , conhecidos como *vetores de translação*, tais que o arranjo atômico no cristal parece o mesmo quando visto do ponto \vec{r} e quando visto de um ponto \vec{r}' , sendo estes relacionados através da equação

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a} + u_2 \vec{b} + u_3 \vec{c}, \quad (2.1)$$

onde as constantes u_1 , u_2 e u_3 são números inteiros quaisquer. Chamamos de *vetores da rede cristalina*, os vetores que unem quaisquer dois pontos da rede. Na Figura 2.1, temos que todas as células da rede são idênticas, de modo que, ao menor paralelogramo formado pelos vetores da rede cristalina dá-se o nome de *célula unitária*. A estrutura cristalina completa é formada a partir da repetição lado-a-lado das células unitárias.

Na Figura 2.2, temos o exemplo de uma célula unitária, em que a , b e c , são os parâmetros da rede que indicam o comprimento dos três eixos e α , β e γ são usados para designar os ângulos entre os eixos formados pelos parâmetros da rede.

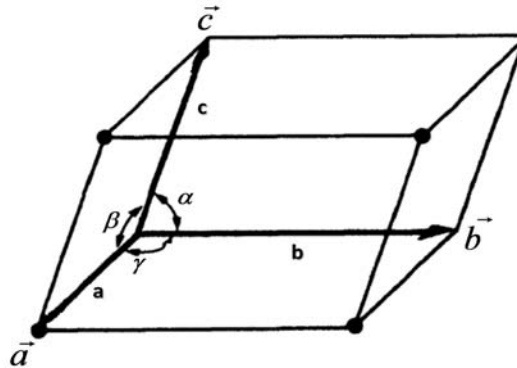


Figura 2.2: Célula unitária [37].

Tipos de redes cristalinas

Como vimos anteriormente, as redes cristalinas são um arranjo regular e periódico de pontos no espaço. A classificação das redes cristalinas faz-se em termos das operações de simetria que cada uma aceita. Há 14 tipos diferentes de rede conhecidas como redes Bravais e por conveniência são agrupadas em sete sistemas cristalinos, classificados como Triclínico, Monoclínico, Ortorrômbico, Tetragonal, Hexagonal, Romboédrico (trigonal) e Cúbico. Na Tabela 2.1, temos os setes sistemas cristalinos e suas respectivas condições para os eixos e os ângulos.

Sistema	Número de redes	Condições para os eixos e ângulos
Triclínico	1	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrômbico	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabela 2.1: Os sistemas cristalinos e suas características.

Na Figura 2.3 temos as 14 redes Bravais derivadas dos comprimentos de eixos e ângulos interaxiais.

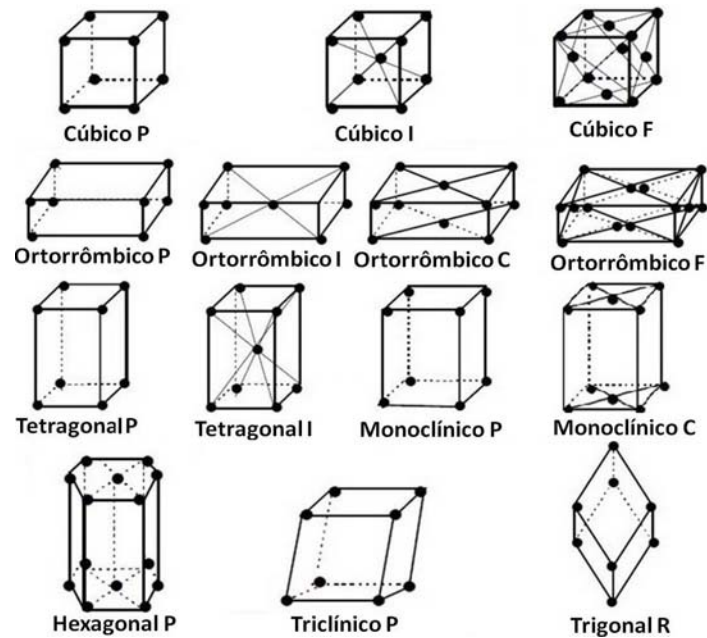


Figura 2.3: As 14 redes Bravais [37], em que os símbolos P, I, F, C e R, significam respectivamente, primitiva, corpo centrado, face centrada, base centrada e romboédrica.

Índices dos planos cristalinos

Para facilitar a análise dos planos das estruturas cristalinas, a orientação destes é geralmente expressa através de três índices (h, k, l) , conhecidos como *índices de Miller*. Os três índices h, k, l correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais. Na Figura 2.4, temos a representação um plano cortando o cristal.

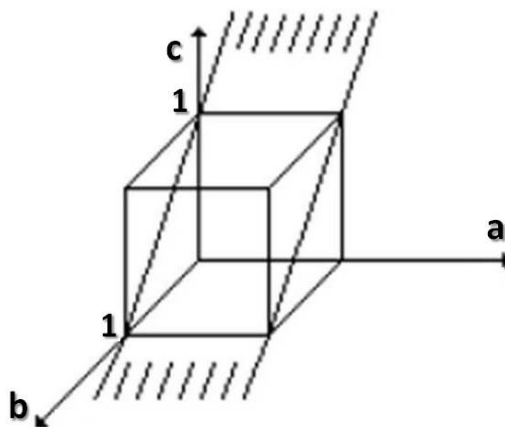


Figura 2.4: Desenho esquemático de um plano cortando o cristal [40].

Neste exemplo, o plano corta o cristal segundo a diagonal das faces, cortando o eixo b e c em 1 e não cortando o eixo a . Assim para obtermos os índices de Miller, primeiramente devemos determinar o ponto de interseção entre o plano e os eixos cristalinos e após calcular o recíproco desses números. Da seguinte maneira,

$$h = (1 \setminus a) = (1 \setminus \infty) = 0, \quad (2.2)$$

$$k = (1 \setminus b) = (1 \setminus 1) = 1, \quad (2.3)$$

$$l = (1 \setminus c) = (1 \setminus 1) = 1. \quad (2.4)$$

Logo, de acordo com a Figura 2.4 e com as equações (2.2, 2.3, 2.4), o plano em questão é o (011). Na Figura 2.5 temos alguns dos importantes planos de um cristal cúbico.

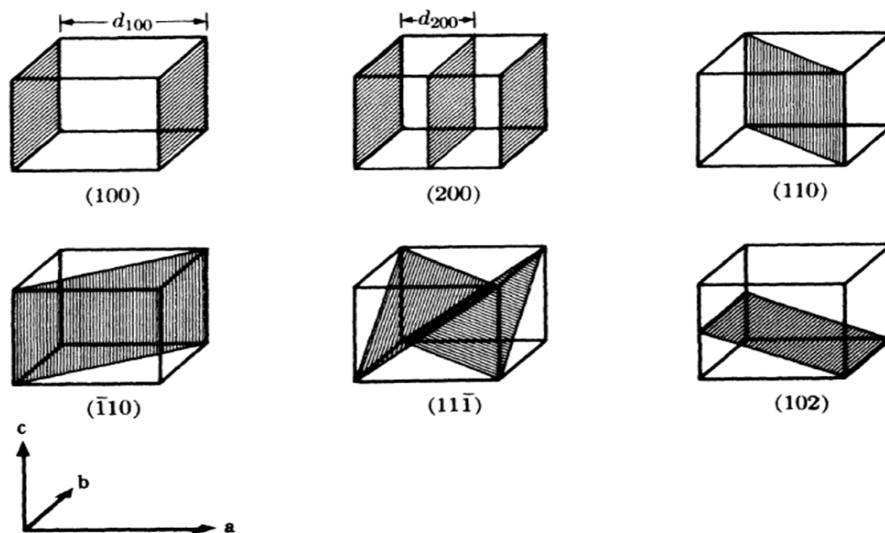


Figura 2.5: Índices de Miller para os planos da rede [37].

Para representar os índices negativos usa-se uma barra em cima do índice correspondente. Para representarmos as direções dos planos usamos $[h, k, l]$ e para representarmos famílias usamos $\{h, k, l\}$.

Grupos pontuais e espaciais

Além da simetria de translação os cristais apresentam também simetrias sob outras operações, tais como, reflexão, rotação, roto-inversão, eixo parafuso e deslizo-reflexão. Esse conjunto de simetrias não translacionais são conhecidos como grupo cristalográfico pontual. A partir dos sete sistemas de cristalização é possível obter 32 classes de cristal distintas. O grupo espacial da estrutura de um cristal é composto pelo conjunto das simetrias translacionais e do grupo pontual. Daí resultam 230 grupos espaciais distintos, distribuídos de forma desigual pelos diversos sistemas de cristalização. Para nomear esses grupos espaciais, utilizam-se notações nas quais se junta o símbolo representando o tipo de rede ao símbolo do grupo pontual. Existem cinco tipos de rede e são identificadas por uma letra de *Hermann-Mauguin*¹ [38], por exemplo, P: célula primitiva, C: base centrada, F: face centrada, I: corpo centrado, R: célula romboédrica. Como exemplo, temos o grupo espacial para a estrutura cúbica de titanato de bário, $Pm\bar{3}m$, neste caso, o P significa que temos uma rede primitiva, a letra m representa o plano de reflexão, do inglês, *mirror*, ou seja, espelho, já o $\bar{3}$ neste caso, a barra significa que há uma roto-inversão sobre o número de ordem da simetria de rotação.

2.2.2 Breve histórico sobre a Difração de raios-X

Em 1895 o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen observou, experimentalmente, uma nova radiação que chamou de “raios-X”, que foram assim chamados por possuírem uma natureza desconhecida. Ao contrário da luz comum, esses raios eram invisíveis e propagavam-se em linhas retas. Por outro lado, eles eram muito mais penetrantes do que a luz, podendo facilmente atravessar corpo humano, madeira, peças muito espessas e outros objetos “opacos” [39].

¹A notação de Hermann-Mauguin é usada para representar elementos da simetria em grupos do ponto, grupos planos e grupos do espaço.

Sua descoberta espalhou-se rapidamente e sua principal aplicação foi a radiografia, que passou a ser utilizada em hospitais e posteriormente em indústrias. Devido sua descoberta, Röntgen recebeu o primeiro Prêmio Nobel de Física em 1901.

Sabemos hoje que os raios-X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza que a luz, mas de menor comprimento de onda (da ordem de angstrom, ocupando a região entre os raios gamas e ultravioletas). A Figura 3.6 mostra a posição do comprimento de onda do raios-X em relações às demais radiações do espectro eletromagnético.

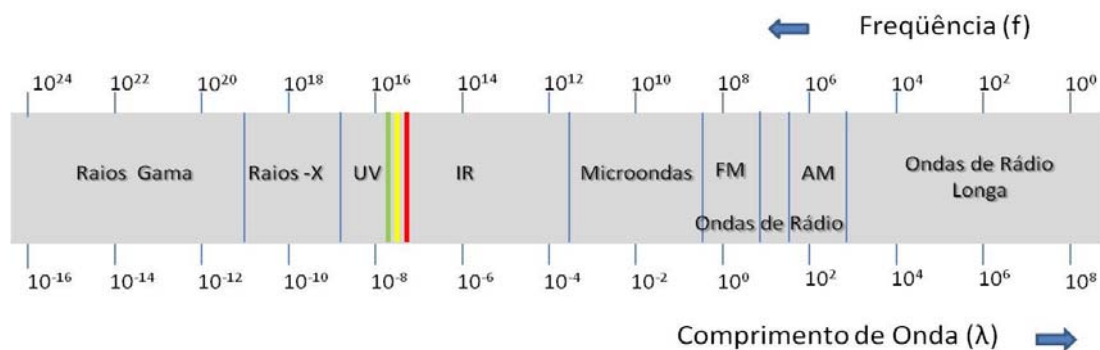


Figura 2.6: Espectro eletromagnético.

Os primeiros estudos sobre difração de raios-X em cristais foram realizados por Max Von Laue a partir de 1912, enquanto ele buscava comprovar a natureza ondulatória dos raios-X. Von Laue esperava verificar se um feixe de raios-X podia apresentar interferência, que é um fenômeno exclusivo das ondas. Seus testes experimentais, inicialmente, não foram bem sucedidos, uma vez que, ele não conseguiu reproduzir a difração usando fendas, já que as fendas utilizadas não eram suficientemente pequenas comparadas ao comprimento de onda dos raios-X. Posteriormente, baseados nos estudos de Ewald sobre os cristais, Von Laue concluiu que seria, então possível difratar um feixe de raios-X usando um cristal, uma vez que o comprimento de onda dos raios-X é comparável à distância entre os planos cristalinos. Desta forma, Von Laue em 1912 obteve o primeiro difratograma de difração de raios-X usando sulfato de cobre e sendo agraciado em 1914 com o prêmio

Nobel de Física pela sua descoberta da difração de raios-X usando cristais.

2.2.3 Produção dos raios-X

Os raios-X são produzidos em laboratórios basicamente de duas maneiras. A primeira maneira é utilizando tubos de raios-X e a segunda maneira é através de um acelerador Síncrotron.

O acelerador Síncrotron é um grande equipamento onde os elétrons são acelerados por campos magnéticos a velocidade próximas à da luz no vácuo c , ao serem desacelerados produzem raios-X em vários comprimentos de onda (radiação branca) [40]. As principais características das fontes de radiação Síncrotron são que além da alta intensidade (centenas de milhares de vezes mais intensas que os tubos de raios-X convencionais) elas possuem uma radiação altamente polarizada e um largo espectro de energia. Essas características fazem com que obtenhamos medidas de alta precisão, se comparadas com as fontes de raios-X convencionais.

O tubo de raios-X é formado por uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos, o ânodo e o cátodo. No cátodo, um filamento de tungstênio (W) ao ser aquecido gera elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial aplicada, assim os elétrons ganham energia cinética e são direcionados contra um alvo. Os raios-X são formados no ponto de impacto com o alvo, irradiando em todas as direções. Neste processo 99% da energia cinética se transforma em calor e somente 1% em raios-X [37], desta forma, o alvo deve ser continuamente resfriado para não ser fundido, pois ele aquece bruscamente. O esquema geral de um tubo de raios-X é apresentado na Figura 2.7.

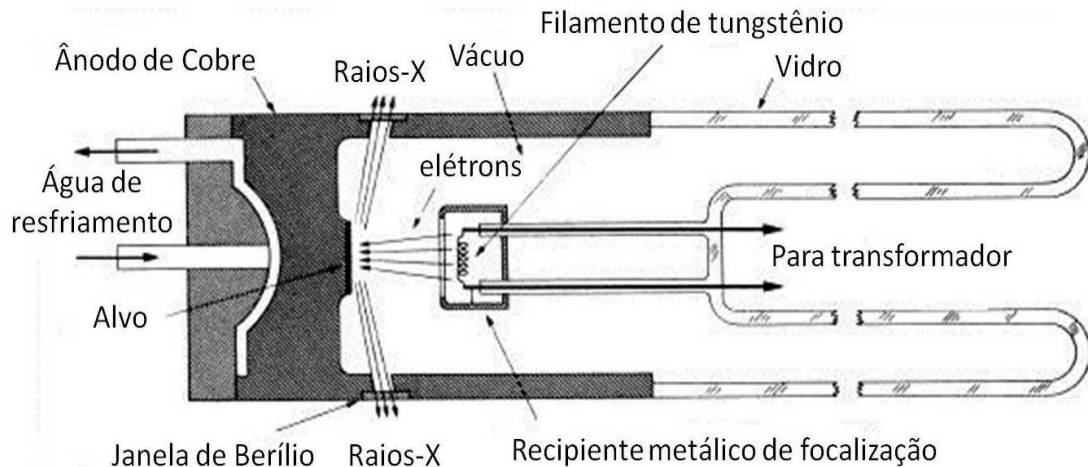


Figura 2.7: Modelo esquemático de um tubo de raios-X [37].

O espectro da radiação gerada a partir do tubo de raios-X é composto tanto por uma radiação característica do material alvo, ou seja, ânodo (K_{α} , K_{β} , etc.) bem como por um o espectro contínuo.

O espectro contínuo

Quando os raios-X provenientes de um tubo convencional são analisados, verifica-se a presença de uma variedade de comprimentos de onda, que são dependentes da tensão aplicada ao tubo. Pelo fato de existirem diferentes comprimentos de onda, tal conjunto de radiação é denominado de *heterocromática*, *contínua* ou *radiação branca*.

Na Figura 2.8 temos o espectro de um tubo de raios-X com o alvo de Molibdênio (Mo), mas vale salientar que variando a composição do metal alvo, os valores mostrados em tal espectro são alterados, entretanto, seu aspecto qualitativo se mantém.

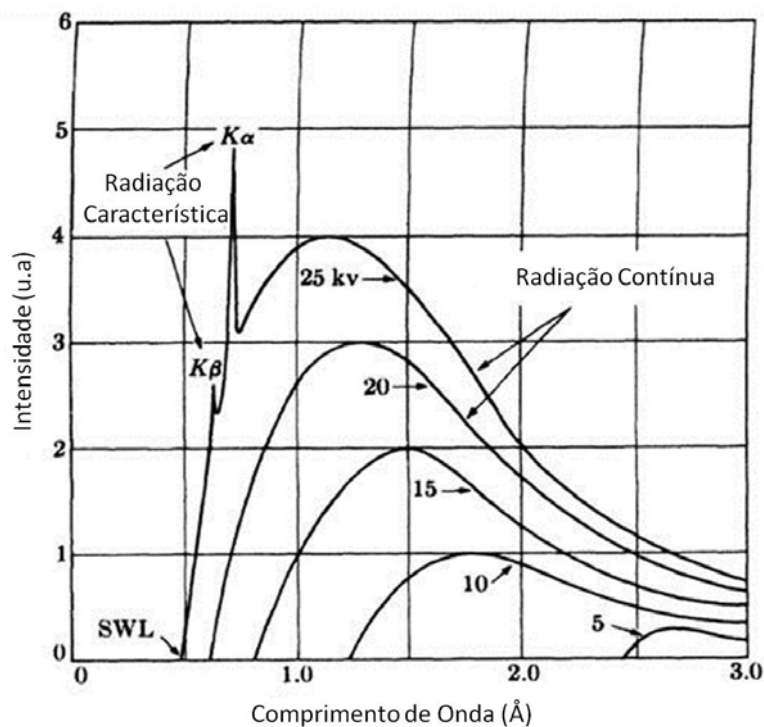


Figura 2.8: Espectro de um tubo de raios-X com alvo de Molibdênio [37].

Analisando o espectro mostrado na Figura 2.8, observa-se que a intensidade é nula até certo comprimento de onda, denominado *short-wavelength limit* (λ_{swl}), após este comprimento de onda, cresce rapidamente até um valor máximo e em seguida decai assintoticamente para comprimentos de onda maiores. Quando a tensão aplicada é aumentada a intensidade de todos os comprimentos de onda aumenta, tanto o λ_{swl} quanto a posição do máximo tende a se deslocar para menores comprimentos de onda.

O espectro contínuo é o resultado da desaceleração dos elétrons de alta energia pelos campos elétricos dos átomos do material-alvo, o chamado *bremstrahlung*². Cada sucessivo decréscimo da energia do elétron, ΔE , resulta em um fóton de raios-X de frequência, dada pela relação

$$\Delta E = h\nu. \quad (2.5)$$

²Palavra de origem alemã, *bremesen* = frear e *strahlung* = radiação.

No entanto, há uma probabilidade de um elétron com energia cinética máxima perder toda a sua energia numa única colisão com o alvo. Quando isto ocorre, a energia do fóton torna-se igual à energia cinética total do elétron antes da colisão. A energia cinética máxima do elétron é

$$E = Ve, \quad (2.6)$$

logo,

$$E = Ve = hv, \quad (2.7)$$

onde V é tensão aplicada e e é a carga do elétron. Sendo, $v = c/\lambda$, temos

$$\lambda_{swl} = hc/Ve, \quad (2.8)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda mínimo (λ_{swl}). Assim, substituindo os valores das constantes (h, c, e) na equação (2.8), podemos reescrever como

$$\lambda_{swl} = 12,4/V. \quad (2.9)$$

Esta equação nos dá o comprimento de onda limite (em angstrom) em função da tensão (V) aplicada ao tubo.

O espectro característico

Quando a tensão num tubo de raios-X ultrapassa um determinado valor crítico, característico do metal do alvo, picos de máximo aparecem em certos comprimentos de onda superpostos ao espectro contínuo, formando assim o espectro característico. Como o próprio nome diz, os comprimentos de onda são característicos do material do alvo e apesar da intensidade desses feixes variarem com a tensão e a corrente aplicada, esses comprimentos de onda específicos não mudam.

As linhas características podem ser vistas na parte superior da curva da Figura 2.8. A tensão crítica de excitação, isto é, a tensão necessária para excitar a radiação característica é 20,01kV para o *molibdênio*. As linhas características não aparecem nas demais curvas da figura senão para tensões maiores. A intensidade de uma linha característica depende tanto da corrente I como da tensão no tubo que excede à tensão crítica V_k para aquela linha. Para a linha K , por exemplo, a intensidade é dada por

$$I_k = (BIV - V_k)_n, \quad (2.10)$$

onde B é uma constante de proporcionalidade e n é uma constante com valor próximo a 1,5.

A Figura 2.9 ilustra uma representação simplificada de um átomo consistindo de um núcleo central envolvido por diversas camadas de elétrons. Se um dos elétrons possuírem energia cinética suficiente, ele poderá arrancar um dos elétrons da camada K , deixando o átomo excitado num nível de maior energia. Imediatamente, um elétron de uma camada mais externa tenderá a preencher essa vacância, emitindo assim uma certa quantidade de energia durante esse processo. A frequência do fóton emitido é dada pela equação

$$v = (E_i - E_f) / h. \quad (2.11)$$

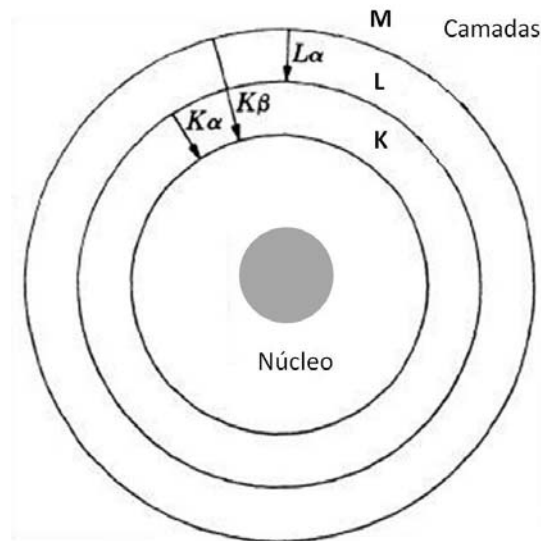


Figura 2.9: Modelo esquemático das transições eletrônicas num átomo [37].

A vacância na camada K pode ser preenchida por um elétron de qualquer outra camada, originando desta forma uma série de linhas K como exemplo, K_α e K_β , que são resultados do preenchimento da vacância na camada K por elétrons das camadas L e M , respectivamente. Já havendo uma vacância na camada L , essa poderá ser preenchida por um elétron da camada M , originando desta forma uma linha L_α . Outras linhas espectrais características surgem quando ocorrem transições a partir das camadas mais externas para as camadas L e M .

2.2.4 Interação dos raios-X com a matéria

As possíveis interações dos fótons de raios-X com a matéria acontecem através do *efeito fotoelétrico*, do *espalhamento incoerente ou efeito Compton* e do *espalhamento coerente ou Rayleigh*. No *efeito fotoelétrico* um fóton incidente de energia $h\nu$ interage com todo átomo, posteriormente sua energia é transferida a um elétron, normalmente pertencente à camada mais interna do átomo (*camada K*). Esse elétron absorve a energia deste fóton sendo arrancado do átomo, criando um buraco na camada eletrônica, sendo em seguida,

rapidamente preenchido através de um rearranjo eletrônico. Este processo requer que os elétrons estejam ligados ao átomo, pois os elétrons livres não são capazes de absorver um fóton e conseqüentemente conservar sua energia e seu momento. Ao contrário do efeito fotoelétrico, o *espalhamento incoerente* ou *Efeito Compton* ocorre na interação dos raios-X com os elétrons fracamente ligados a um átomo. Esses elétrons comportam-se como elétrons livres e são ejetados em direções distintas das direções do fóton incidente. O fóton de raios-X é desviado em outra direção e mesmo perdendo energia na colisão, pode apresentar energia suficiente para escapar do material. No *espalhamento coerente*, a onda espalhada tem direção definida, com *mesma* fase e energia que a radiação incidente ou com uma variação muito pequena. Trata - se de uma interação elástica [40].

2.2.5 Detecção de raios-X

Aqui, discutiremos o sistema de detecção de raios-X em difratômetros convencionais, uma vez que, será este o equipamento utilizado em nossos estudos.

Há vários tipos de detectores de raios-X, mas, em difratômetros convencionais o contador de cintilação é o mais utilizado. No contador de cintilação, a conversão dos fótons de raios-X em pulsos de voltagem é um processo de dois estágios. No primeiro estágio, o fóton de raios-X é convertido em luz visível, por meio de um *cintilador*. O cintilador é uma substância que tem a propriedade de absorver uma radiação em certo comprimento de onda e depois reemitir com comprimento de onda maior, geralmente, usa-se um cintilador orgânico, como o *iodeto de sódio* dopado com *tálio*. No segundo estágio, a luz emitida pelo cintilador é convertida em pulsos de voltagem por meio de uma fotomultiplicadora. Assim, os fótons de luz são direcionados para um *fotocátodo* de césio-antimônio, produzindo um grupo de elétrons que são focados em uma cadeia de dez fotosuperfícies denominadas *dinodos*, esses elétrons são acelerados em outras direções de modo que, a cada dinodo mais elétrons possam ser produzidos. Finalmente, após o último dinodo,

esses elétrons são coletados pelo ânodo e um pulso de voltagem é formado.

2.2.6 Lei de Bragg

A primeira relação da difração de raios-X foi formulada pelos físicos ingleses W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg ficando conhecida como *Lei de Bragg*. Esta é uma equação que relaciona o ângulo da radiação incidente, a distância entre os planos no cristal e o comprimento de onda incidente.

Os raios-X ao atingirem o material são espalhados. Se os átomos deste material estão arranjados de maneira sistemática, como os de uma estrutura cristalina, apresentando uma distância interplanar d , da ordem de grandeza do valor do comprimento de onda da radiação incidente, podemos verificar os efeitos de *difração*. Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a condição necessária para que aconteça a difração de raios-X é a ocorrência de *interferência construtiva*, ou seja, é preciso que a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes seja um múltiplo inteiro do comprimento da radiação incidente ($n\lambda$).

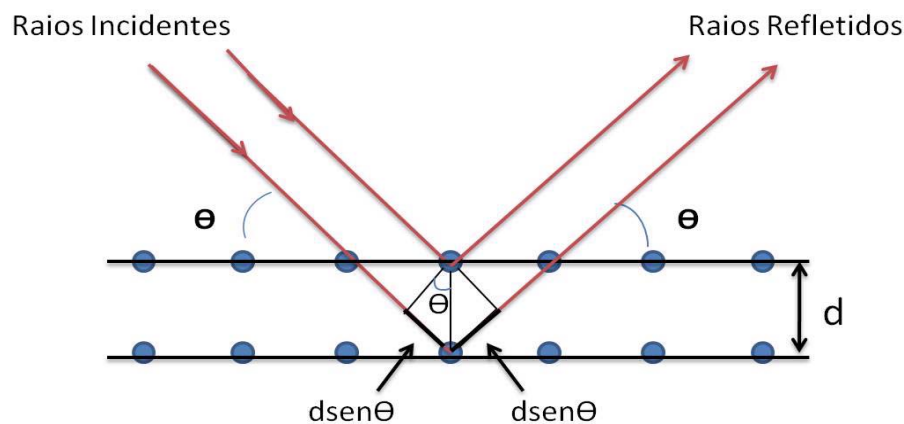


Figura 2.10: Representação esquemática da difração de Bragg.

Analisando a Figura 2.10, temos que a diferença de caminho óptico é dada por $\Delta =$

$2d\sin\theta$, uma vez que, $\Delta = n\lambda$ temos

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.12)$$

onde θ é ângulo entre a direção dos raios e o plano de átomos do cristal, d é distância interplanar no conjunto de planos (hkl) , λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é um número inteiro.

2.2.7 Método de pó ou de Debye-Scherrer

O método do pó foi inventado independentemente em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos, para se estudar a estrutura de cristais [37]. A diferença do método de pó em relação ao de Laue e de rotação do cristal pode ser vista na Tabela 2.2.

Método	Comprimento de onda (λ)	Ângulo (θ)
Laue	variável	fixo
Rotação do cristal	fixo	variável (em parte)
Pó	fixo	variável

Tabela 2.2: Diferenças entre os métodos de difração de raios-X.

Basicamente este método envolve a difração de um feixe de raios-X monocromático por uma amostra na forma de pó. Este método possui a vantagem de não destruir e nem necessitar de um preparo especial da amostra analisada.

Quando o feixe monocromático de raios-X incide no pó policristalino, dada a distribuição aleatória dos inúmeros pequenos grãos, qualquer plano reticular assume todas as orientações possíveis, relativamente ao feixe incidente. Cada partícula é um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, ocorre sempre uma incidência segundo um ângulo tal que satisfaça a condição de Bragg.

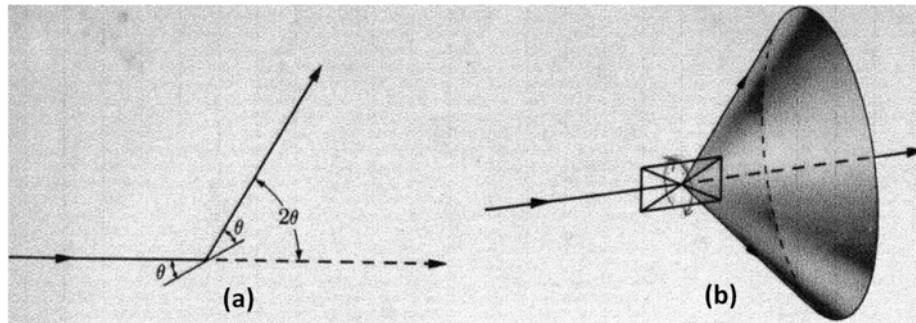


Figura 2.11: Reflexão dos raios-X para um cristalito sem girar (a) e um cone de difração formado pelo cristalito girando (b) [37].

Consideremos uma reflexão particular hkl que dá uma certa reflexão de Bragg. A Figura (2.11(a)) mostra este plano e o feixe difratado formado. Imaginemos agora que, esse plano gira de tal maneira que o ângulo fique constante, o feixe refletido irá caminhar sobre a superfície do cone Figura (2.11(b)), cujo eixo coincide com o feixe incidente. A reflexão de um pó imóvel tem a forma de uma folha cônica de radiações difratadas.

Um cone diferente é formado para cada conjunto de planos que pertence a diferentes separações dos planos da rede.

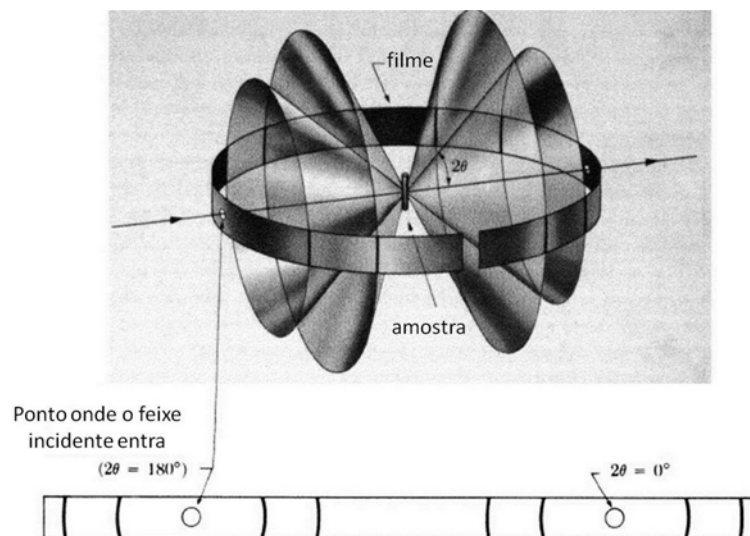


Figura 2.12: Método Debye Scherrer: (a) relação filme, amostra e raio incidente, (b) aparência do filme quando o mesmo é desenrolado sobre uma superfície plana [37].

A Figura 2.12(a) mostra 4 destes cones e ilustram o método de pó que é o mais usado (*Debye-Scherrer*). Nesse método uma estreita faixa de filme é enrolada dentro de um pequeno cilindro com a amostra colocada no centro sobre o eixo dele. Os cones de difração interceptam o cilindro com o filme e, quando o mesmo é retirado observa-se a configuração das linhas como mostra a Figura 2.12(b).

Atualmente a base desse método ainda é usada, porém no lugar do filme utiliza-se um detector que capta o sinal e, o envia a um computador que registra e processa esse sinal. Na Figura 2.13, temos o esquema de um difratômetro convencional.

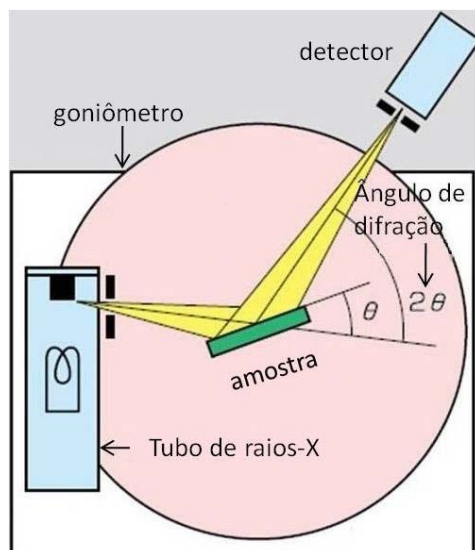


Figura 2.13: Esquema de um difratômetro.

No método de pó, a identificação do material estudado é obtida através de um estudo comparativo entre os valores das intensidades do difratograma padrão da amostra, disponível em um banco de dados conhecido como ICDD (*International Center for diffraction Data*) antigo JCPDS (*Joint Committee of Powder diffraction Standards*), com as linhas de difração obtidas experimentalmente. Outros parâmetros importantes são fornecidos pelo ICDD, como por exemplo, os parâmetros da rede, o grupo espacial e o tipo da rede. Na Figura 2.14 temos o exemplo de um difratograma de um cristal de cloreto

de sódio (NaCl) obtido pelo método de pó.

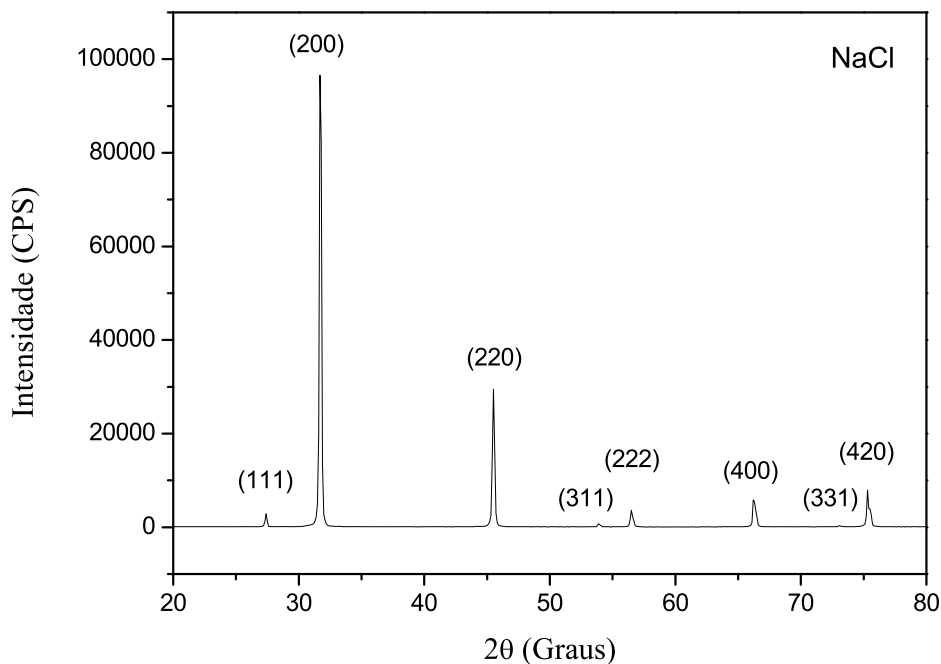


Figura 2.14: Difratograma do NaCl.

2.2.8 Cálculo do tamanho do cristal

Uma das maneiras mais usadas para se calcular o tamanho do cristal é através da equação de Scherrer [41]. Esta equação relaciona a dimensão do cristal com a largura a meia altura (FWHM - *full width at half maximum*) do pico de difração.

Para chegarmos a essa equação, vamos analisar a Figura (2.15). Suponhamos, por exemplo, que o cristal tem uma espessura τ medido na direção perpendicular a um determinado conjunto de planos refletoras, na qual temos $(m + 1)$ planos neste conjunto. Vamos considerar também o ângulo de Bragg θ como uma variável e chamar θ_B o ângulo que satisfaça exatamente a lei de Bragg para os valores de λ e d envolvidos, ou

$$\lambda = 2d \sin \theta_B.$$

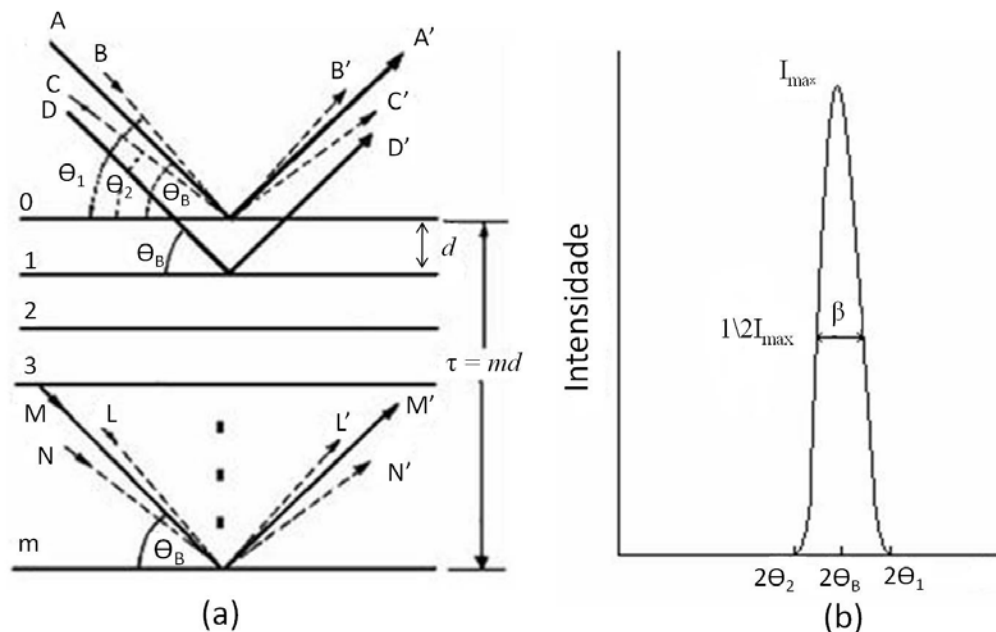


Figura 2.15: Modelo de Scherrer para o cálculo do tamanho da partícula [37].

Na Figura (2.15(a)) observe que os raios A , D , M formam exatamente um ângulo θ_B com relação aos planos de reflexão. O raio D' , espalhado pelos átomos do primeiro plano da rede, abaixo da superfície, está *um* comprimento de onda fora de fase com A' e o raio M' , espalhado pelo *m*-ésimo plano de átomos abaixo da superfície, está *m* comprimentos de onda fora de fase com A' . Portanto, para um ângulo de difração de $2\theta_B$ os raios A' , D' , ..., M' estão completamente em fase e se unem para formar um feixe difratado de amplitude máxima, ou seja, um feixe de intensidade máxima, já que a intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude.

Quando nós consideramos os raios-X incidentes com ângulos suavemente diferentes de θ_B , nós encontramos interferências destrutivas incompletas. Como exemplo, temos o raio B , que formam um ângulo um pouco maior que o ângulo θ_1 , tal que o raio L' do *m*-ésimo plano abaixo da superfície está $(m + 1)$ comprimentos de onda fora de fase com B' . Isto significa que no meio do caminho no cristal existe um plano com átomos espalhando os raios-X que será $(m + 1/2)$ comprimento de onda fora de fase com raio B' . Esses raios

cancelam entre si, o mesmo acontece com os demais semelhantes pares de raios de planos em todo o cristal, como resultado, temos que os raios espalhados pela metade superior do cristal anularão aqueles espalhados pela metade do fundo. Portanto a intensidade dos raios difratados no ângulo $2\theta_1$ será zero. E também será zero para o ângulo $2\theta_2$, onde θ_2 é tal que o raio N' do m -ésimo plano abaixo da superfície é $(m - 1)$ comprimentos de onda fora de fase com raio C' .

Assim definimos os dois ângulos limite, $2\theta_1$ e $2\theta_2$, em que a intensidade deve ser zero nesses dois pontos e também o ponto de máxima intensidade do feixe difratado em $2\theta_B$, conforme mostra a Figura (2.15(b)).

Da Figura (2.15(b)), vemos que a largura a meia altura β , em *radianos*, é a metade da diferença dos dois ângulos extremos, no qual a intensidade é zero, logo,

$$\beta = \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) = (\theta_1 - \theta_2). \quad (2.13)$$

Aplicando a equação (2.12) para os ângulos θ_1 e θ_2 , temos que a diferença de caminho será expressa por

$$2\tau \text{sen}\theta_1 = (m + 1) \lambda, \quad (2.14)$$

$$2\tau \text{sen}\theta_2 = (m - 1) \lambda. \quad (2.15)$$

Subtraindo as equações (2.14) e (2.15), temos

$$\tau (\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda. \quad (2.16)$$

Utilizando a identidade trigonométrica

$$\text{sen}\theta_1 \pm \text{sen}\theta_2 = 2\text{sen}1/2 (\theta_1 \pm \theta_2) \cos 1/2 (\theta_1 \mp \theta_2), \quad (2.17)$$

temos

$$2\tau \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda. \quad (2.18)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B , podemos considerar que

$$\theta_1 + \theta_2 \simeq 2\theta_B, \quad (2.19)$$

e como $\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$ é bastante pequeno, podemos reescrever

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \simeq \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right), \quad (2.20)$$

assim a equação (2.18) fica

$$2\tau \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos\theta_B = \lambda. \quad (2.21)$$

Como $\beta = \theta_1 - \theta_2$, chegamos a equação de Scherrer

$$\tau = \frac{\lambda}{(\beta \cos\theta_B)}. \quad (2.22)$$

A forma mais precisa da equação de Scherrer é escrita como

$$\tau = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta_B)}, \quad (2.23)$$

onde K é uma constante que depende da forma do cristal (0,93 para cristalinos esféricos [41]).

Diversos fatores experimentais podem afetar o valor encontrado de β . Como exemplos, temos a divergência do feixe, que é causada pelas condições experimentais dos equipamentos e a não uniformidade do tamanho das partículas da amostra analisada. Para minimizar esses efeitos é necessário realizar uma medida utilizando uma amostra conhecida como amostra padrão. Em nossos trabalhos usamos Silício policristalino, com partículas de

tamanhos grandes e homogêneos, para que possamos então "subtrair" essas divergências.

Assim a equação de Scherrer pode ser reescrita como

$$\tau = \frac{K\lambda}{[(\beta_M^2 - \beta_S^2)^{1/2} \cos\theta_B]}, \quad (2.24)$$

onde β_M é a FWHM da amostra calculada e β_S é a FWHM da amostra padrão [37].

2.2.9 Método Rietveld

O método Rietveld é reconhecido como uma importante ferramenta para análise de difratogramas de materiais cristalinos na forma de pó. Este método faz uma comparação do espectro de uma amostra medida em um difratômetro, com um espectro teórico simulado através da introdução dos dados cristalográficos da amostra no programa de refinamento escolhido.

Inicialmente, o Método Rietveld [42] foi criado somente para o refinamento de parâmetros estruturais de amostras analisadas por difração de nêutrons com comprimento de onda fixo, mas posteriormente foi adaptado para dados de difração de raios-X. As principais modificações nos programas de refinamento foram realizadas no ano de 1981, quando incluiu-se nos programas, polinômios utilizados para ajustar o background do espectro e no ano de 1986 quando incluiu-se nos programas a determinação da concentração de fases.

Atualmente existem diversos programas de refinamento usando o método Rietveld dentre os quais podemos citar o DBWS, GSAS, Fullprof, Topas, que são hoje os programas mais utilizados pela comunidade científica.

Entre as diversas vantagens desse método, podemos citar:

- a) Análise simultânea de várias fases presentes em uma amostra;
- b) Precisão nos parâmetros de rede;
- c) Realização de uma análise quantitativa das fases presentes na amostra sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração;

- d) Determinação da proporção de amorfo se um padrão interno for utilizado;
- e) Determinação de tamanho médio do cristalito e micro-deformações na rede;
- f) Correção de orientação preferencial.

O refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais através do método Rietveld são obtidos pelo *método dos mínimos quadrados* [43], visando a minimização da função de resíduos S_y , dada pela equação

$$S_y = \sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2, \quad (2.25)$$

onde y_{oi} e y_{ci} são respectivamente as intensidade observadas e calculadas no i -ésimo ponto e w_i é o fator de ponderação ($w_i = 1/y_{oi}$).

A intensidade em cada ponto é dada pela expressão [43],

$$y_{ci} = S_R \left[\sum_p s_p \mathbf{A} \mathbf{b} \left[S_k \left[|F_k|^2 F(2\theta_i - 2\theta_k) \mathbf{A} \mathbf{s} L_k P_k \right] \right]_p + y_{bi} \right], \quad (2.26)$$

onde S_R é a função usada para modelar os efeitos de rugosidade da superfície, \sum_p envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para cada intensidade do ponto, s_p é o fator de escala para a fase p (que corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão calculado e observado), $\mathbf{A} \mathbf{b}$ é o fator de absorção (este fator é usualmente considerando constante para maioria dos difratômetros de raios-X), F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão, F é função perfil reflexão, $\mathbf{A} \mathbf{s}$ é a função perfil simétrica, k representa os índices de Miller, L_k é uma função que inclui o fator de Lorentz, polarização e multiplicidade, P_k é a função de orientação preferencial, y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (background) para o i -ésimo ponto.

Apresentaremos a seguir maiores informações sobre esse fatores que influenciam na intensidade em cada ponto.

Modelo de efeito de rugosidade superficial (S_R)

Sparks *et al* [43], mostraram que o efeito de rugosidade na superfície têm muita importância sobre a intensidade relativa, assim propuseram a função definida como "*combination of the Sparks and Suortti*", definida como

$$S_R = r\{1.0 - p[\exp(-q)] + p[\exp(-q/\text{sen}(\theta))]\} + [(1 - r)(1 + t(\theta - \pi/2))], \quad (2.27)$$

sendo $p = q = t = 0$ e $r = 1$, temos $S_R=1$ (caso ideal, superfície sem rugosidade).

Fator de estrutura (F_k)

O fator de estrutura é a função da onda espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária, definida pela equação

$$F_{hkl} = \sum_{n=1} f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)], \quad (2.28)$$

onde o f_n é dado por

$$f_n = f_o \exp\left(\frac{-B \text{sen}^2 \theta}{\lambda}\right), \quad (2.29)$$

sendo h, k e l os índices de Miller, f_n o fator de espalhamento para o n -ésimo átomo, x_n, y_n e z_n as posições dos átomos na célula unitária para os n -ésimos átomos, f_o o fator de espalhamento a temperatura do zero absoluto e B a amplitude média de vibração normal à direção de difração.

Função perfil (F)

A função perfil é uma função matemática usada para ajustar a forma do pico de difração durante o refinamento. Para a análise do alargamento das linhas de reflexão pela difração de raios-X, os perfis são mais bem aproximados pela função de Pseudo-Voigt [44], que é definida como a convolução de uma função *Lorentziana* com uma *Gaussiana*. Nesse

modelo verifica-se que o alargamento devido ao efeito de “*tensão*” é melhor descrito por uma curva Gaussiana, enquanto o efeito de *tamanho dos cristalinos* é melhor representado por uma curva Lorentziana, logo esta função é definida como

$$pV = \eta L + (1 - \eta) G, \quad (2.30)$$

onde η é um parâmetro que nos fornece a contribuição percentual da função Lorentziana (L) e da função Gaussiana (G), definido como

$$\eta = NA + NB^*2\theta, \quad (2.31)$$

em que NA e NB são parâmetros refináveis e devem ser positivos. As funções de Gaussiana e Lorentziana são definidas pelas equações

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right], \quad (2.32)$$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]}, \quad (2.33)$$

em que, C_0 e C_1 são constantes de normalização, respectivamente, $(4 \ln 2)$ e (4) , $2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado, $2\theta_i$ é o ângulo do *i-ésimo* ponto no padrão, H_k é a largura à meia altura da reflexão.

A largura total a meia altura (H_k), varia com 2θ devido as condições experimentais quanto às características físicas da amostra, tais como, o tamanho dos cristalitos e de *microtensões* que é a deformação nos cristalitos da amostra causada por distorções na rede cristalina. Sua expressão foi deduzida por Caglioti et al [44] e é dada por

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.34)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis que dependem da configuração instrumental e da função perfil.

Fator de Lorentz e polarização

A necessidade do uso do fator de Lorentz é devido à divergência do feixe de raios-X incidente e a monocromatização parcial. Estas características podem favorecer a reflexão em determinado plano. Para um difratômetro de pó esse fator é descrito como

$$L = \frac{1}{\sin^2\theta \sin\theta}, \quad (2.35)$$

já os raios-X característicos ao serem difratados, apresentam certa quantidade de polarização e o fator de polarização serve para corrigi-la. Tal polarização é dependente do ângulo de Bragg sendo escrito como

$$P = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right), \quad (2.36)$$

Combinando os dois efeitos temos

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \right). \quad (2.37)$$

Função de orientação preferencial (P_k)

A orientação preferencial é o fenômeno que surge quando há uma forte tendência dos cristais a se orientarem (tendem a estar em uma mesma direção ou conjunto de direções). Como a orientação preferencial produz distorções sistemáticas nas intensidades refletidas, é necessária uma função para corrigi-la. Em 1986, Dollase [44] mostrou o desempenho da função de *March* para correções de orientação preferencial. Sua maior vantagem é compensar o aumento de uma reflexão com a redução de outras intensidades. A função *March-Dollase* [44] é dada por

$$P_k = [G_1^2 \cos^2 a_k + (1/G_1) \sin^2 a_k]^{-3/2}, \quad (2.38)$$

onde G_1 é um parâmetro refinável ($0 < G_1 \leq 1$) e a_k é o ângulo entre o vetor espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial.

Intensidade da radiação de fundo ou background (y_{bi})

O background é um parâmetro de extrema importância no refinamento e é consequência de vários fatores como a fluorescência da amostra, o espalhamento por difusão térmica na amostra, fases amorfas na amostra, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios-X no ar. Uma função muito utilizada é o polinômio de grau 5, dado por

$$y_{bi} = B_n \sum_{n=0}^5 \left[\frac{(2\theta_i)}{BKPOS} - 1 \right]^n, \quad (2.39)$$

onde BKPOS é a origem do polinômio para o background.

Análise quantitativa de fases

Em 1987, Hill e Howard [43] publicaram uma descrição completa de análise quantitativa com o método Rietveld, através da seguinte relação

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^N S_i(ZMV)_i}, \quad (2.40)$$

onde W_p representa a fração peso da fase p do total de N fases presentes na amostra, S_i é o fator de escala refinado, S_p é o fator de escala, ZM é o peso da célula unitária em unidades de peso atômico (número de fórmula Z por célula unitária, vezes o peso atômico M da fórmula) e V é o volume da célula unitária. O número de fórmulas por célula unitária é dado por

$$Z = \frac{\rho N_A V}{W}, \quad (2.41)$$

onde ρ (g/cm^3) é a densidade do material, V é o volume da célula unitária, N_A é número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23}$) e W é o peso molecular.

Indicadores da qualidade do refinamento

No processo de refinamento vários parâmetros são refináveis até que se atinja o mínimo da função S_y . Por esta razão, foram criados alguns índices que auxiliam no julgamento da qualidade dos refinamento. Esses índices são descritos a fim de determinar a convergência dos parâmetros refinados e são chamados de fator de confiança no refinamento ($R's$). São eles: R_{Bragg} , R_{wp} , R_e , S .

R_{Bragg} : Fator de Bragg

Sua expressão contém a intensidade integrada dos picos calculados (I_{ci}) e observada (I_{oi}). Como as intensidades integradas estão relacionadas com a estrutura cristalina (tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos), este índice avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina. A expressão para o fator de bragg é dada por

$$R_{bragg} = 100 \left[\frac{\sum_i |I_{oi} - I_{ci}|}{\sum_i |I_{oi}|} \right]. \quad (2.42)$$

R_{wp} : R-perfil ponderado

Esse é considerado um fator de confiança durante o refinamento, sendo do ponto de vista matemático o mais significativo, porque no seu numerador é o resíduo que está sendo minimizado. Se este fator se reduz a cada ciclo, o refinamento está sendo bem sucedido, no entanto, se ele aumenta, então há parâmetros que estão divergindo do seu valor real, assim deve se suspender o refinamento a fim de executar uma análise mais detalhada sobre os parâmetros que estão sendo refinados. A expressão para o R-perfil ponderado é dada por

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2}. \quad (2.43)$$

onde y_{oi} e y_{ci} são as intensidades observadas e calculadas e W_i é o fator de ponderação.

R_{exp} : **valor estatisticamente esperado para o R_{wp}**

Este índice indica através do perfil do padrão, o limite mínimo que a simulação pode atingir, ou seja, o limite mínimo que o R_{wp} pode atingir. O R_e é utilizado para extrair o fator de confiança mais utilizado, o chamado *Goodness-of-fit* e sua expressão é dada por

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum_i W_i (y_{oi})^{1/2}} \right]^{1/2}, \quad (2.44)$$

onde N é o número de observações utilizadas no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

S: Goodness of fit

Esse índice compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o valor esperado R_e , logo

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e}. \quad (2.45)$$

Sendo que a obtenção de valores para o índice S em torno de 1, 3 indica que o refinamento está bastante satisfatório.

Após o refinamento da estrutura, um arquivo de saída ("*out*") será gerado fornecendo parâmetros estruturais muito importante como: parâmetros de rede, proporção das fases presentes, largura do pico a meia altura (FWHM), entre outras informações importantes.

2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que mede a capacidade que uma substância tem de absorver, transmitir, ou refletir radiação na faixa de comprimento do infravermelho. Permite identificar os modos vibracionais de moléculas, a identificação de compostos puros e\ou a detecção e identificação de impurezas.

Essa radiação IR faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem [45]. Em um material sólido, o quantum de um modo de vibração da rede é chamado de *fônon*. Portanto, para que um material absorva radiação no infravermelho é necessário que exista uma mudança no momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, resultando em absorção da energia radiante [46], quanto maior for a troca no momento dipolar de uma ligação, mais intensa será a respectiva absorção, esta é a *regra de seleção* para espectroscopia de infravermelho. Os tipos de vibrações são classificados em duas categorias:

- Estiramentos (deformações axiais);
- Deformações angulares.

As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na *distância interatômica* ao longo do eixo da ligação entre os dois átomos, aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétrico (ν_s) que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico (ν_{as}) que provoca movimento desarmônico da distância interatômica. Já as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do *ângulo* entre duas ligações e podem

acontecer no plano ou fora do plano da molécula. São comuns quatro tipos de vibrações fundamentais descritas como, tesoura (scissoring), balanço (rocking), sacudida (wagging) e torção (twisting) [45], demonstradas na Figura 2.16.

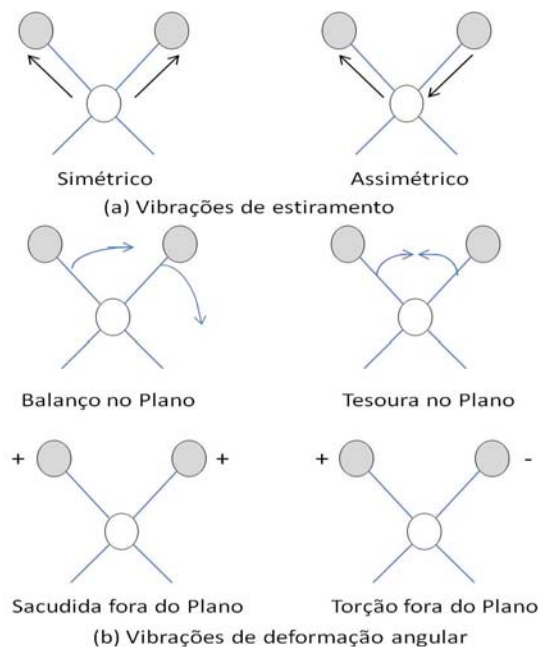


Figura 2.16: Tipos de vibrações moleculares (+: indica movimento para fora da página, -: indica movimento para dentro da página) [45].

Por ser uma faixa muito extensa, a região do IR é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível. São elas [45]:

- Infravermelho próximo: $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$,
- Infravermelho médio: $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$,
- Infravermelho distante: $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

Como podemos observar nesse tipo de espectroscopia é comum usar número de onda para descrever a radiação e a unidade mais comumente usada é o cm^{-1} ($\frac{1}{\lambda}$).

O coração de um espectrômetro que trabalha utilizando transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson [47]. Estes interferômetros vieram a fim de superar as limi-

tações encontrados com instrumentos dispersivos, que tradicionalmente eram utilizados para obter espectros no infravermelho, como o processo lento de digitalização. Através destes, é possível medir todas as frequências do infravermelho simultaneamente, em vez de individualmente. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências infravermelhas "codificadas" [48].

O interferômetro de Michelson opera como um dispositivo divisor de fase, sendo que, um dos espelhos percorrem uma distância fixa e o outro, uma distância variável (espelho móvel) (Figura (2.17)). No divisor de feixe, os dois raios são combinados opticamente, podendo gerar uma interferência construtiva (se estiverem em fase) ou destrutiva (se estiverem fora de fase). Quando este feixe combinado de luz atravessa a amostra, é absorvido seletivamente e dependendo das absorções apresentadas pela amostra, gera um interferograma. Este interferograma pode ser tratado por meio de um processo matemático, denominado *transformada de Fourier*, originando um espectro ou padrão de absorção da amostra, ou seja, seu espectro no infravermelho, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância.

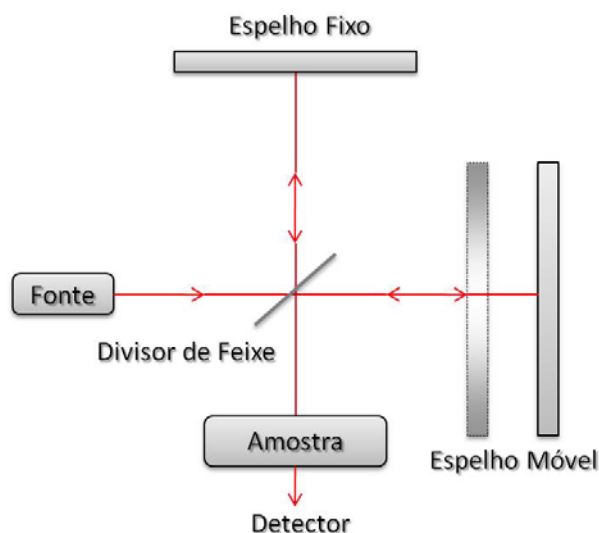


Figura 2.17: Esquema do Interferômetro de Michelson.

O FTIR apresenta muitas vantagens, entre elas, obter medidas *rápidas* (poucos segundos), uma vez que, todas suas frequências são medidas simultaneamente, *fácil manuseio*, não há necessidade de muito amostra, possibilita analisar *sólidos, líquidos, gases, semi-sólidos, pós e polímeros*. O espectro obtido é rico em informações sobre as *ligações químicas* presentes na amostra.

2.4 Espectroscopia óptica de luminescência

O efeito da interação da radiação eletromagnética com a matéria é um dos meios mais poderosos para obter-se informações sobre a estrutura microscópica da matéria. A palavra luminescência foi empregada pela primeira vez por W. Wiedemann em 1889 [49]. A luminescência é a propriedade que alguns compostos possuem de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, resultante da excitação dos átomos, moléculas e cristais. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência é observada em todas as fases da matéria (gás, líquido e sólido), tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos. Há vários tipos de luminescência, sendo que, o que as diferem entre si é a energia utilizada para a excitação. Na Tabela 2.3 temos alguns exemplos dos tipos de luminescência. Neste estudo, faremos uso da fotoluminescência.

Luminescência	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Luz
Bioluminescência	Reação química (seres vivos)
Quimioluminescência	Reação química
Eletroluminescência	Corrente elétrica
Catodoluminescência	Feixe de elétrons
Radioluminescência	Radiação nuclear R-X

Tabela 2.3: Tipos de luminescência e suas respectivas fontes de excitação.

A fotoluminescência divide-se em fluorescência e fosforescência. O que difere esses

dois tipos é o tempo de decaimento. A fluorescência apresenta um tempo de decaimento relativamente curto. Em geral, a luz é emitida enquanto o material é excitado, tendo sua intensidade reduzida a zero em intervalos de tempo de até alguns microssegundos após o encerramento da excitação. Por outro lado há materiais que apresentam fosforescência e podem emitir luz mesmo por um longo tempo, chegando há minutos ou até horas após a excitação ser desligada. A seguir descreveremos de forma simplificada o fenômeno de fotoluminescência. Um material luminescente, quando ativado pela radiação, é promovido a um estado excitado (maior energia) e ao retornar para o estado de menor energia por meio de um decaimento radiativo, emite radiação eletromagnética. A Figura (2.18) ilustra o processo de luminescência com setas contínuas, em (a) temos a radiação de excitação sendo absorvida por um elétron no estado fundamental (estado E_0) e conduzindo esse elétron ao estado excitado (estado E_2). Este elétron então pode retornar ao estado fundamental (menor energia) de duas formas. A primeira delas está representada na Figura (2.18 (b)), onde o átomo emite luz, retornando ao estado fundamental. Contudo, pode ocorrer decaimento não-radiativo, representado na Figura (2.18 (c)) com setas pontilhadas. Neste caso, o elétron retorna a um estado de menor energia, convertendo este excesso de energia em energia térmica, excitando modos de vibração das moléculas ou da rede de um material sólido (*fônons*). Esse processo de decaimento não-radiativo é competitivo com o fenômeno luminescente e sempre está presente em maior ou menor grau. Em geral o processo de decaimento não-radiativo é favorecido se a diferença de energia entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. Quando isso ocorre, o material tem uma maior probabilidade de apresentar um decaimento de energia não-radiativo, e a eficiência de luminescência é geralmente baixa.

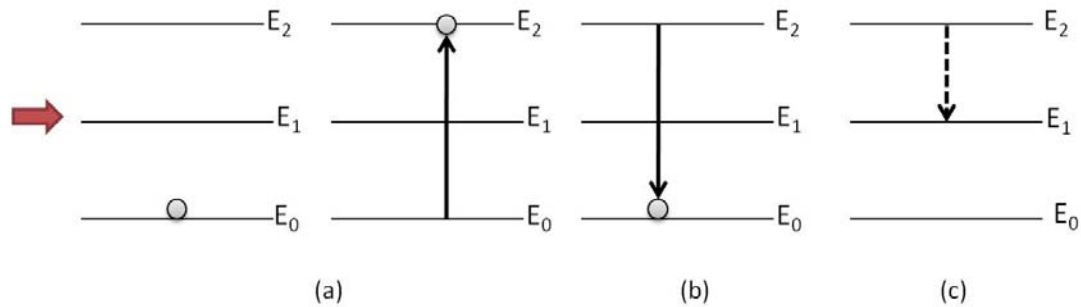


Figura 2.18: Diagrama de absorção e decaimento de um elétron.

Existem diferentes tipos de fenômenos luminescentes. Dentre estes, estudaremos uma classe de efeito não linear chamado de *Conversão Ascendente de frequência* (CAF) ou *upconversion*. De uma forma geral, chamamos de CAF qualquer processo em que um feixe óptico de frequência ω , interage com um meio material e devido essa interação, o material emite luz com uma frequência ω' maior que a frequência do feixe original [1], como mostrado na Figura (2.19).

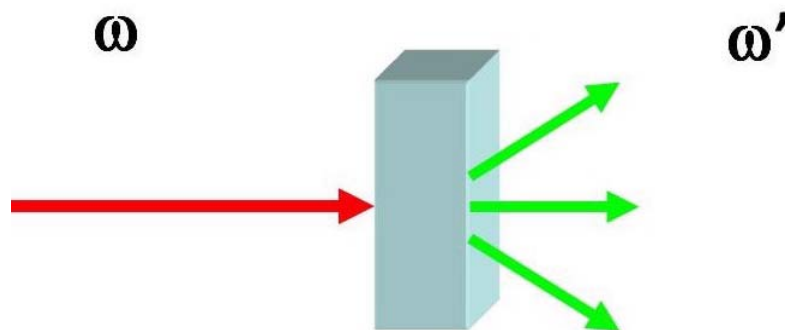


Figura 2.19: Mecanismo do processo de conversão ascendente de frequência.

Processos de CAF podem ter origem em diversos mecanismos físicos, tais como mistura de ondas, absorção de estado excitado (Excited State Absorption - ESA), absorção simultânea multifotônica e transferência de energia. Em nanocristais de $BaTiO_3$ dopados com érbio, o mecanismo de ESA é o mais importante [5, 6, 10, 12, 13]. Por este motivo nos limitaremos a descrever este processo. Na Figura 2.20 temos a representação esquemática

deste processo. Um íon, inicialmente em seu estado fundamental (1), absorve um fóton (energia E_1), realizando uma transição do estado (1) para o estado excitado (2). Em seguida este mesmo íon absorve um segundo fóton (E_2), sendo excitado para o estado (3). Ao relaxar para o estado fundamental, este íon emite um fóton com energia maior que a de cada fóton absorvido individualmente durante o processo (CAF).

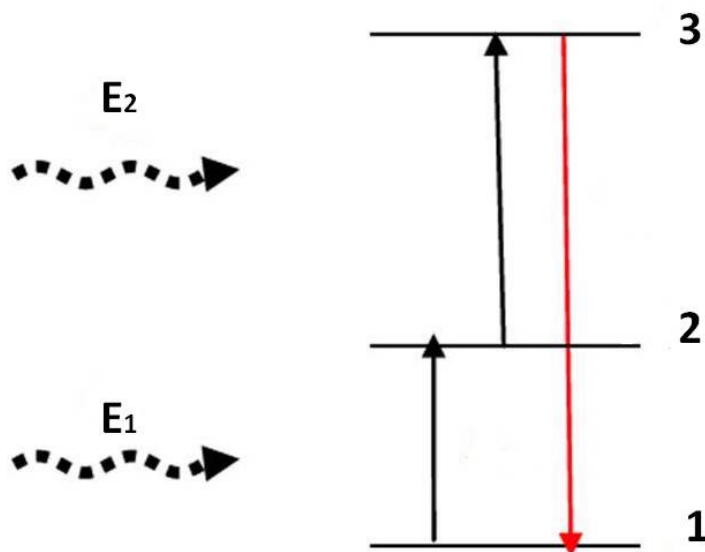


Figura 2.20: Diagrama de energia relacionada com o ESA.

2.5 Conclusão

Neste capítulo, estudamos sobre a técnica de difração de raios-X, a qual observamos ser uma excelente ferramenta para caracterização estrutural, bem como o método Rietveld de refinamento. Por fim, discutimos o *FTIR* e a espectroscopia óptica de luminescência, que são também essenciais para caracterização das amostras estudadas.

3 Influência da estrutura e impurezas sobre a luminescência de nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio

3.1 Introdução

Como vimos no decorrer deste trabalho, os nanofósforos são materiais que apresentam diversas aplicações e vários são os trabalhos que relatam os parâmetros que afetam a eficiência de luminescência desses nanocristais, entre eles, o mais citado é o tamanho.

Porém, observamos que nenhum desses trabalhos abordam a influência de impurezas na intensidade de luminescência. Em particular, para nanocristais de $BaTiO_3$, um contaminante recorrente em diferentes processos de síntese é o carbonato de bário ($BaCO_3$). Por este motivo, resolvemos investigar como essas impurezas afetam a eficiência de luminescência desses materiais. Neste capítulo, serão apresentados nossos resultados e discussões sobre as medidas de FTIR, DRX, do refinamento Rietveld, por fim, as medidas de fluorescência.

3.2 Síntese dos nanocristais

A síntese dos nanocristais de $BaTiO_3$ foi feita através do método químico *sol-emulsão-gel*. O princípio deste método, envolve a preparação de um sol¹ adequado, em seguida, a dispersão deste sol contendo os componentes desejados, sob agitação constante em um líquido orgânico imiscível com baixa constante dielétrica. Para estabilizar a dispersão das gotículas de sol, é necessário um agente anfílico² de superfície. Portanto, para obter a gelificação das gotículas de sol, um agente de gelificação adequado é necessário. Finalmente, os pós são obtidos a partir da calcinação das partículas de gel [5, 6, 10, 16, 50].

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras analisadas foram preparadas por A. Patra no *Central Glass and Ceramics Research Institute*, na Índia. Para a preparação do sol de $BaTiO_3:Er^{3+}$ foram utilizados como matérias primas, acetato de bário ($Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), isopropóxido de titânio $Ti(O_iPr)_4$ (Fluka) e acetato de érbio (Er_2O_3). Inicialmente foi preparado o sol de TiO_2 , utilizando o isopropóxido de titânio, acetilacetona (1,82 ml) e 1-propanol (56,76 ml). O isopropóxido de titânio (11 ml) foi adicionado a 19 ml de 1-propanol e agitado por 15 minutos. Em outro recipiente 19 ml de 1-propanol foi misturado com 1,82 ml acetilacetona e agitada por mais 15 minutos. Em seguida, a mistura de propanol e acetilacetona foram adicionadas a mistura de isopropóxido de titânio e 1-propanol e agitada por mais 30 minutos. Por fim, 18,76 ml de 1-propanol e 1,29 ml de água foram adicionados à mistura e agitadas por 2 horas, obtendo um sol claro e transparente de TiO_2 . Para a preparação do $BaTiO_3$, primeiramente o $Ba(Ac)_2$ foi dissolvido em água e ácido acético, sob agitação. Em seguida, a quantidade necessária de sol preparada de TiO_2 foi adicionado lentamente a esta solução, sob agitação vigorosa à temperatura ambiente e em seguida foi adicionado

¹Partículas sólidas dispersas em um líquido.

²Molécula cuja estrutura possui uma parte hidrofílica (solúvel em água) e outra parte lipofílica (solúvel em lipídios e não em água).

o acetato de érbio ($2\% \text{ mol Er}_2\text{O}_3$). Para obter gotas de sol emulsionadas, através de emulsões³ do tipo *água e óleo* (*w/o*), ciclohexano e o agente anfílico (monooleato sorbitano (Span 80, Fluka)) foram utilizados como líquido orgânico (fase de óleo) e surfactante não-iônico, respectivamente. O BaTiO_3 dopado com érbio foi então dispersos no solvente sob agitação. As gotículas de sol formadas no processo foram então gelificadas pela adição controlada de uma base. As partículas de gel foram separadas por centrifugação, seguida por lavagem com acetona e metanol. O produto final obtido foi seco a 60°C por 12h . Os materiais secos foram calcinados em duas temperaturas diferentes, conforme descritos na Tabela 3.1. Na Figura 3.1 temos o fluxograma que descreve o método de preparação dos nanocristais.

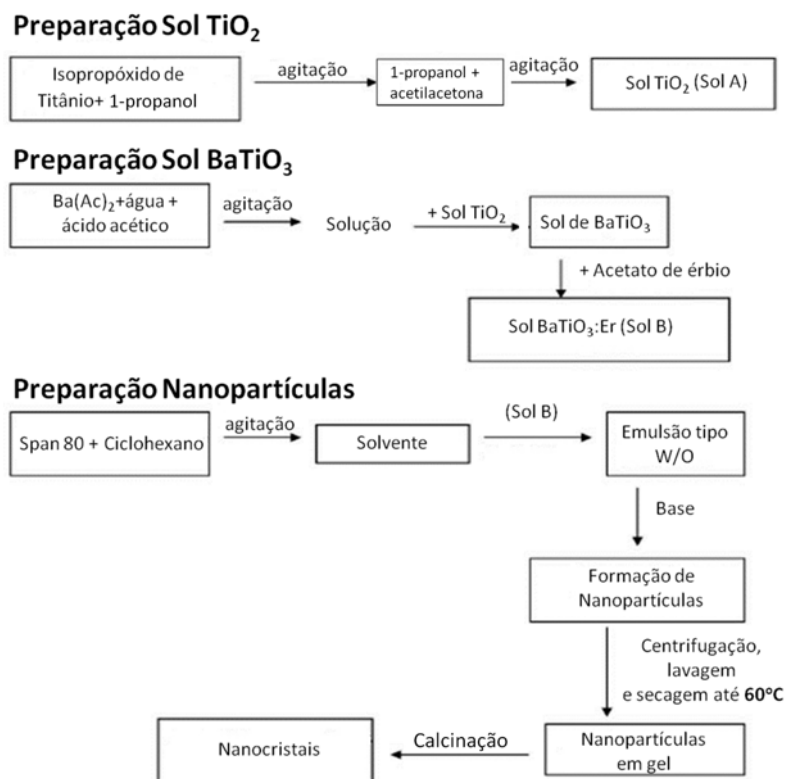


Figura 3.1: Fluxograma do processo de síntese dos nanocristais.

³emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis.

Amostras	Concentração de Er^{3+} (mol%)	Temperatura de calcinação ($^{\circ}C$)
A	2	700
B	2	850

Tabela 3.1: Amostras de nanocristais de titanato de bário dopadas com érbio obtidas pelo método sol-emulsão-gel.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Caracterização da composição dos nanocristais: FTIR

Como visto no capítulo 2, as medidas de FTIR revelam as vibrações moleculares ocorrentes no material estudado. Utilizamos esta técnica para comprovar a presença de $BaCO_3$ nas amostras de titanato de bário dopadas com érbio. Este procedimento é considerado o mais satisfatório para estes fins, principalmente, quando há pequenas quantidades de $BaCO_3$ na amostra [32].

Para a realização das medidas de FTIR, o espectrofotômetro utilizado foi o *IR- Prestige 21* (Shimadzu), utilizando o acessório de *reflectância difuso DRS 8000*, operando na faixa de $4000 - 900 \text{ cm}^{-1}$, com 200 “scans” e resolução espectral 4 cm^{-1} . Para a preparação das amostras, foram utilizados 2 mg de amostra de $BaTiO_3:Er^{+3}$ misturadas com 200 mg de brometo de potássio KBr (*padrão non-absorbing*).

Na Figura 3.2 temos o espectro de FTIR para as amostras estudadas. O pico observado entre 3000 e 3700 cm^{-1} é referente às vibrações simétricas e assimétricas das moléculas de água adsorvidas na amostra [14]. As vibrações que aparecem entre $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ são correspondentes a estiramentos C-H [11]. A vibração em 2450 cm^{-1} corresponde a um bicarbonato [14]. O pico em 1750 cm^{-1} está relacionado a um carbonato orgânico [32]. Um pico em $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento assimétrico (1415 cm^{-1}) do íon de carbonato de simples CO_3^{2-} . A vibração em 1060 cm^{-1} também se refere a presença de carbonato [14]. Em 2359 cm^{-1} temos um pico que corresponde a presença de CO_2 .

O modo de vibração referente ao $BaTiO_3$ (aproximadamente em 540 cm^{-1} [51]) não

foi identificado, uma vez que este valor de energia está fora da faixa de operação do equipamento.

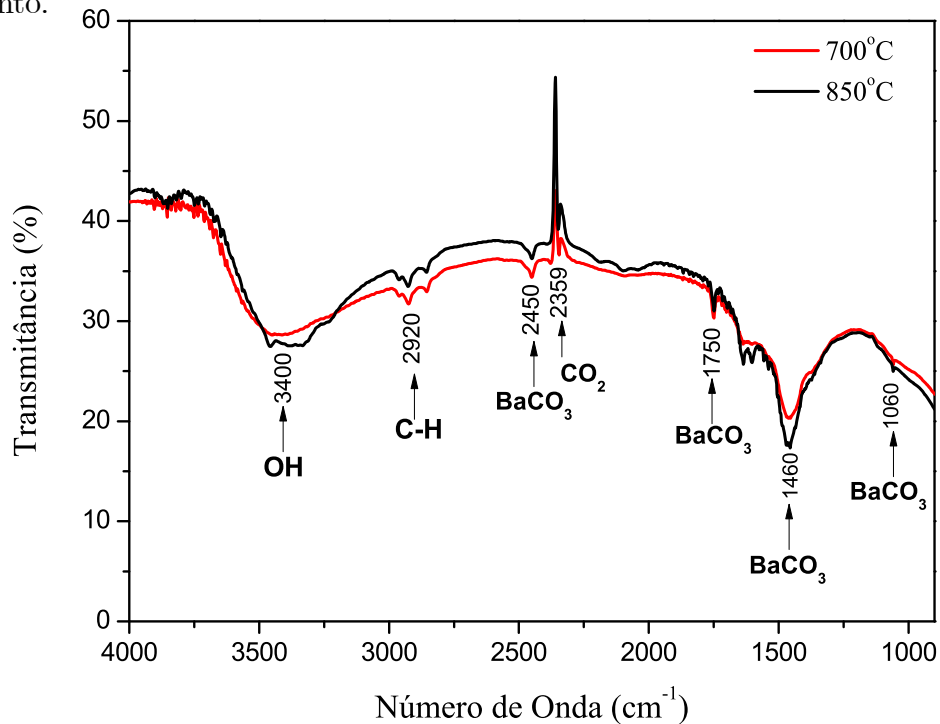


Figura 3.2: Espectro de FTIR de pós de $BaTiO_3:Er^{3+}$.

Em resumo, através das medidas de *FTIR* identificamos a presença de $BaCO_3$ nas amostras de pós calcinadas a 700 e 850°C. Contudo, não é possível quantificar a concentração deste carbonato nos pós estudados. Isto se deve ao fato que não dispúnhamos de amostras padrões para obter uma curva de calibração necessária para se realizar este tipo de análise.

3.3.2 Caracterização estrutural

As medidas de difração de raios-X das amostras de $BaTiO_3:Er^{3+}$, foram feitas usando um difratômetro *modelo 6000* (Shimadzu), com o detector do tipo contador de cintilação. O uso desta técnica de caracterização teve como principal objetivo verificar as fases cristalinas presentes nas amostras, obter o tamanho dos nanocristais e detectar a presença de

impurezas originadas do processo de síntese ($BaCO_3$). Nas medidas realizadas, foi utilizada uma tensão 40kV e uma corrente de 30 mA. Os padrões de difração foram efetuados com 2θ variando de $20-60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e velocidade angular de 2 (grau/min). As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1° e a de recepção de 0,30 mm, sendo a radiação utilizada $CuK\alpha$. A identificação das fases presentes foi feita com o auxílio de um programa comercial *Search Match*, associado ao banco de dados PDF-ICDD (*Powder Data File- International Centre for Diffraction Data*).

Na Figura 3.3, temos o difratograma do nanofósforo de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} (2% mol) calcinado a $700^\circ C$. Neste espectro, observamos a presença de duas fases cristalinas. A primeira está relacionada à estrutura cúbica de $BaTiO_3$ (PDF# 79-2263), identificada devido a presença dos picos de difração centrados em aproximadamente 22° , 31° , 38° , 45° , 51° e 56° . Os picos observados em aproximadamente 24° , 27° , 34° , 42° e 47° , permitiram determinar a presença da estrutura ortorrômbica de $BaCO_3$ (PDF# 71 - 2394). Na Tabela 3.2 apresentamos os valores obtidos experimentalmente dos ângulos e intensidade dos picos de difração, bem como os índices de Miller e a distância interplanar associada a cada valor de θ , para a amostra calcinada a $700^\circ C$.

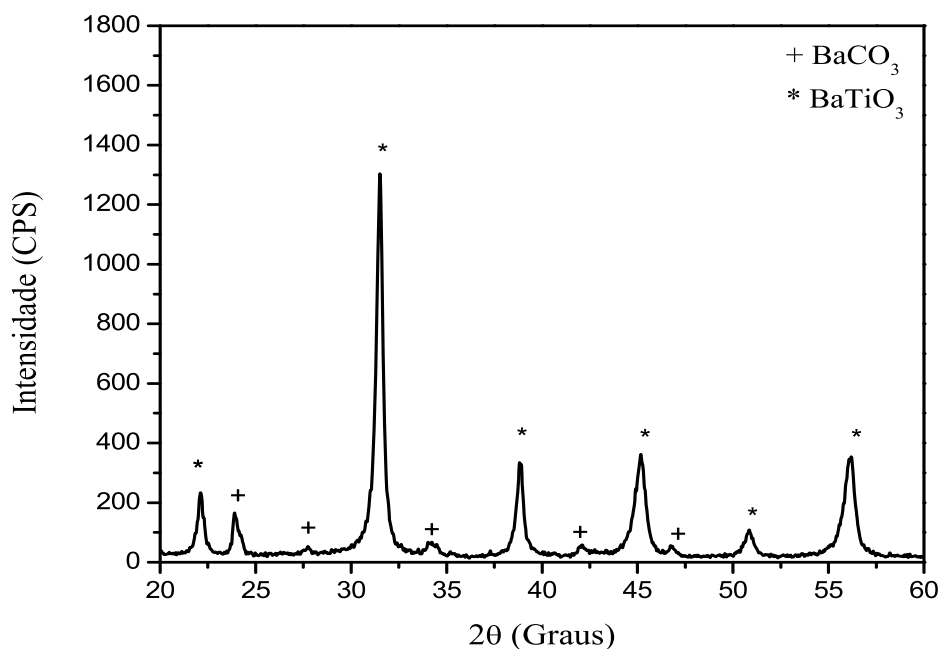


Figura 3.3: Difratoograma de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} obtido a $700^\circ C$.

N° ($BaTiO_3$)	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	100	22,171	4,0062	137
2	110	31,547	2,8336	819
3	111	38,898	2,3134	210
4	200	45,232	2,0030	169
5	210	50,886	1,7930	38
6	211	56,186	1,6357	170
N° ($BaCO_3$)	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	111	23,971	3,7092	101
2	002	27,735	3,2142	10
3	112	34,168	2,6220	19
4	221	42,087	2,1451	20
5	113	46,832	1,9383	18

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de $700^\circ C$, utilizando o software Search Match.

Na Figura 3.4 temos o difratograma do nanofósforo de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} (2% mol) calcinado a $850^\circ C$. Neste espectro, também observamos a presença de duas fases cristalinas, uma relacionada à estrutura cúbica de $BaTiO_3$ (PDF# 79 – 2263) e outra relacionada à presença da estrutura ortorrômbica de $BaCO_3$ (PDF# 71 – 2394), porém

podemos observar que neste espectro houve uma redução na intensidade dos $BaCO_3$ comparados a amostra de $700^\circ C$. Este resultado sugere que a concentração relativa de $BaCO_3$ é diferente para os dois tipos de amostras. Cabe mencionar que a técnica de DRX tem sido usada com sucesso para detecção e quantificação de $BaCO_3$ em pós de $BaTiO_3$, quando a concentração relativa de carbonato é suficientemente alta, aproximadamente 5% [32]. Na Tabela 3.3 apresentamos um resumo dos resultados obtidos experimentalmente para a amostra de $850^\circ C$.

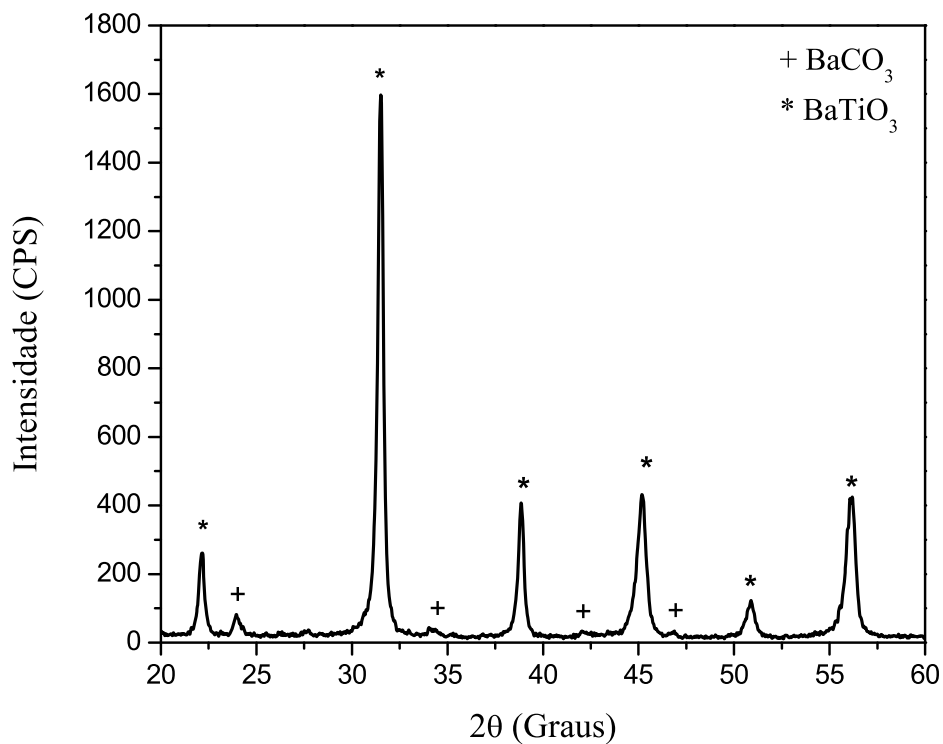


Figura 3.4: Difratograma de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} obtido a $850^\circ C$.

N° ($BaTiO_3$)	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	100	22,170	4,0064	171
2	110	31,549	2,8334	1038
3	111	38,904	2,3134	263
4	200	45,240	2,0027	215
5	210	50,924	1,7917	46
6	211	56,206	1,6352	223
N° ($BaCO_3$)	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	111	23,995	3,7057	31
2	112	34,094	2,6276	11
3	113	46,906	1,9383	8

Tabela 3.3: Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de 850°C, utilizando o software Search Match.

Na Figura 3.5, apresentamos os padrões de DRX para as duas amostras estudadas, calcinadas em diferentes temperaturas, para que possamos avaliar o efeito causado pelo aumento da temperatura do tratamento térmico. Podemos observar que os picos referentes ao $BaCO_3$ apresentam uma maior intensidade para amostra de 700°C. Também observamos que a largura do pico de difração diminui com o aumento da temperatura de calcinação, sugerindo assim, que o tamanho médio dos nanocristais de $BaTiO_3$ na amostra de 850°C é maior do que o obtido para os pós calcinados a 700°C. Para comprovar estes resultados, realizamos o refinamento de Rietveld e usamos a equação de Scherrer nos dados obtidos para as duas amostras.

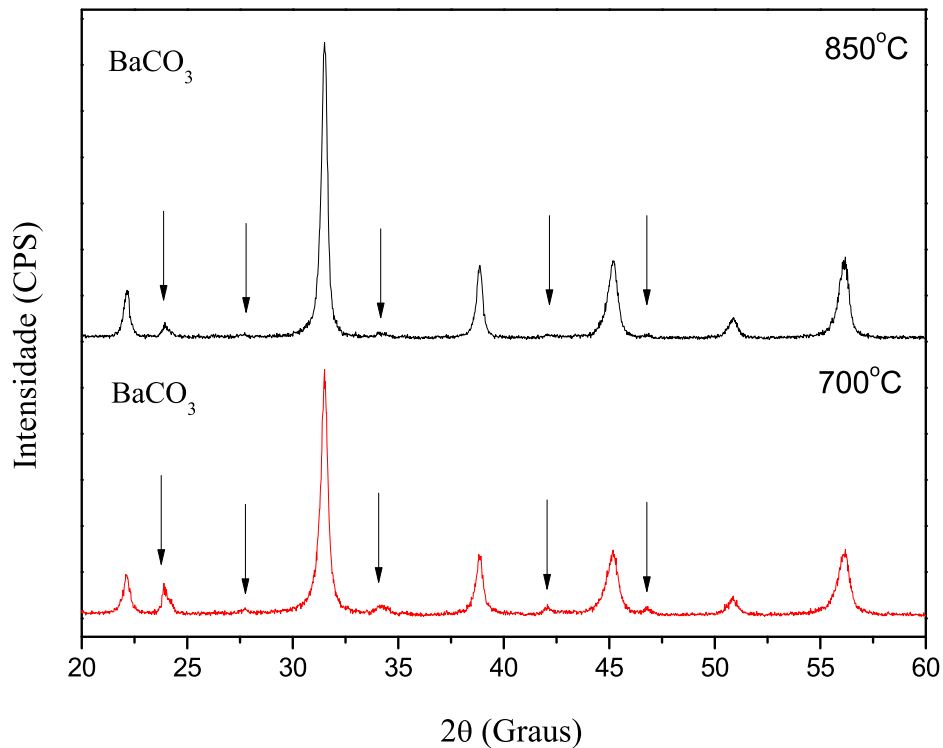


Figura 3.5: Difratoograma da evolução da amostra com o aumento da temperatura de calcinação.

A redução na concentração de $BaCO_3$ para as amostras calcinadas a $850^\circ C$ é um resultado esperado, pois este material tende a se dissociar em temperaturas elevadas. Este conhecido processo de dissociação está descrito esquematicamente na Figura 3.6, em que o $BaCO_3$ se decompõe em BaO e CO_2 , assim o CO_2 é eliminado na forma de gases [32].

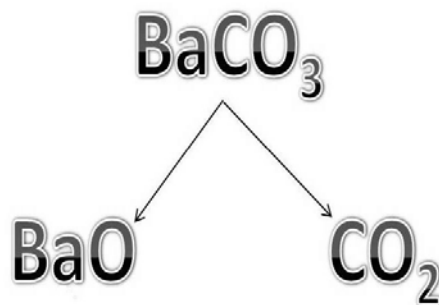


Figura 3.6: Dissociação do $BaCO_3$ com o aumento da temperatura de calcinação.

A partir dos dados de DRX, podemos calcular o tamanho do cristal. Mas para fazermos esse cálculo, fez se necessário realizar uma medida utilizando uma amostra padrão, neste caso, silício, para que possamos corrigir as divergências relacionadas ao aparelho nos valores da FWHM do pico da amostra. Essa amostra é considerada padrão por ser uma amostra pura e conhecida, na qual suas informações estruturais estão descritas abaixo.

Número PDF#: 27 – 1402

Nome: silício

Fórmula química: Si

Sistema cristalino: cúbico

Rede: face centrada

Grupo espacial: $Fd\bar{3}m$ (227)

Parâmetros de rede (célula): $a = b = c = 5,430\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Volume da célula unitária: $160,18\text{ cm}^3$

Densidade: $2,329\text{ g/cm}^3$

Posições dos picos:

Nº	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	100	28,443	3,1355	100
2	220	47,304	1,9201	55
3	311	56,122	1,6375	30

Tabela 3.4: Parâmetros estruturais para o Silício.

Na Figura 3.7 temos o difratograma obtido experimentalmente para amostra de Si. E na Tabela 3.5 algumas informações que foram obtidas experimentalmente com a ajuda do software Search Match.

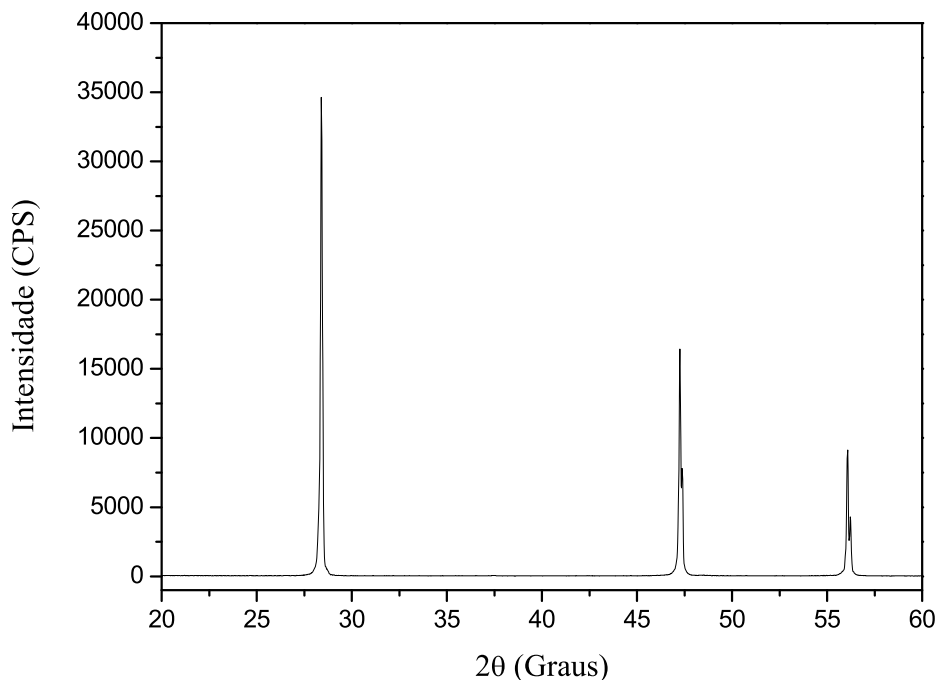


Figura 3.7: Difratograma da amostra padrão (Si).

Nº	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	100	28,445	3,1352	20020
2	220	47,301	1,9205	13538
3	311	56,116	1,6378	7992

Tabela 3.5: Parâmetros estruturais obtidos experimentalmente para amostra de Si, utilizando o software Search Match.

Finalmente, o tamanho dos cristais foram calculados utilizando a equação de Scherrer (2.23) para o plano mais intenso do $BaTiO_3$ (110). O tamanho calculado foi $22,9 \pm 1,23$ nm e $26,8 \pm 1,68$ nm para as amostras de titanato de bário dopadas com de 2% de érbio calcinadas a 700 e $850^\circ C$, respectivamente. Observa-se que o tamanho do cristal aumentou de acordo com a temperatura de calcinação, quanto maior a temperatura, maior é o tamanho do cristal obtido, o que está de acordo com o reportado na literatura [6, 12, 13, 50].

O Refinamento dos dados de difração de raios-X foram feito através do método *Rietveld* usando o Programa *DBWSTools2.3* [52], permitindo-nos obter maiores informações sobre

os parâmetros estruturais das amostras, bem como possibilitou a quantificação das fases presentes. Para iniciarmos o refinamento, faz-se necessário a inserção de um modelo estrutural que tenha uma boa aproximação para a estrutura estudada e estes serão apresentados a seguir.

Amostras $BaTiO_3 : Er^{3+}$ (700 e 850°C)

Fase 1 - **BaTiO₃**

Número PDF#: 79 – 2263

Número ICSD: 06 – 7518

Nome: óxido de titanato de bário

Estrutura conhecida como perovskita;

Fórmula química: $BaTiO_3$

Sistema cristalino: cúbico

Rede: primitiva

Grupo espacial: $Pm\bar{3}m$ (221)

Parâmetros de rede (célula): $a = b = c = 4,006\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Posições atômicas: Ba ($x = 0,0$; $y = 0,0$; $z = 0,0$), Ti ($x = 0,5$; $y = 0,5$; $z = 0,5$), O ($x = 0,5$; $y = 0,5$; $z = 0,0$).

Volume da célula unitária: $64,29\text{ cm}^3$

Densidade: $6,024\text{ g/cm}^3$

Posições dos picos:

Nº	hkl	2θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	100	22,173	4,0060	202
2	110	31,559	2,8326	999
3	111	38,908	2,3128	234
4	200	45,235	2,0030	307
5	210	50,931	1,7915	85
6	211	56,199	1,6354	315

Tabela 3.6: Parâmetros estruturais para o óxido de titanato de bário.

Fase 2 -**BaCO₃**

Número PDF#: 71 – 2394

Número ICSD: 01 – 5196

Nome: carbonato de bário

Fórmula química: *BaCO₃*

Sistema cristalino: ortorrômbico

Rede: primitiva

Grupo espacial: *Pmcn* (62)

Parâmetros de rede (célula): $a = 5,312\text{Å}$, $b = 8,895\text{Å}$, $c = 6,428\text{Å}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Posições atômicas: Ba ($x = 0,25$; $y = 0,41631$; $z = 0,7549$), C ($x = 0,25$; $y = 0,7570$; $z = -,0810$), O1 ($x = 0,25$; $y = 0,9011$; $z = -,0878$), O2 ($x = 0,4595$; $y = 0,6839$; $z = -,0790$).

Volume da célula unitária: $303,81\text{ cm}^3$

Densidade: $4,314\text{ g/cm}^3$

Posições dos picos:

N ^o	hkl	2 θ (graus)	d(Å)	Intensidade
1	111	23,902	3,7199	999
2	002	27,732	3,2142	140
3	112	34,097	2,6273	206
4	221	42,003	2,1493	283
5	113	46,804	1,9394	177

Tabela 3.7: Parâmetros estruturais para o carbonato de bário.

Após inserirmos o modelo estrutural no programa, iniciamos o refinamento a partir do ajustes dos parâmetros instrumentais, ou seja, o deslocamento da amostra com relação ao plano vertical, deslocamento do zero do goniômetro em relação ao plano horizontal, o background e o fator de escala, que estão relacionados com o posicionamento da amostra e também com as condições de preparação da mesma. Em seguida, partimos para o refina-

mento dos parâmetros estruturais, tais como, os parâmetros da rede, fator de assimetria N_a e os parâmetros referentes à função perfil (U , V , W). O valor W foi o primeiro a ser refinado, pois não tem dependência angular no cálculo da largura à meia altura. Este foi o procedimento escolhido, porque foi o que se mostrou mais adequado e com os melhores resultados (*Goodness-of-fit* e a avaliação gráfica). Os resultados do refinamento, como os valores dos índices de confiança, os parâmetros da rede e as porcentagens das fases existentes, são extraídos através de um arquivo de saída ("*out*"), gerado pelo próprio programa.

Na Figura 3.8 temos o gráfico de refinamento obtido para a amostra de 700°C , mostrando os padrões calculado e observado, juntamente com a diferença obtida entre os dois perfis. Para essa amostra, obtivemos uma porcentagem de 90,12% e 9,88% para as fases de BaTiO_3 e BaCO_3 , respectivamente. Os parâmetros de rede encontrados para fase 1 (BaTiO_3) são $a = b = c = 4,0129\text{\AA}$ e para fase 2 (BaCO_3) são $a = 5,2820\text{\AA}$, $b = 8,9596\text{\AA}$ e $c = 6,4368\text{\AA}$.

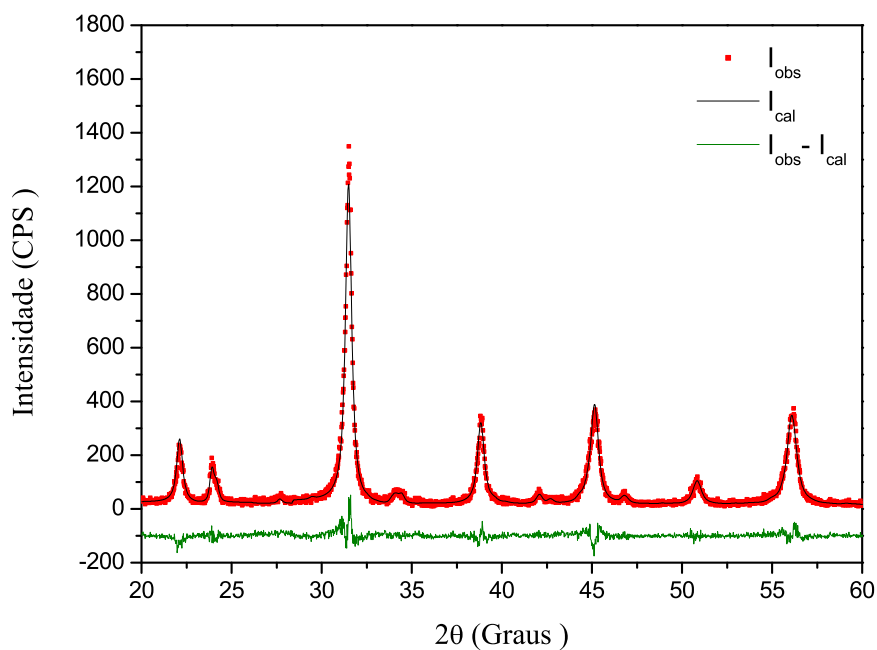


Figura 3.8: Padrão de refinamento estrutural de pós de $\text{BaTiO}_3 : \text{Er}^{+3}$ usando dados de difração de raios-x da amostra de 700°C .

Na Figura 3.9 temos o gráfico de refinamento obtido para a amostra de 850°C , mostrando os padrões calculado e observado, juntamente com a diferença obtida entre os dois perfis. Para essa amostra, obtivemos uma porcentagem de 95,94% e 4,06% para as fases de BaTiO_3 e BaCO_3 , respectivamente. Os parâmetros de rede encontrados para fase 1 (BaTiO_3) são $a = b = c = 4,0128\text{\AA}$ e para fase 2 (BaCO_3) são $a = 5,2835\text{\AA}$, $b = 9,0057\text{\AA}$ e $c = 6,4433\text{\AA}$.

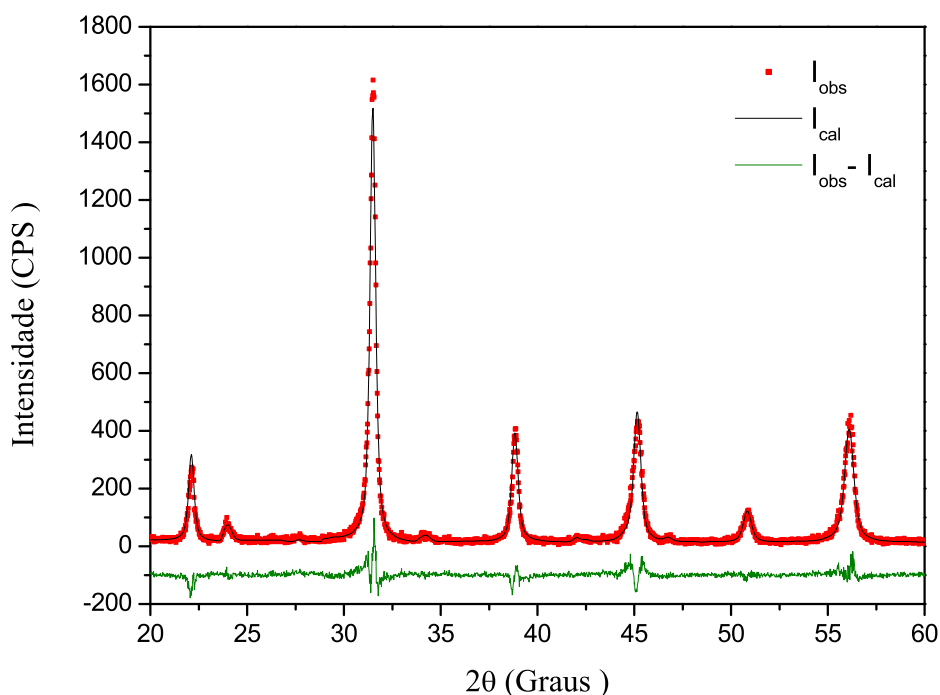


Figura 3.9: Padrão de refinamento estrutural de pós de $\text{BaTiO}_3 : \text{Er}^{+3}$ usando dados de difração de raios-x da amostra de 850°C .

Através desses resultados, podemos observar que a quantidade de carbonato de bário reduziu 41,09% com o aumento da temperatura de calcinação de 700 para 850°C , assim, comprovamos que a temperatura de calcinação leva a redução da concentração de carbonatos.

Na Tabela 3.8 temos os valores encontrados para os coeficientes de confiabilidade do refinamento R_{wp} , R_{exp} , R_p e S . Podemos observar que os valores do *Goodness-of-fit* estão entre 1,2 e 1,3, sendo este considerado bastante satisfatório [44]. Logo, podemos concluir

através das avaliações gráficas e dos valores do *Goodness-of-fit* que nossos resultados são satisfatórios.

Amostras	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_p(\%)$	S
$700^\circ C$	16,46	13,21	12,42	1,24
$850^\circ C$	18,26	13,60	13,79	1,32

Tabela 3.8: Coeficientes de confiabilidade do refinamento para as amostras estudadas.

3.3.3 Caracterização óptica

Nesta seção estudaremos o fenômeno de conversão ascendente de frequência em nanocristais de titanato de bário dopados com íons de terras raras, analisando como a presença de impurezas interfere na intensidade de luminescência desses materiais.

Experimento

O aparato experimental utilizado está mostrado esquematicamente na Figura 3.10. Utilizamos o segundo harmônico de um laser Nd:YAG, Verdi (V10), contínuo, para bombear o laser de Ti:Safira (Mira 900), operando no regime “*mode locked*”, sintonizado em $\lambda = 799,98 \text{ nm}$, emitindo pulsos de 200 fs a uma taxa de repetição de 76 MHz e com potência média de 260 mW . As amostras usadas consistiam de pó de nanocristais compactados manualmente usando uma lâmina de vidro, formando pastilhas de mesma espessura e presas a um suporte de vidro. Focalizávamos o feixe na amostra com uma incidência normal a superfície das pastilhas e, utilizando um *cold mirror*, filtramos espectralmente a luz do laser espalhada do sinal de fluorescência emitido. A fluorescência foi coletada por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro *Ocean Optics* USB 4000, que, por sua vez, era controlado por um computador.

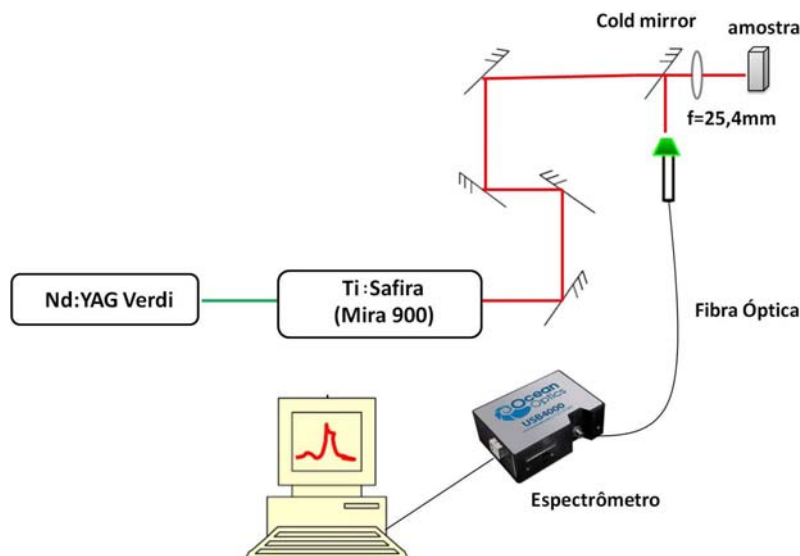


Figura 3.10: Aparato experimental para as medidas de fluorescência.

O mecanismo de CAF observado é descrito na Figura 3.11. Os íons de érbio são excitados através do mecanismo de absorção sequencial de dois fótons. Primeiramente, um fóton do laser de excitação é absorvido, promovendo a transição, de um íon, do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o estado excitado $^4I_{9/2}$. O íon então relaxa não radiativamente para o nível $^4I_{11/2}$ ou $^4I_{13/2}$. A partir destes, absorve um segundo fóton do laser incidente, sendo então excitado para o nível $^4F_{3/2}$ ou populacionando diretamente os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$. A população do nível $^4F_{3/2}$ pode também decair não radiativamente para os níveis fluorescentes $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$. O nível $^4F_{9/2}$ é populado via decaimento não radiativo a partir do nível $^4S_{3/2}$ [5]. Finalmente a fluorescência de CAF é obtida devido às transições dos níveis emissores $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ e $^4F_{9/2}$ para o estado fundamental.

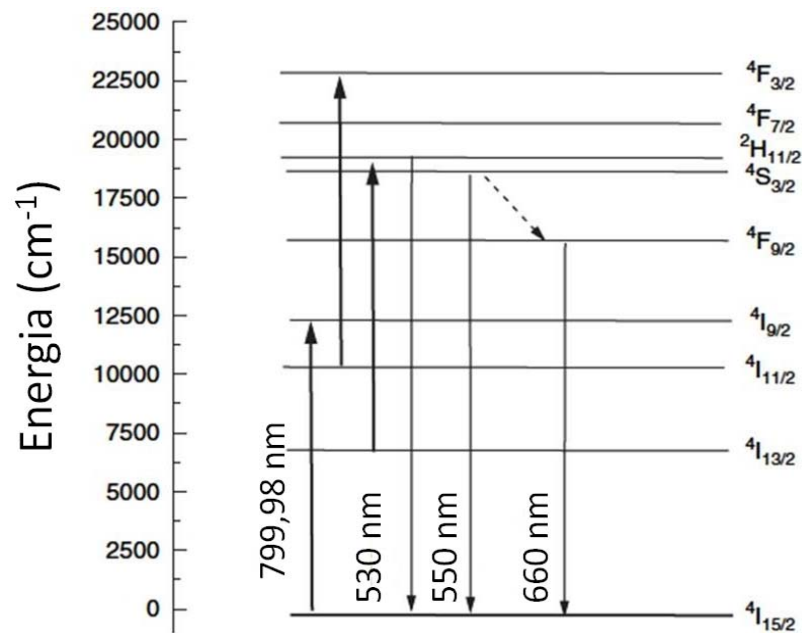


Figura 3.11: Esquema simplificado para os níveis de energia do Er^{3+} .

Na Figura 3.12 temos o espectro de emissão de CAF para as amostras estudadas. As bandas centradas em 530nm, 550 nm e 660 nm correspondem às transições dos íons de Er^{3+} (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), respectivamente. As amostras de 700 e 850°C apresentam a mesma concentração de érbio e o mesmo sistema cristalino (cúbico), o que difere as duas amostras são o seu tamanho e a proporção de impurezas.

Como já abordamos nas seções anteriores, o tamanho do cristal é um parâmetro que afeta a intensidade de luminescência dos nanofósforos, sendo que, quanto maior for o seu tamanho, maior será sua eficiência em emitir luz [12, 13, 26]. A diferença de tamanho encontrada entre a amostra de 700 e a 850°C é de 17%. Assim, comparando nossos resultados com o da literatura [12], observamos que a intensidade de luminescência de amostras puras de nanocristais de titanato de bário de 22, 9 e 26, 8 nm de diâmetro deveria ser 1,37 vezes maior para a amostra de maior tamanho. Entretanto, nossos resultados mostraram que a fluorescência emitida pela amostra calcinada a 850°C é na verdade cerca

de 2,63 vezes maior do que a emitida pela amostra de 700°C .

Logo, atribuímos tal diferença a presença de impurezas referentes ao BaCO_3 . Sua concentração apresentou uma redução de 41,09%, com o aumento da temperatura de calcinação de 700°C para 850°C . Como os carbonatos possuem uma energia de fônon (1500 cm^{-1} [53]) maior que o titanato de bário (500 cm^{-1} [1]), as taxas de emissão não radiativas dos íons de érbio presentes no BaCO_3 são mais elevadas do que as observadas para os íons de érbio em BaTiO_3 . Por este motivo a emissão de luz proveniente da amostra calcinada a 700°C é menor do que a fluorescência emitida pela amostra de 850°C .

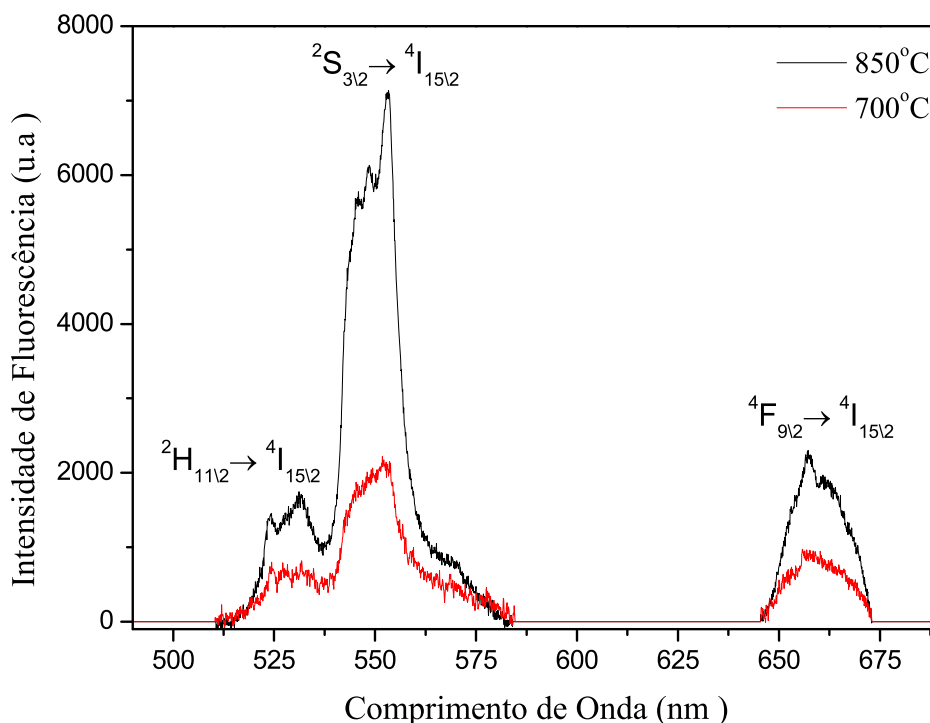


Figura 3.12: Espectro de fluorescência para as amostras de 700 e 850°C , para laser de excitação emitindo em $799,98\text{ nm}$ com 260 mW de potência.

3.4 Conclusão

Neste capítulo, mostramos os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterizações utilizadas. Observamos através do FTIR e da DRX, que as amostras de

titanato de bário apresentaram uma fase secundária referentes a impurezas de carbonato de bário e através do método Rietveld de refinamento, conseguimos quantificar as duas fases presentes. Também através dos valores da FWHM dos picos de difração, obtivemos o tamanho dos nanocristais. E por fim, através das medidas de fluorescência, observamos que a amostra de $850^{\circ}C$ apresentou uma maior eficiência de luminescência (de 2 a 3 vezes maior, dependendo da banda) do que a amostra de $700^{\circ}C$, esse fato, pode ser explicado pela redução da concentração de impurezas com o aumento da temperatura de calcinação.

4 Conclusão

Neste trabalho realizamos a caracterização estrutural e óptica de nanofósforos de titanato de bário dopados com érbio. As amostras sintetizadas pelo método químico sol-emulsão-gel foram calcinadas à temperaturas de 700 e 850°C, apresentando o mesmo sistema cristalino para os nanocristais de $BaTiO_3$ (cúbico). Os tamanhos dos nanocristais obtidos através da equação de Scherrer foram de aproximadamente 22,9 e 26,8 nm, para as amostras calcinadas em 700 e 850°C, respectivamente. Através destes resultados verificamos que o tamanho do cristal aumenta a medida que aumentamos a temperatura do tratamento térmico.

As análises de FTIR e de DRX mostraram que durante o processo de síntese, ocorreu a formação de uma fase secundária, relacionada as impurezas de carbonato de bário ($BaCO_3$), porém, com menor intensidade para a amostra de 850°C.

Através do refinamento, usando o método Rietveld, quantificamos as fases existentes nas amostras. Obtivemos que a amostra de 850°C, apresentou 41,09% a menos de $BaCO_3$ do que a amostra de 700°C. Estas observações comprovaram que a temperatura de tratamento térmico leva a uma redução significativa de carbonatos.

A presença de íons de érbio nos nanocristais de $BaTiO_3$, nos permitiram ver emissões verdes e vermelhas. As medidas de fluorescência foram menos intensas para a amostra de menor tamanho (700°C), entretanto, como a diferença de tamanho entre as duas amostras

estudadas é pequena comparada a diferença de impurezas, concluímos que o principal fator que contribui para essa menor intensidade é a maior quantidade de impureza nesta amostra.

Temos como perspectivas interessantes para continuidade deste trabalho estudar os efeitos dessas impurezas referentes à $BaCO_3$ sobre o tempo de vida de luminescência, desenvolver novos métodos que reduzam a presença de impurezas em nanocristais de menores tamanhos, investigar o uso de $BaTiO_3$ em aplicações biológicas, avaliando diversos fatores, como por exemplo, a toxicidade.

Referências

- [1] M. A. R. C. de Alencar. *Efeitos não lineares em líquidos orgânicos e meios nanoestruturados*. UFPE, tese de doutorado (2004).
- [2] S. Mornet, et al. *Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy*. J. Mater. Chem. **14**, 2161 – 2175 (2004).
- [3] S. Bellucci. *Carbon nanotubes: physics and applications*. Phys. stat. sol. (c) **2**, 34 – 47 (2005).
- [4] E. C. da Silva, et al. *Synthesis of colloids based on gold nanoparticles dispersed in castor oil*. J. Nanopart. Res. **10**, 201 – 208 (2008).
- [5] G. S. Maciel, et al. *Upconversion Emission of BaTiO₃: Er³⁺ Nanocrystals: Influence of Temperature and Surrounding Medium*. J. Nanosci. Nanotechnol. **10**, 2143 – 2148 (2010).
- [6] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. Araujo. *Er³⁺ doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor*. Appl. Phys. Lett. **84**, 4753 – 4755 (2004).
- [7] G. Chen, et al. *Ultrasmall Monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals with Enhanced Near-Infrared to Near-Infrared Upconversion Photoluminescence*. ACS Nano **4**, 3163 – 3168 (2010).

- [8] M. Nyk, et al. *High Contrast in Vitro and in Vivo Photoluminescence Bioimaging Using Near Infrared to Near Infrared Up-Conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Doped Fluoride Nanophosphors*. Nano Lett. **8**, 3834 – 3838 (2008).
- [9] A. P. Alivisatos, W. Gu, C. Larabell. *Quantum dots as cellular probes*. Ann. Rev. Biomed. Eng. **7**, 55 – 76 (2005).
- [10] M. A. R. C. Alencar, et al. *Red to Green Upconversion in Er³⁺-Doped BaTiO₃ Nanorodos*. J. Nanosci. Nanotechnol. **8**, 1 – 5 (2008).
- [11] A. G. Murillo, et al. *Structural and morphological characteristics of polycrystalline BaTiO₃: Er³⁺, Yb³⁺ ceramics synthesized by the sol-gel route: Influence of chelating agents*. J. Sol-Gel Sci. Technol. **53**, 121 – 133 (2010).
- [12] A. Patra, et al. *Fluorescence Upconversion Properties of Er³⁺ Doped TiO₂ and BaTiO₃ Nanocrystallites*. Chem. Mater. **15**, 3650 – 3655 (2003).
- [13] P. Ghosh, et al. *Upconversion emission of BaTiO₃: Er nanocrystals*. Bull. Mater. Sci. **31**, 461 – 465 (2008).
- [14] S. L. M. Brito. *Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nanopartículas de titanato de bário Produzidas pelo Método Pechini*. USP, tese de doutorado (2009).
- [15] F. Vetrone, et al. *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. ACS Nano **4**, 3254 – 3258 (2010).
- [16] G. S. Maciel, A. Patra. *Influence of nanoenvironment on luminescence lifetime of Er³⁺ activated ZrO₂ nanocrystals*. J. Opt. Soc. Am. B **21**, 681 – 684 (2004).
- [17] A. Patra. *Effect of crystal structure and concentration on luminescence in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals*. Chem. Phys. Lett. **387**, 35 – 39 (2004).

- [18] R. S. Meltzer, et al. *Dependence of fluorescence lifetime of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium*. Phys. Rev. B **60**, R14013 (1999).
- [19] W. Zhong. *Nanomaterials in fluorescence-based biosensing*. Anal. Bioanal. Chem. **394**, 47 – 59 (2009).
- [20] P. M. N. Paula. *Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a partir de diferentes Concentrações de Dopantes*. UFU, dissertação de mestrado (2006).
- [21] M. A. Gomes. *Propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de Y_2O_3 puros e dopados com Eu^{3+} e Nd^{3+}* . UFS, dissertação de mestrado (2010).
- [22] H. E. Toma, K. Araki. *O gigantesco e promissor mundo do muito pequeno*. Ciência Hoje **37**, 24 – 31 (2005).
- [23] *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*. Cambridge: Edited by N G Connelly and T Damhus (with R M Hartshorn and A T Hutton) (2005).
- [24] W. T. Carnall, H. Crosswhite. *Energy Levels Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3* . Argonne National Laboratory Report (1977).
- [25] M. Tsuda, et al. *Upconversion mechanism in Er^{3+} doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation*. J. Appl. Phys. **85**, 29 – 37 (1999).
- [26] J. Silver, et al. *The Effect of Particle Morphology and Crystallite Size on the Upconversion Luminescence Properties of Erbium and Ytterbium Co-doped Yttrium Oxide Phosphors*. J. Phys. Chem. B **105**, 948 – 953 (2001).
- [27] P. Ghosh, A. Patra. *Understanding the influence of nanoenvironment on luminescence of rare-earth ions*. J. Phys. **65**, 901 – 907 (2005).

- [28] O. A. G. Pérez. *Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em compostos com Estruturas Perovskitas*. UNICAMP, tese de doutorado (2000).
- [29] H. Reverón, et al. *Single-step synthesis of well-crystallized and pure barium titanate nanoparticles in supercritical fluids*. *Nanotechnology* **16**, 1137 – 1143 (2005).
- [30] D. Ganguli. *Sol-emulsion-gel synthesis of ceramic particles*. *Bull. Mater. Sci.* **22**, 221 – 226 (1999).
- [31] S. L. M. Brito, D. Gouvêa. *Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO₃ preparado pelo método dos precursores poliméricos*. *Cerâmica* **56**, 228 – 236 (2010).
- [32] M. del. C. B. López, et al. *Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification*. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1777 – 1786 (1999).
- [33] C. Hérard, et al. *Surface Decontamination Treatments of Undoped BaTiO₃ - Part I: Powder and Green Body Properties*. *J. Eur. Ceram. Soc.* **15**, 135 – 143 (1995).
- [34] C. Hérard, et al. *Surface Decontamination Treatments of Undoped BaTiO₃ - Part II: Influence on Sintering*. *J. Eur. Ceram. Soc.* **15**, 145 – 153 (1995).
- [35] S. W. Lu. *Carbonation of barium titanate powders studied by FT-IR Technique*. *Mater. Lett.* **43**, 102 – 105 (2000).
- [36] X. Wei, et al. *Synthesis of Highly Dispersed Barium Titanate Nanoparticles by a Novel Solvothermal Method*. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 315 – 318 (2008).
- [37] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company (1956).

- [38] E. Fancio. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de Raios-X*. Dissertação de Mestrado. IPEN, (1999).
- [39] R. S. Lima, et al. *Raios-X: fascinação, medo e ciência*. Quim. Nova. **32**, 263 – 270 (2009).
- [40] L. Bleicher, J. M. Sasaki. *Introdução à difração de raios-X em cristais*. Universidade Federal do Ceará (2000).
- [41] A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X- Ray Particle Size Determination*. Physical Review **56**, 978 – 982 (1939).
- [42] H. M. Rietveld, *Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystal **22**, 151 – 152 (1967).
- [43] R. A. Young, A. C. Larson, C. O. Paiva-Santos. *User's Guide Program DBWS-9807a for Rietveld analysis of X-ray and neutrons powder diffraction patterns* (2000).
- [44] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press (1995).
- [45] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Princípios de Análise Instrumental*. Trad. de Ignez Caracelli, et al. 5^aed. Bookman, Porto Alegre (2002).
- [46] R. M. Silverstein, F. X. Webster. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Trad. de Paula F. de Aguiar e Ricardo B. de Alencastro. 6^aed. Ed. LTC, Rio de Janeiro, (2000).
- [47] P. W. Atkins. *Físico-química*. LTC, **2**, 198 – 205 (2008).
- [48] B. H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons Ltd (2004).

-
- [49] G. F. J. Garlick. *Luminescent Materials*. Oxford University Press, London (1949).
- [50] A. Patra, et al. *Effect of crystal nature on upconversion luminescence in $Er^{3+}:\text{ZrO}_2$ nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **83**, 2 (2003).
- [51] X. Jin, et al. *Investigation on FTIR spectra of barium calcium titanate ceramics*. J Electroceram **22**, 285 – 290 (2009).
- [52] Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>>, acesso em Agosto de 2010.
- [53] J. A. Capobianco, F. Vetrone e J. C. Boyer. *Enhancement of Red Emission (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$* . J. Phys. Chem. B **106**, 1181 – 1187 (2002).