

**EFEITO DA CO-DOPAGEM COM Ce, Tb e Mn NAS PROPRIEDADES  
ÓTICAS DE FILMES DE ALUMINA**

**DANIELE FONTES HENRIQUE**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2014

# **EFEITO DA CO-DOPAGEM COM Ce, Tb e Mn NAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE ALUMINA**

**DANIELE FONTES HENRIQUE**

“Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
FEVEREIRO – 2014

# EFEITO DA CO-DOPAGEM COM Ce, Tb e Mn NAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE ALUMINA

**DANIELE FONTES HENRIQUE**

“Dissertação de mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovada em 19 de Fevereiro de 2014

Comissão examinadora:

---

Prof. Josemar de Souza (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –  
UNIVERSO/Campos

---

Prof<sup>a</sup>. Elaine Cristina Pereira (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) –  
Faculdade Redentor

---

Prof. Djalma Souza (D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF

---

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – UENF  
Orientador

“Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo;  
não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu  
Deus é contigo, por onde quer que andares.”

(Josué 1:9)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus e minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me sustentar e colocar pessoas muito especiais na minha vida e que durante esta jornada de estudos foram tão importantes. Muito obrigada Senhor, pelas oportunidades concedidas a mim. Eu sei em quem tenho crido.

A minha família em especial meus pais, Darivaldo e Cheila, pelo apoio, pelo incentivo aos estudos desde criança e por todo amor e cuidado. Minha irmã Darichele e meu cunhado Marcelo por todo carinho e apoio. Agradeço também minha sobrinha Alana que mesmo pequenina é muito carinhosa e tem a capacidade de trazer alegria.

Agradeço e muito ao meu noivo Renan pela paciência, pelo carinho, pelo ombro amigo, por estar sempre presente e por me fazer feliz.

Aos meus amigos e familiares quero agradecer pelas palavras de incentivo. Vocês são muito importantes para mim.

Aos colegas professores, diretores, coordenadores e alunos do IFF campus Quissamã, pois vocês compreenderam, me ajudaram e me apoiaram quando precisei.

Ao meu professor e orientador Herval pela oportunidade e paciência durante esse trabalho.

Aos colegas que fiz na UENF durante o curso, principalmente aos colegas de laboratório com os quais convivi e compartilhamos tantas histórias, dúvidas, apreensões, risadas e conhecimentos. Aprendi muito com vocês.

Ao LFBM/CBB/UENF por disponibilizar o espectrofluorímetro para as realizações das análises nas amostras, em especial a Laís aluna e bolsista do LFBM/CBB/UENF pela atenção e pela ajuda com o manuseio do equipamento.

Ao LAMAV/CCT/UENF por disponibilizar o difratograma de raios X e em especial a Zulmira pela grande ajuda ao realizar as análises no equipamento. Muito obrigada mesmo.

Ao LCQUI/CCT/UENF por disponibilizar o espectrofotômetro e ao técnico Marcelo pelas análises de absorção e transmitância.

Muito obrigada a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 – Aplicações de filmes de alumina dopados com terras raras	3
2.2 – Cério (Ce), térbio (Tb) e manganês (Mn)	4
2.3 – Alumina	8
2.4. – Luminescência	10
2.4.1 – Fotoluminescência	12
2.5 – Filmes de alumina dopados com terras raras	15
2.6 – Métodos de deposição de filmes	20
2.6.1 – Pulverização catódica	21
2.6.2 – Sol-gel	22
2.6.3 – Spray-pirólise	24
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	27
3.1 – Metodologia	27
3.1.1 – Preparação e limpeza dos substratos	28
3.1.2 – Preparação da solução precursora	28
3.1.3 – Deposição de filmes por spray-pirólise	28
3.2 – Caracterização dos filmes depositados	31
3.2.1 – Caracterização estrutural	31
3.2.2 – Caracterização morfológica	32
3.2.3 – Caracterização ótica	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	34

4.1 – Caracterização Estrutural	34
4.2 – Caracterização Morfológica	36
4.3 – Caracterização Ótica	47
4.3.1 – Absorção Ótica	47
4.3.2 – Medida da Transmitância Ótica	49
4.3.3 – Fotoluminescência	51
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	59
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXO I	67
ANEXO II	68



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Tabela Periódica.	4
Figura 2.2 - Abundância das Terras Raras na crosta terrestre (Monteiro, 2005).	5
Figura 2.3 – Sequência de decomposição dos hidróxidos de alumínio (Kirk e Othmer, 1978).	8
Figura 2.4 – Estrutura de célula hexagonal da $\alpha$ -alumina (Ferreira, 2001).	9
Figura 2.5 - Espectro eletromagnético	10
Figura 2.6 – (a) Mecanismo da absorção de fótons em que um elétron é excitado através do espaço entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é $\Delta E$ , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre bandas, $E_g$ . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas (Callister, 2012. Adaptado).	12
Figura 2.7 – Representação esquemática dos níveis de energia dos íons $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ (Cicillini, 2006).	14
Figura 2.8 – Difração de raios-X do filme de óxido de alumínio dopado triplamente por Ce, Tb e Mn (Martínez-Martínez <i>et al.</i> , 2010 - adaptado).	15
Figura 2.9 – Excitação (linha pontilhada) e emissão (linha contínua) dos espectros de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ . O espectro de excitação foi monitorado a 400 nm. O espectro de emissão foi registrado com 312 nm de excitação (Martínez-Martínez <i>et al.</i> , 2010 - adaptado).	16
Figura 2.10 – Espectros de emissão do filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopado com Ce, Tb e Mn (linha contínua) e filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado com Ce (linha tracejada) filmes excitados em 312 nm. Note-se que o espectro de emissão filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopado com Ce, Tb e Mn é multiplicado por 5 (Martínez-Martínez <i>et al.</i> , 2010 - adaptado).	16

Figura 2.11–Espectro de emissão do filme Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Ce - Dy - Mn excitado com 278nm (González <i>et al.</i> , 2012 - adaptado).	17
Figura 2.12 – Micrografia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado termicamente na mesma temperatura durante oito horas com aumentos de 1.000X (Viana, 2005).	18
Figura 2.13 – Razão da quantidade relativa de cério pela quantidade relativa de cloro de amostras de filmes de alumina dopados com 1, 5 e 10% at. de cério depositados a 350, 450 e 500 °C. (Viana, 2005).	19
Figura 2.14 – Sistema de deposição da pulverização catódica (Bunshah, 1982 - adaptado).	21
Figura 2.15 - Intensidade da fotoluminescência em função da energia do fóton $h\nu$ , para amostras de filme de alumina dopado com ZnO após tratamento térmico sob argônio em várias temperaturas para tempos de 300s, em uma escala logarítmica. Os espectros de PL foram coletados sob incidência normal com uma energia de excitação de 3,8 eV (325nm) (Letailleur <i>et al.</i> , 2011- adaptado).	22
Figura 2.16 - Processo de obtenção de filmes por Dip Coating (Nassar e Ciuffi, 2003).	23
Figura 2.17 – Processo de obtenção de filmes por Spin Coating (Nassar e Ciuffi, 2003).	23
Figura 2.18 – Esquema do método de deposição spray-pirólise (Beckel <i>et al.</i> , 2006).	24
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de alumina dopados com Cério, Térbio e Manganês depositados por spray-pirólise.	27

Figura 3.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.	29
Figura 3.3 – Representação da reflexão e transmissão da luz através do filme (Faria Filho, 2012 - adaptado).	33
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X de um filme de óxido de alumínio intrínseco depositado em 300°C.	34
Figura 4.2 – Difratoogramas de raios X dos filmes de óxido de alumínio codopados com Ce, Tb e Mn depositados em (a) 300°C e (b) 400°C.	35
Figura 4.3- Micrografias de filmes de alumina intrínseco depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Fluxo de solução 0,5 ml/min e tempo de deposição 3 minutos. Aumento de 430X.	37
Figura 4.4- Micrografias de filmes de alumina intrínsecos depositados em (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C sob um fluxo de 1ml/min durante 5 min. (d) imagem em 3D da amostra depositada a 400°C, (e) imagem em 3D da amostra depositada a 450°C e (f) imagem em 3D da amostra depositada a 500°C. Aumento de 430X.	38
Figura 4.5- Microscopia de filme de alumina intrínseco depositado em 450°C sob um fluxo de 0,5ml/min. Aumento de 430X.	39
Figura 4.6- Micrografias de filme de alumina intrínseco depositado em 450°C sob um fluxo de 0,5ml/min. (a) tempo de deposição de 5 minutos. (b) tempo de deposição de 3 minutos. Aumento de 1075X.	40
Figura 4.7- Micrografias de filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopados com 5% at. de cério depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. (a.1), (b.1), (c.1) e (d.1) aumento de 216X. (a.2), (b.2), (c.2) e (d.2) aumento de 430X. (a.3), (b.3), (c.3) e (d.3) aumento de 1075X.	41

Figura 4.8- Micrografias de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados com 5% at. de cério e 1% at. de manganês. Temperatura de deposição: (a)300°C, (b)350°C, (c)400°C e (d)450°C. Aumento de 1075X.	42
Figura 4.9- Micrografia de filme de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopado com 5% at. de cério e 1% at. de manganês, depositado em 300°C. Aumento de 10682X.	43
Figura 4.10- Micrografias da secção transversal de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados com 5% at. de cério e 1% at. de manganês. Temperatura de deposição: (a) 300°C e (b) 450°C.	43
Figura 4.11- Micrografias de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados em (a) 300°C, (b)350°C, (c) 400°C e (d)450°C. Aumento de 430X.	44
Figura 4.12- Micrografias de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês em 3D, depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Aumento de 430X.	45
Figura 4.13 - Micrografias de filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados em: (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d)450°C. Aumento de 10682X	46
Figura 4.14 - Curva da variação da absorção em função do comprimento de onda para filme de alumina intrínseco depositado a 300°C.	48
Figura 4.15-Curva da variação da absorção em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	49
Figura 4.16-Curva da medida de transmitância de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C.	50

Figura 4.17- Curva da variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	50
Figura 4.18 – Espectros de emissão fotoluminescente para filmes de alumina intrínsecos depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	51
Figura 4.19 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 5% at. de cério depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	52
Figura 4.20 – Amostra do filme de alumina dopado com cério 5% at. depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz na cor azul.	53
Figura 4.21 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 1% at. de térbio depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	54
Figura 4.22 – Amostra do filme de alumina dopado com térbio em 1% at. depositado na temperatura de 300 °C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz na cor azul-esverdeado.	54
Figura 4.23 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	55
Figura 4.24 – Amostra do filme de alumina dopado com manganês em 1% at. no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz com uma cor avermelhada.	56
Figura 4.25 – Espectros de emissão de filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.	57

Figura 4.26 – Amostra do filme de alumina co-dopado 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz branca. 58

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Configuração Eletrônica dos Lantanídeos	6
Tabela 2.2 - Vários tipos de luminescência	11
Tabela 2.3 – Principais parâmetros de deposição por spray-pirólise	25
Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição de filmes de alumina dopados com Ce, Tb e Mn	30
Tabela 4.1 - Tamanho de cristalitos para os filmes de alumina calculados pela equação de Scherrer	36
Tabela 4.2 – Espessuras dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> co-dopados com Ce 5% a.t, Tb 1% a.t e Mn 1% a.t.	47

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

## **EFEITO DA CO-DOPAGEM COM Ce, Tb e Mn NAS PROPRIEDADES ÓTICAS DE FILMES DE ALUMINA**

**DANIELE FONTES HENRIQUE**

19 DE FEVEREIRO DE 2014.

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

Neste trabalho foram investigados os efeitos da co-dopagem com cério, térbio e manganês principalmente nas propriedades óticas de filmes de alumina, analisando a intensidade da fotoluminescência para filmes depositados a partir de diferentes parâmetros. Para a deposição foi adotada a técnica de spray-pirólise e o substrato utilizado foi o vidro comum. Foram investigadas as propriedades morfológicas, estruturais e óticas dos filmes produzidos. As amostras foram preparadas nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C. O fluxo da solução precursora foi variado até encontrar o valor que melhor se adaptou ao sistema, onde foi adotado o fluxo de 0,5 ml/min. O tempo de deposição utilizado foi de 3 minutos, visto que aumentando o tempo de deposição aumentava a densidade de trincas. As amostras apresentaram uma morfologia com muitas trincas e uma superfície rugosa. A caracterização por difração de raios X revelou que todas as amostras apresentaram uma estrutura com picos compatíveis com a gibsite. Através do espectrofluorímetro foram realizadas as análises da fotoluminescência dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com: 5% at. de cério os quais emitiram luz nos comprimentos de ondas correspondentes à cor violeta-azul; 1% at. de térbio os quais emitiram luz nos comprimentos de ondas correspondentes à cor azul-esverdeado e 1% at. de manganês os quais emitiram luz nos comprimentos de ondas correspondentes a uma cor avermelhada. Através da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nos filmes de alumina foi possível obter a emissão de luz branca. A técnica de deposição por spray-pirólise mostrou-se eficiente na obtenção de filmes fotoluminescentes, confirmando a capacidade para aplicações em sistemas de iluminação, como por exemplo, em w-LEDs.



Abstract of the dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

**EFFECT OF CO-DOPING WITH Ce, Tb and Mn IN OPTICAL PROPERTIES OF ALUMINA FILMS**

**DANIELE FONTES HENRIQUE**

February 19<sup>th</sup>, 2014.

**Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior**

In this work were investigated the effects of co-doping with cerium, terbium and manganese, mainly in the optical properties of alumina films, by analyzing the intensity of photoluminescence for the deposited films from different parameters. For the deposition it has been adopted the spray pyrolysis technique and the substrate used was common glass. Morphological structural and optical properties of the produced films were investigated. The films were deposited at temperatures of 300, 350, 400 and 450°C. The precursor solution flow was varied until it finds the value that best adapted the system, in which was adopted flow rate of 0.5 ml/min. The deposition time was 3 minutes, since that increasing the time of deposition increased the density of cracks. The samples showed morphology with many cracks and a rough surface. The characterization by x-ray diffraction showed that all samples have a structure with peaks compatible with gibbsite. Through the spectrofluorophotometer were carried out the photoluminescence analyses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films doped with: 5 at.% cerium which emitted light in the wavelengths corresponding to violet-blue color; 1 at.% terbium which emitted light in the wavelengths corresponding to blue-green color and 1 at.% manganese which emitted light in the wavelengths corresponding to a reddish color. Through co-doping with Ce, Tb and Mn in the alumina films was possible to obtain the emission of white light. The spray pyrolysis deposition method has been efficient such as w-LEDs to obtain photoluminescence films confirming the ability for applications in lighting systems, such as w-LEDs.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos surgem em nosso meio com uma velocidade cada vez mais surpreendente. A tecnologia de filmes contribui para estes avanços. Intensas pesquisas são realizadas nesta área com o intuito de obter melhores resultados e aplicações diversas como “displays” planos, iluminação, etc.

Existem diferentes técnicas de deposição de filmes como, por exemplo, a pulverização catódica (sputtering), sol-gel e spray-pirólise (Chopra *et al.*, 1983). Das técnicas citadas é reportado na literatura que a de spray-pirólise apresenta alta eficiência, baixo custo e simplicidade (Dhonge *et al.*, 2011). Em função destas características a técnica foi adotada no presente trabalho.

O filme de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) também chamado de alumina, é a rede hospedeira que incorpora íons de cério (Ce), térbio (Tb) e manganês (Mn). Estes são os ativadores que produzem emissões luminescentes em determinados comprimentos de ondas que correspondem a uma cor quando excitados por uma fonte de energia, ultravioleta ou raios X, esse efeito é chamado de fotoluminescência.

A alumina apresenta características interessantes como: resistência a temperaturas elevadas, elevada rigidez e alta estabilidade química (Martínez-Martínez *et al.*, 2011), (Zhu *et al.*, 2012). Por isso, é considerado um bom material hospedeiro. O Ce é um dos íons terras raras que possui emissão na faixa do azul. Todavia, para ser observada sua luminescência este íon deve apresentar-se na forma trivalente e, portanto, tanto o material precursor quanto às condições de produção e de processamento dos filmes devem ser criteriosamente avaliadas. O Tb é uma das terras raras que pode apresentar fotoluminescência na faixa do azul e do verde simultaneamente. O Mn é um metal em transição que apresenta fotoluminescência na cor vermelha (Martínez-Martínez *et al.*, 2010) e (González *et al.*, 2012).

O objetivo principal desta dissertação é investigar a influência das condições de deposição e co-dopagem de filmes de alumina contendo elementos terras-raras depositados por spray-pirólise sobre suas propriedades óticas, estruturais e morfológicas. Tendo como objetivo mais específico investigar as propriedades óticas, particularmente a fotoluminescência com controle da faixa do comprimento de onda e intensidade de emissão.

A principal justificativa da dissertação é a busca por uma análise mais criteriosa sobre os efeitos da co-dopagem com Ce, Tb e Mn em filmes de alumina, visto que são materiais que vem despertando grande interesse devido suas aplicações em diversos ramos, principalmente na de “displays” planos e iluminação.

A dissertação apresenta no capítulo 2 as principais características da alumina e dos elementos terras-raras. Também apresenta algumas características dos filmes de alumina intrínsecos e/ou dopados com terras-raras produzidos por diferentes pesquisadores; além da apresentação de algumas técnicas de deposição de filmes, entre elas a técnica por spray-pirólise. No capítulo 3 será apresentada a metodologia utilizada para a produção e caracterização dos filmes. No capítulo 4, serão expostos os resultados e discussões das caracterizações estrutural, morfológica e ótica realizadas nas amostras. No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões do trabalho.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Aplicações para filmes de alumina dopados com terras-raras

Grandes avanços tecnológicos em pouco tempo invadem nossas vidas cotidianamente. Fazendo uma análise na área de televisores grandes mudanças visuais (de construção) ocorreram. Os antigos tubos de raios catódicos (CRT) perderam espaço para os televisores de tecnologia de “displays” planos (FPD - *Flat Panel Displays*). Inicialmente os “displays” de cristal líquido (LCD – *Liquid Cristal Display*) fizeram grande sucesso devido a sua espessura reduzida, menor peso, menor energia requerida para operação e melhor qualidade da imagem. Atualmente os *displays* de LED (*Light-emitting Diodes* – diodos emissores de luz) são os mais requisitados, pois em todos os aspectos citados sobre os *displays* LCD foram melhorados e otimizados nos *displays* de LED. Mas outra tecnologia mais sofisticada já existe nesse ramo: o OLED - diodos orgânicos emissores de luz - (PUC-RIO, 2013).

Um ponto importante na construção dos “displays” planos, independentemente do tipo de tecnologia utilizada, é a escolha dos materiais luminescentes. Esses materiais são responsáveis pela emissão de fótons, por isso são também chamados de fósforos. Alguns elementos químicos são luminescentes entre eles se destacam as terras-raras. Estes elementos possuem uma configuração eletrônica favorável à emissão ótica que compreende da faixa do ultravioleta ao infravermelho quando excitados por feixes de elétrons, luz ultravioleta ou raios X.

Outro ramo que tem despertado interesse e tem sido objeto de intensas pesquisas é a tecnologia da iluminação. Alguns trabalhos tais como os de Martínez-Martínez *et al.* (2010), Martínez-Martínez *et al.* (2011), Zhu *et al.* (2012), González *et al.* (2012) e Sun *et al.* (2013) mostram estudos realizados quanto a incorporação dos íons terras-raras em materiais hospedeiros como o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com o intuito de obter a geração de luz branca com a finalidade de utilizá-la para iluminação.

O uso de diodos emissores de luz branca (w-LEDs) vem se apresentando como boa alternativa de fonte de iluminação devida suas características como vida longa, baixo consumo de energia, alta eficiência luminosa, além de maior preservação do meio ambiente, visto que lâmpadas fluorescentes convencionais

utilizam mercúrio que são prejudiciais ao meio ambiente. Esses são alguns motivos que tem levado esse sistema a substituir as fontes de luz convencionais (incandescente e fluorescente).

A alumina é considerada um bom material hospedeiro de ativadores emissores de luminescência, como os íons de terras-raras.

## 2.2 – Cério (Ce), térbio (Tb) e manganês (Mn)

Alguns elementos chamados de terras-raras (TR) despertam grande interesse de estudiosos da ciência e, principalmente, de profissionais na área industrial eletroeletrônica, pois esses elementos têm contribuído com os avanços da tecnologia, sendo utilizados em diversas aplicações.

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, recomenda o uso do termo “terras-raras” para os seguintes elementos químicos: Escândio (Sc, Z = 21), Ítrio (Y, Z = 39), Lantânio (La, Z = 57) e os lantanídeos que compreendem do Cério (Ce, Z = 58) ao Lutécio (Lu, Z = 71) (Abrão, 1994). A figura 2.1 apresenta a tabela periódica com a classificação de cada elemento químico.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	1A	2A		3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B		3A	4A	5A	6A	7A	8A	
1	1 H Hidrogênio																	2 He Hélio	
2	3 Li Lítio	4 Be Berílio																10 Ne Neônio	
3	11 Na Sódio	12 Mg Magnésio																18 Ar Argônio	
4	19 K Potássio	20 Ca Cálcio	21 Sc Escândio	22 Ti Titânio	23 V Vanádio	24 Cr Cromo	25 Mn Manganês	26 Fe Ferro	27 Co Cobalto	28 Ni Níquel	29 Cu Cobre	30 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germânio	33 As Arsênio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Criptônio	
5	37 Rb Rubídio	38 Sr Estrôncio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Níbio	42 Mo Molibdênio	43 Tc Técnetio	44 Ru Rútenio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio	
6	55 Cs Césio	56 Ba Bário	57-71 Lantanídeos	72 Hf Háfio	73 Ta Tântalo	74 W Tungstênio	75 Re Rênio	76 Os Osmio	77 Ir Íridio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Tálio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio	
7	87 Fr Frâncio	88 Ra Rádio	89-103 Actínios	104 Rf Rutherfordio	105 Db Dubnio	106 Sg Seabórgio	107 Bh Bóhrio	108 Hs Hássio	109 Mt Meitnério	110 Ds Darmstádio	111 Rg Roentgênio	112 Cn Copernício	113 Uut Ununtrio	114 Uuq Ununquá	115 Uup Ununpêntio	116 Uuh Ununhéxio	117 Uus Ununséptio	118 Uuo Ununoctio	
	Nº Atômico																		
	Simbolo																		
	Nome																		
				57 La Lantânio	58 Ce Cério	59 Pr Praseodímio	60 Nd Neodímio	61 Pm Promécio	62 Sm Samarítio	63 Eu Európio	64 Gd Gadolínio	65 Tb Térbio	66 Dy Disprósio	67 Ho Hólmio	68 Er Erbólio	69 Tm Tulúlio	70 Yb Ítrbio	71 Lu Lutécio	
				89 Ac Actínio	90 Th Tório	91 Pa Protactínio	92 U Urânio	93 Np Neptúmio	94 Pu Plutônio	95 Am Americó	96 Cm Cúrio	97 Bk Berquélio	98 Cf Califórnia	99 Es Einsteinólio	100 Fm Férmio	101 Md Mendelévio	102 No Nóbélio	103 Lr Laurêncio	

Figura 2.1 – Tabela Periódica (<http://www.tabelaperiodicacompleta.com> acesso em 18 de fevereiro de 2013)

Apesar do nome, as terras-raras são encontradas em abundância na litosfera. Elas se apresentam na natureza misturadas com outros minerais. Mesmo assim são mais abundantes, por exemplo, que o Cádmio (Cd) e o Mercúrio (Hg) sendo que

estes também não são considerados raros na natureza. O mineral que mais apresenta lantanídeos são as monazitas. No Brasil, há grandes reservas desses minerais, mas que ainda são poucos explorados. A região Norte do Estado do Rio de Janeiro possui uma reserva de areia monazítica localizada no município de São Francisco do Itabapoana no distrito de Buena, onde está fixada a INB (Indústrias Nucleares do Brasil) que é encarregada da prospecção e pesquisa, lavra, industrialização e comercialização, dos minerais pesados conhecidos popularmente como “areias monazíticas” (INB, acesso em 2013). Atualmente, o país que domina a exploração e produção das terras raras é a China (Revista Vértice, 2012).

De acordo com Abrão (1994) as terra-raras com número atômico(Z) par são mais abundantes que aquelas com Z ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada aos números pares de prótons. O efeito par-ímpar obscurece o efeito do tamanho iônico no enriquecimento químico desses elementos. O Cério é o lantanídeo mais abundante como mostra a figura 2.2.

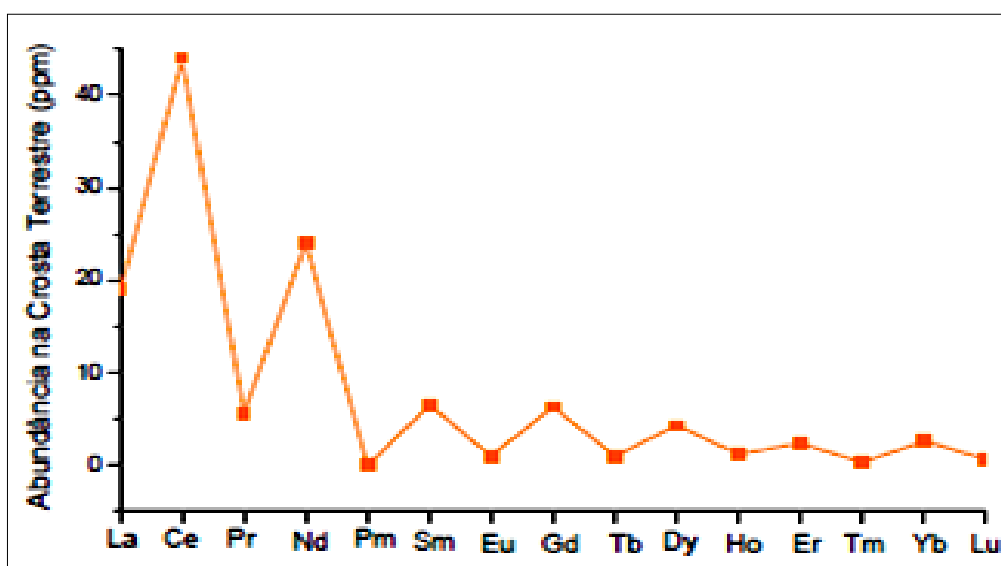


Figura 2.2 - Abundância das Terras Raras na crosta terrestre (Monteiro, 2005).

Com exceção do Escândio (Sc) e o Ítrio (Y) os lantanídeos tem uma composição eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe) ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ). Isso justifica as propriedades químicas e físicas dos lantanídeos serem bem semelhantes. Todos lantanídeos apresentam  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do Lantânio).

Tabela 2.1 – Configuração Eletrônica dos Lantanídeos (PUC-RIO, 2013 - adaptado).

Número Atômico (Z)	Elemento Químico	Configuração Eletrônica
57	Lantânio (La)	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
58	Cério (Ce)	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
59	Praseodímio (Pr)	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
60	Neodímio (Nd)	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
61	Promécio (Pm)	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
62	Samário (Sm)	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
63	Európio (Eu)	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
64	Gadolínio (Gd)	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
65	Térbio (Tb)	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
66	Disprósio (Dy)	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
67	Hôlmio (Ho)	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
68	Érbio (Er)	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
69	Túlio (Tm)	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
70	Ytérbio (Yb)	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
71	Lutécio (Lu)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

Alguns íons TR podem apresentar estados de oxidação divalente, como o Eu e Yb, ou tetravalentes, por exemplo, Ce que é o único estável na fase aquosa e Tb que é instável em solução, podendo ser obtido no estado sólido e na forma de fluoreto ou óxido. Porém, a forma trivalente é a mais comum que pode ocorrer em todas as terras raras, sendo este estado o mais estável termodinamicamente. Na forma trivalente, os lantanídeos apresentam a seguinte configuração quando os elétrons saem das camadas mais externas 5d e 6s: [Xe] 4f<sup>n-1</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>0</sup> (Calero, 2000).

Observa-se que os elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  são localizados mais externamente aos elétrons  $4f^{n-1}$ . Esta configuração propicia uma blindagem a camada 4f, pois é onde os elétrons opticamente ativos dos íons TR se localizam (PUC-RIO, 2013).

Os elementos terras-raras apresentam um fenômeno denominado “contração lantanídica”. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita, devido às formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado à carga nuclear efetiva aumenta, causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira  $4f^n$  (Abrão, 1994).

As terras-raras apresentam cor quando há uma transição de elétrons na sua órbita 4f. Desta forma, os lantanídeos são materiais que apresentam o fenômeno da luminescência devido as transições f-f. Todavia, para ser observada sua luminescência este íon deve apresentar-se na forma trivalente e, portanto, tanto o material precursor quanto às condições de produção e de processamento dos filmes devem ser criteriosamente avaliadas.

Neste projeto, íons terras-raras serão incorporados numa rede hospedeira (óxido de alumínio  $Al_2O_3$ ) com o intuito de ativar a propriedade da luminescência. Desta forma, os íons terras-raras são caracterizados como dopantes.

Outro elemento químico que será um dos dopantes utilizado neste trabalho é o manganês (Mn). O manganês é o elemento químico pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, no grupo metais de transição, com número atômico 25. É o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o Brasil o segundo país com a maior reserva mundial de jazidas de manganês. O manganês é encontrado na forma de compostos com outros elementos, como óxidos, carbonatos e silicatos (Rocha e Afonso, 2012).

O manganês pode apresentar alguns estados de oxidação do  $-3$  ao  $+7$ . Porém o mais estável no estado sólido e em soluções ácidas é o íon  $Mn^{2+}$ . De acordo com o estado de oxidação o manganês apresenta algumas cores. Ele possui configuração  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ , e quando são retirados elétrons do orbital 4s a configuração final do íon é  $d^5$ , orbital preenchido pela metade, de grande estabilidade.

A aplicação do manganês é diversificada. Ele é utilizado na fabricação de ligas metálicas, na fabricação de pilhas, utilizado como pigmento na indústria cerâmica e também como material luminescente (Rocha e Afonso, 2012).



## 2.3 – Alumina

A alumina, como é comumente chamada, é um composto químico formado por alumínio e oxigênio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , chamado de Óxido de Alumínio. A bauxita é o minério mais utilizado industrialmente na produção de alumina.

A bauxita é rica em hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Com o beneficiamento da bauxita obtem-se uma alumina com pureza nominal de 99,5%. Existem alguns compostos que também se denominam hidróxido de alumínio, um exemplo é a gibsita que é um material precursor da alumina. Esse material precursor é aquecido e com o aumento da temperatura o hidróxido vai perdendo moléculas de água. Com essas perdas começa acontecer algumas transformações nesse hidróxido passando por algumas fases de transição – *kappa* ( $\kappa$ ), *gamma* ( $\gamma$ ), *chi* ( $\chi$ ), *rho* ( $\rho$ ), *delta* ( $\delta$ ), *theta* ( $\theta$ ) e *eta* ( $\eta$ ) – até obter a fase alfa alumina, que é a forma termodinamicamente estável (Ferreira, 2001).

Na figura 2.3 são apresentadas às variações dos precursores da alumina que são modificados de acordo com o aumento da temperatura, esse fenômeno é chamado de decomposição térmica. Nota-se que a partir de 1100 °C, onde ocorre à calcinação final dos hidróxidos, todas as situações apresentam  $\alpha$ -alumina.

No entanto, como será mostrada no capítulo de resultados e discussões, a temperatura elevada reduz de forma prejudicial a luminescência. Por isso, foram adotadas temperaturas mais baixas chegando a trabalhar no máximo com 450°C.

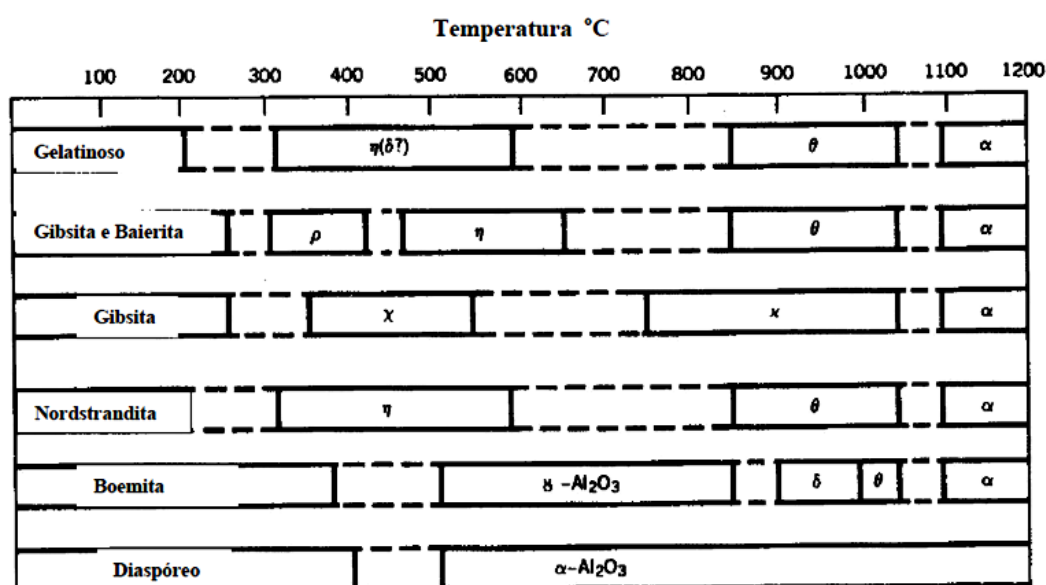


Figura 2.3 – Sequência de decomposição dos hidróxidos de alumínio (Kirk e Othmer, 1978).

A alumina na fase  $\alpha$ -alumina possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento. Na figura 2.4 as camadas A e B são as camadas do oxigênio (raio iônico de 1,35 Å), a camada C são as camadas do Alumínio (raio iônico de 0,54 Å). Observa-se que o alumínio como tem raio iônico menor que o oxigênio se acomoda entre os interstícios octaédricos formados pelas camadas A e B, desta forma os íons de alumínio preenchem dois terços dos interstícios octaedrais formados pelo oxigênio. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio.

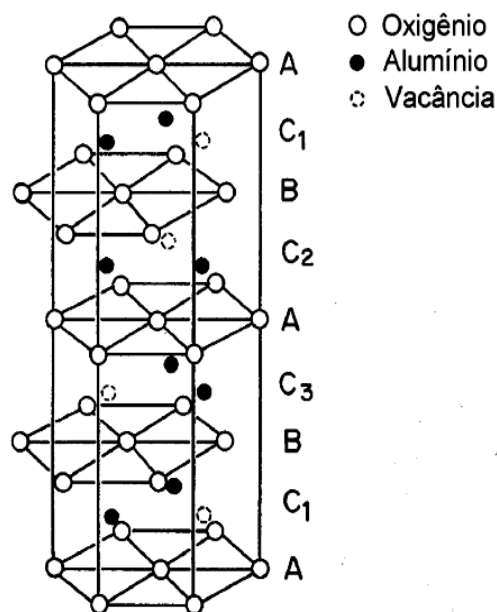


Figura 2.4 – Estrutura de célula hexagonal da  $\alpha$ -alumina (Ferreira, 2001).

O óxido de alumínio é um dos materiais cerâmicos mais utilizados na engenharia (Martínez-Martínez *et al.*, 2011). Possivelmente, isto se deve ao fato da alumina apresentar algumas características relatadas por alguns pesquisadores, como: elevada rigidez, dureza, resistência ao desgaste, excelentes propriedades dielétricas, resistência ao ataque ácido e alcalino forte, resistência a temperaturas elevadas, tem uma boa condutividade térmica e alta estabilidade química (Kuo *et al.*, 2001), (Martínez-Martínez *et al.*, 2010), (Martínez-Martínez *et al.*, 2011) e (Zhu *et al.*, 2012).

A alumina tem despertado grande interesse para aplicações na área da eletrônica, pois apresenta excelente qualidade. Essa qualidade provém da sua característica de boa rede hospedeira para incorporar íons de terras raras, tais como

$Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , bem como íons  $Mn^{2+}$ . Essa característica é aproveitada para construção de monitores de tela plana, devido à emissão de luz em diferentes comprimentos de onda (Martínez-Martínez *et al.*, 2010).

## 2.4. – Luminescência

Luminescência é definida como a capacidade de alguns materiais absorverem energia e reemitir radiação de luz visível. Essa radiação emitida pelo material se dá na faixa do espectro eletromagnético chamado região do visível, porém também pode ocorrer uma emissão na faixa do infravermelho e na faixa do ultravioleta. Na figura 2.5 pode-se ver como se organizam as faixas comentadas.

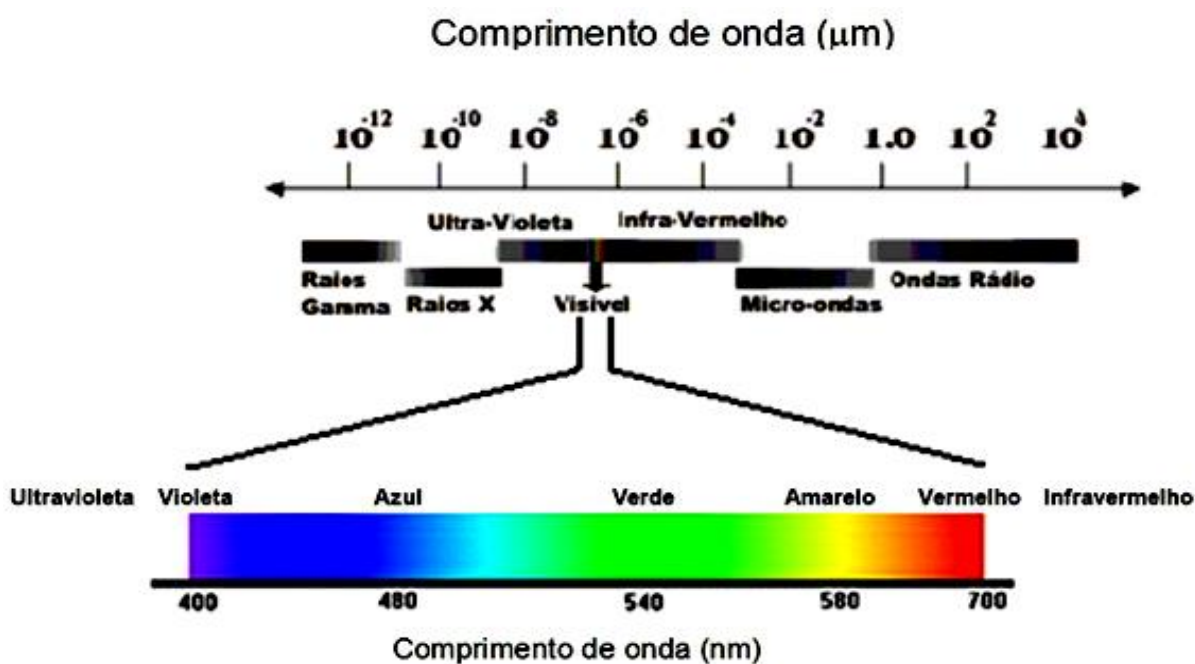


Figura 2.5 - Espectro eletromagnético

([http://vbcordigital.blogspot.com.br/2011\\_01\\_01\\_archive.html](http://vbcordigital.blogspot.com.br/2011_01_01_archive.html) acesso em 23 de fevereiro de 2013).

Há alguns tipos de luminescência, e sua classificação é dada conforme os materiais são excitados. A tabela 2.2 mostra alguns tipos de luminescência.

Tabela 2.2 - Vários tipos de luminescência (Rainho, 2002 - adaptado).

Designação	Descrição
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente de animais e plantas vivos.
Catodoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por elétrons.
Quimiluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reação química.
Eletroluminescência	Luz proveniente da aplicação de uma diferença de potencial.
Fotoluminescência	Emissão de luz resultante da excitação de fótons.
Galvanoluminescência	Luz proveniente de certas soluções quando percorridas por uma corrente elétrica.
Triboluminescência	Emissão de luz resultante da ação mecânica de esfregar ou pulverizar sólidos.

Fótons emitidos em um determinado comprimento de onda são gerados quando há transições eletrônicas no material. Quando os átomos são excitados os elétrons passam a estados de maior energia, ou seja, eles saem da banda de valência e migram para a banda de condução (figura 2.6-a). Mas os átomos tendem a retornar ao estado fundamental (banda de valência) e nesse momento liberam toda energia absorvida emitindo fótons (figura 2.6-b).

Quando o elétron, após a excitação, passa para a relaxação voltando para a banda de valência e emite luz, esse processo é chamado de emissão radiativa. Porém, há caso em que os elétrons ao retornarem para a banda de valência não emitem luz, mas emitem calor, esse processo é chamado de emissão não radiativa.

A luminescência também é classificada de acordo com o tempo de reação entre os eventos de absorção e emissão da luz. Desta forma, quando o tempo de reemissão é bem menor que um segundo ocorre o fenômeno da fluorescência, e quando o tempo de reemissão leva longos tempos o fenômeno é chamado de fosforescência (Callister, 2012).

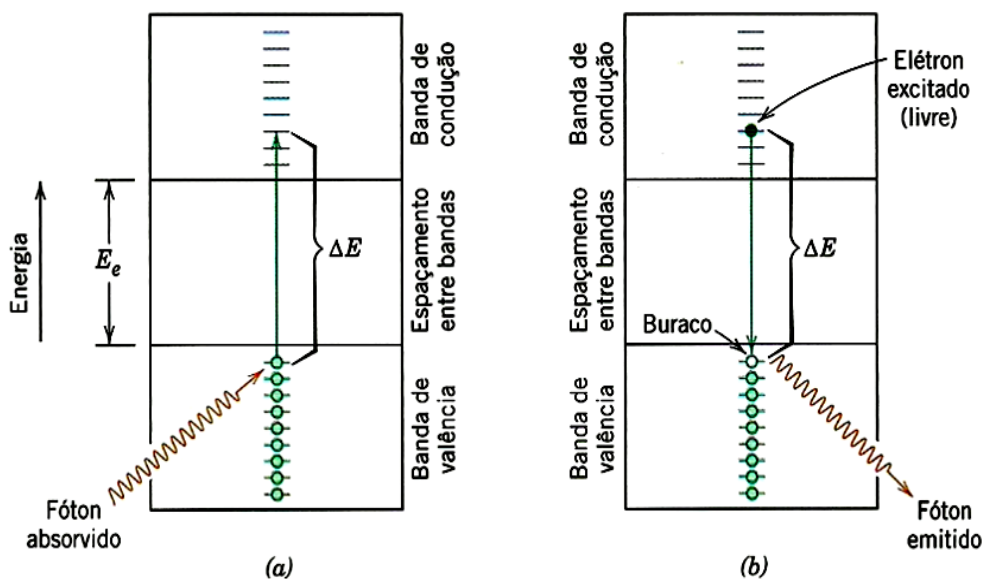


Figura 2.6 – (a) Mecanismo da absorção de fótons em que um elétron é excitado através do espaço entre bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é  $\Delta E$ , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre bandas,  $E_e$ . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas (Callister, 2012. Adaptado).

### 2.4.1 – Fotoluminescência

Quando um material recebe a incidência de fótons de um determinado comprimento de onda após absorção emite luz, fica caracterizada a fotoluminescência. Os elementos químicos que vem sendo utilizados na dopagem da alumina são: Cério, Térbio e Manganês.

Como já foi visto no item 2.2 o Ce e o Tb pertencem a família dos lantanídeos e apresentam a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$  e  $[\text{Xe}]4f^96s^2$ , respectivamente.

Para melhor entendimento em relação às transições eletrônicas em orbitais incompletos de terras-raras utiliza-se a notação adotada em espectroscopia, chamada notação de Russell-Saunders (Viana, 2005).

Essa notação compreende a interação spin-órbita dos elétrons, que acopla o momento angular de spin total (S) com o momento angular orbital total (L). O acoplamento é chamado de L-S.

Um momento angular de spin total S é constituído pelos momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos. Assim como, um momento

angular orbital total  $L$  é constituído pelos momentos angulares individuais. Por convenção os valores de  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$  são representados respectivamente por  $S, P, D, F, \dots$

Com a soma do momento angular orbital total e o momento angular spin total encontra-se o momento angular total do átomo  $J = L + S$ . A notação para os estados correlatos é:

$$^{2S+1}L_J \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Onde:

$2S + 1$  é a multiplicidade do termo,

$L$  é o momento angular orbital total e

$J$  é o momento angular total.

De acordo com primeira regra de Hund, o estado com valores máximos de  $S$  ( $S_{\text{máx}}$ ) e  $L$  ( $L_{\text{máx}}$ ) corresponde a menor energia. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo será fornecido por  $J = J_{\text{máx}} = L_{\text{máx}} + S_{\text{máx}}$ , caso contrário  $J = J_{\text{min}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$ , de acordo com a segunda regra de Hund (Calero, 2000).

A seguir seguem os cálculos de níveis de energia do  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{+2}$ .

$\text{Ce}^{+3}$  : Configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^1 5d^0 6s^0$ . De acordo com a primeira regra de Hund, temos:  $S_{\text{máx}} = 1/2$  e  $L_{\text{máx}} = 3$ . Na camada  $4f$  há apenas um elétron. Quando a subcamada tem menos que a metade de sua capacidade utiliza a fórmula de  $J = J_{\text{min}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$ , logo  $J = 5/2$ . O nível fundamental de energia será representado por  $^2F_{5/2}$  seguido por mais um multipletto  $^2F_{7/2}$ .

➤  $\text{Tb}^{+3}$  : Configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^8 5d^0 6s^0$ . Desta forma,  $S_{\text{máx}} = 3$  e  $L_{\text{máx}} = 3$ . Na camada  $4f$  há 8 elétrons, ou seja, mais que a metade da sua capacidade. Assim  $J = J_{\text{máx}} = L_{\text{máx}} + S_{\text{máx}}$  é igual a 6. Como os estados são 7 vezes degenerados, a notação do nível fundamental será  $^7F_6$  e os multipletos serão:  $^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2, ^7F_1, ^7F_0$ .

➤  $\text{Mn}^{+2}$  : Configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ . Sendo assim,  $S_{\text{máx}} = 5/2$  e  $L_{\text{máx}} = 0$ . Logo,  $J = L_{\text{máx}} + S_{\text{máx}} = 5/2$ . O estado fundamental será  $^6S_{5/2}$ .

A figura 2.7 mostra os níveis de energia de alguns íons entre eles o  $\text{Ce}^{+3}$  e  $\text{Tb}^{+3}$ .

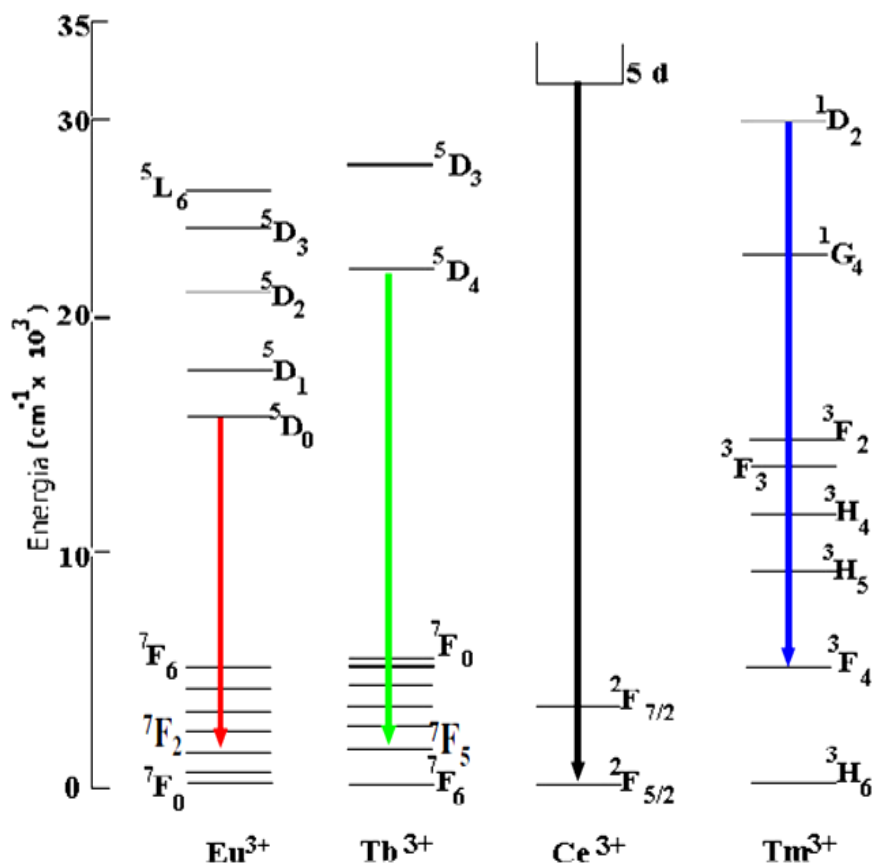


Figura 2.7 – Representação esquemática dos níveis de energia dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  (Cicillini, 2006).

Os níveis são estabelecidos pelo número de onda indicado na escala  $\text{cm}^{-1}$  ou por valores de comprimento de onda. A conversão de valores de número de onda para comprimento de onda ou vice-versa é realizada por meio da equação:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\omega} \quad \text{Eq.(2.2)}$$

Onde:

$E$  = energia em elétron-volts (eV),

$h$  = constante de Plank,

$\nu$  = frequência da radiação,

$c$  = velocidade da luz no vácuo,

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação e

$\bar{\omega}$  = número de onda.

## 2.5 - Filmes de alumina dopados com terras-raras

A alumina é um material bastante empregado em diversas aplicações. Ela possui algumas características que já foram comentadas no item 2.3. Neste trabalho um dos pontos de grande relevância é que a alumina é um bom hospedeiro para incorporar íons de terras raras, neste caso o Cério e o Térbio, de mesmo modo para íons de metais em transição, tal como o Manganês.

Martínez-Martínez *et al.* (2010) relataram o comportamento do filme de alumina co-dopado com íons de  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  depositados a  $300^\circ\text{C}$  durante 6 minutos utilizando a técnica spray-pirólise ultrassônico sobre um substrato de vidro. Os filmes produzidos foram analisados pelo DRX e exibiram uma banda muito larga sem indicação de cristalinidade, uma característica de materiais amorfos como observa-se na figura 2.8. A amostra obteve um filme de aproximadamente  $5\mu\text{m}$  de espessura e apresentou-se rugoso e com boa aderência ao substrato de vidro.

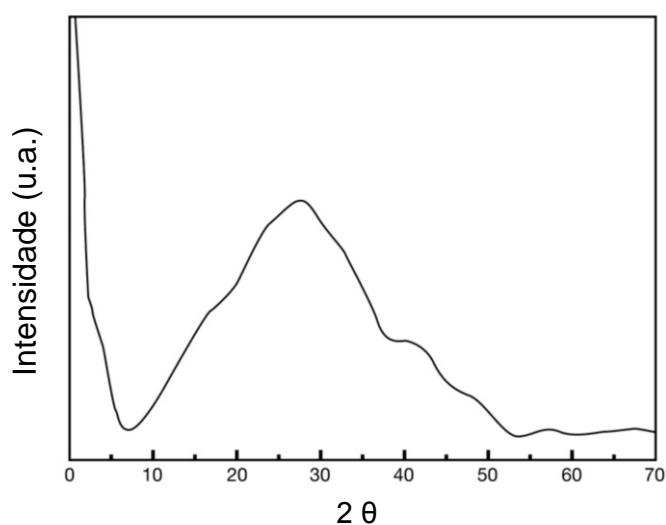


Figura 2.8 – Difração de raios-X do filme de óxido de alumínio dopado triplamente por Ce, Tb e Mn (Martínez-Martínez *et al.*, 2010 - adaptado).

A figura 2.9 mostra intensidade da luminescência em relação ao comprimento de onda do filme de óxido de alumínio dopado com Cério ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ ). No comprimento de onda de excitação de 312 nm foi registrado o espectro de emissão. Esse espectro é formado por uma banda larga, atingindo um máximo a 380 nm. Este pico é atribuído as transições  $5d \rightarrow 4f$  do íon  $\text{Ce}^{+3}$ . O espectro de excitação do Cério<sup>+3</sup> corresponde à emissão controlada a 400 nm.



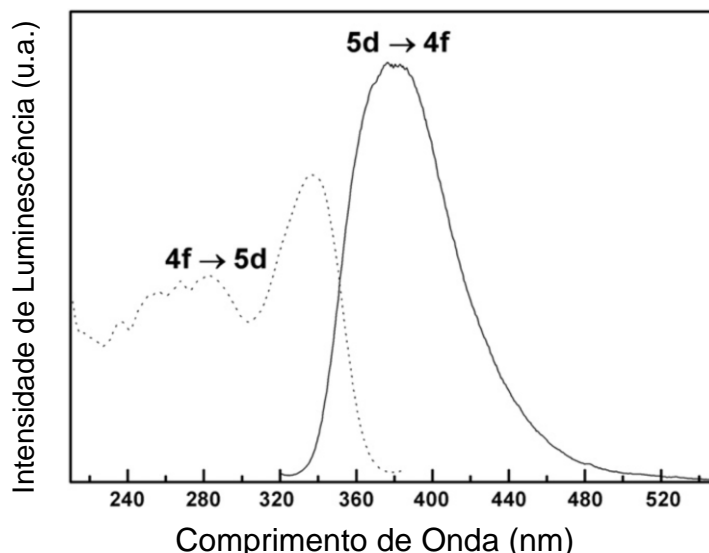


Figura 2.9 – Excitação (linha pontilhada) e emissão (linha contínua) dos espectros de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ . O espectro de excitação foi monitorado a 400 nm. O espectro de emissão foi registado com 312 nm de excitação (Martínez-Martínez *et al.*, 2010 - adaptado).

O espectro da figura 2.10 mostra uma banda larga no ultravioleta-azul associado à emissão  $5d \rightarrow 4f$  do cério, quatro estreitas bandas verde-vermelho devido a emissão do térbio  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_{6,5,4,3}$  e uma banda larga devido a emissão do manganês  ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ . A combinação dessas emissões resultou na luz cor branca.

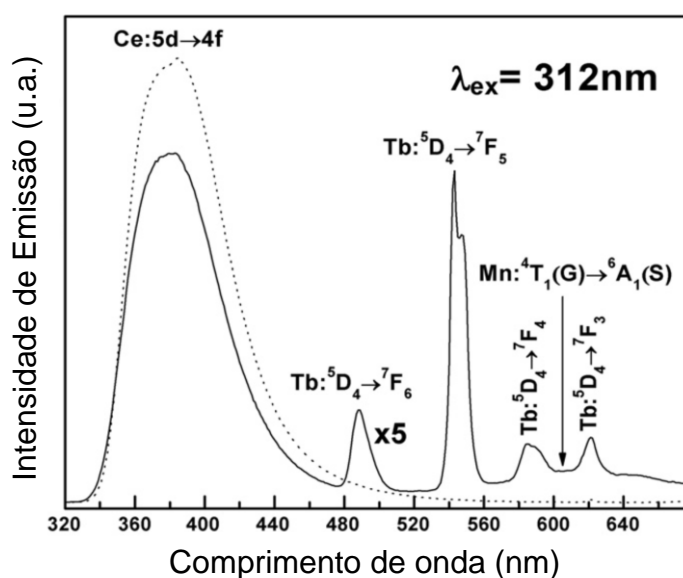


Figura 2.10 – Espectros de emissão do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com Ce, Tb e Mn (linha contínua) e filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Ce (linha tracejada) filmes excitados em 312 nm. Note-se que o espectro de emissão filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopada com Ce, Tb e Mn é multiplicado por 5 (Martínez-Martínez *et al.*, 2010 - adaptado).

Os autores relatam ainda que a intensidade de emissão do cério é reduzida quando colocado junto com o térbio e o manganês. Este fato evidencia que a transferência de energia a partir de íons  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  ocorre por meio de um processo não-radiativo.

No artigo González *et al.* (2012), filmes de óxido de alumínio dopados com  $\text{CeCl}_3$  e co-dopados com  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$  e  $\text{MnCl}_2$  ( $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{DyCl}_3 \cdot 5\text{MnCl}_2$ ), simbolizado por AOCDM, foram depositados por spray-pirólise ultrassônico sobre um substrato de vidro em uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , formando um filme com cerca de  $5\mu\text{m}$  de espessura. A figura 2.11 mostra o espectro de emissão do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ce - Dy - Mn.

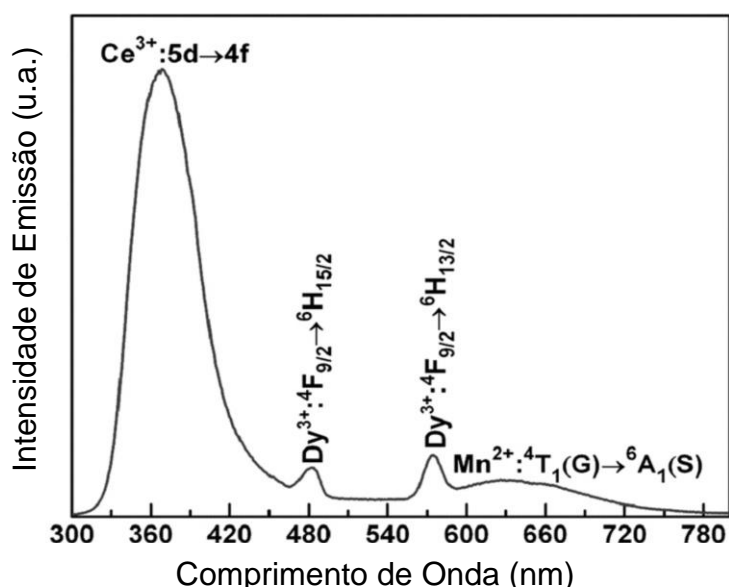


Figura 2.11–Espectro de emissão do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Ce - Dy - Mn excitado com 278nm (González *et al.*, 2012 - adaptado).

A emissão da energia não radiativa é observada após excitação no ultravioleta (UV) a 278 nm. A banda mais larga na emissão do espectro é referente à transição  $5d \rightarrow 4f$  do Cério que corresponde a região UV-azul. As transições eletrônicas dos íons  $\text{Dy}^{+3}$  provocaram o pico em 481 nm, que se associa a faixa do azul-verde e outro pico em 575 nm corresponde à região verde-amarelo. A emissão dos íons de  $\text{Mn}^{+2}$  e obteve uma faixa que atingiu um pico em 720 nm referente à cor vermelha. O resultado de todas estas emissões ao mesmo tempo é a emissão de luz branca (González *et al.*, 2012).

Viana (2005) realizou a análise morfológica de filmes de óxido de alumínio dopados com cério depositados por spray-pirólise sobre lâminas de vidro comum, tendo na solução precursora cloreto de alumínio e cério. De forma geral, os filmes apresentaram muitas trincas em toda superfície. Todavia, temperaturas de deposição maiores que 350 °C modificaram a morfologia tornando um pouco mais uniforme devido ao aumento da decomposição térmica da solução.

Mesmo após tratamento térmico na temperatura de 300°C as trincas não foram eliminadas (figura 2.12), visto que devem estar relacionadas ao descasamento térmico entre o filme e substrato. Porém, houve uma melhora em relação à rugosidade do filme. A espessura dos filmes analisados apresentaram valores entre 3 e 5 µm.

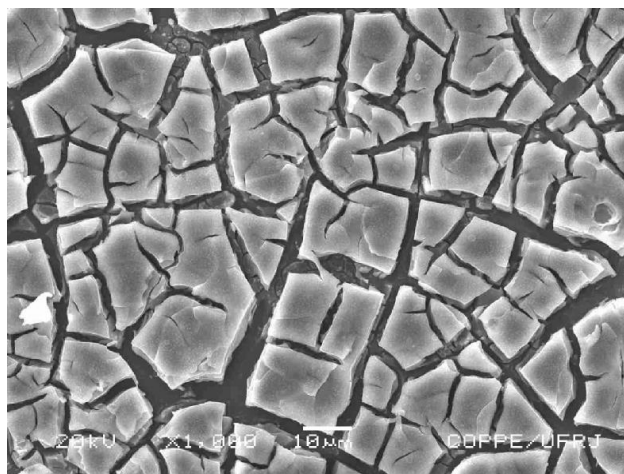


Figura 2.12 – Micrografia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado termicamente na mesma temperatura durante oito horas com aumentos de 1.000X (Viana, 2005).

Em relação à análise composicional a figura 2.13 mostra a relação entre a composição [Ce]/[Al] depositados em diferentes temperaturas 350, 450 e 500 °C e concentrações de dopagem 1, 5 e 10 % at.. Para a dopagem com concentração de 1% at. observou-se uma relação quase constante. Na segunda concentração observou-se o aumento da relação [Ce]/[Al] com a temperatura até um ponto que satura e na terceira concentração observou-se uma dependência linear.

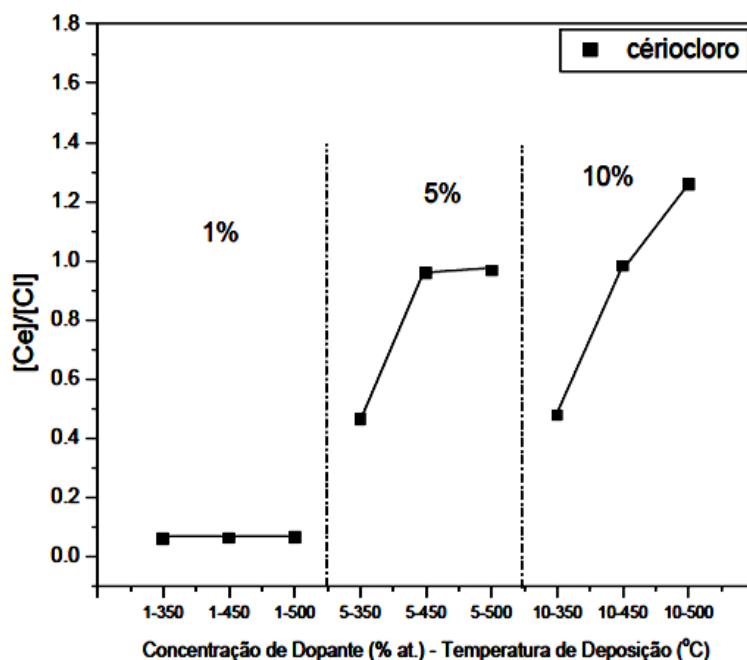


Figura 2.13 – Razão da quantidade relativa de cério pela quantidade relativa de cloro de amostras de filmes de alumina dopados com 1, 5 e 10% at. de cério depositados a 350, 450 e 500 °C. (Viana, 2005).

Os espectros de difração de raios X não revelaram uma estrutura cristalina definida das amostras como-depositadas e após tratamento térmico a 300 °C durante oito horas, ou seja, são amorfas. Os filmes quando excitados a 300 nm apresentaram luminescência na região do violeta-azul (360 – 420 nm). A intensidade de luminescência dos filmes como-depositados aumenta de acordo com a concentração de cério. Filmes de alumina dopados com 1, 5 e 10% at. de cério foram depositados nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500 °C. Nas temperaturas maiores que 350 °C a intensidade da luminescência foi menor que nas amostras depositadas a 300 °C. Em todas as amostras observou-se que a intensidade da luminescência diminui após tratamento térmico. Isso ocorre porque com o aumento da temperatura de deposição e/ou o tratamento térmico a 300 °C provocam a saída do cloro, a alteração da valência do Ce e a formação do  $CeO_2$  (Viana, 2005).

Segundo trabalho de Viana (2005) foram preparadas amostras contendo 0, 1, 3, 5 e 10% at. de térbio depositadas a 300 °C utilizando lâminas de vidro como substrato. Inicialmente as amostras foram avaliadas na condição de como-depositadas. O comprimento de onda de emissão fixado em 542 nm apresentou uma larga faixa de absorção de 300 a 500 nm, tendo um pico centrado em cerca de

470 nm. Com o aumento da concentração de dopante na solução precursora em até 5% at. aumenta também a intensidade do pico em 470 nm, porém a intensidade diminui quando a concentração de dopante passa para 10% at.. Com o comprimento de excitação fixado em 300nm foram observados dois picos de emissão centrados em 488 e 542 nm. As amostras passaram por tratamento térmico a 300 °C durante oito horas sob atmosfera ambiente. Houve um aumento na intensidade dos picos centrados em 488 e 542 nm em todos os filmes dopados em todas as concentrações comparados as amostras como-depositadas. Após tratamento térmico a intensidade de luminescência aumenta devido à diminuição da quantidade de cloro e aumento da quantidade de íons térbio. Se a luminescência a 488 e 542 nm é associada a transições radioativas entre níveis atômicos do térbio, a dependência da intensidade de luminescência com o tratamento térmico pode então ser explicada, segundo Viana (2005).

## **2.6 – Métodos de deposição de filmes**

As propriedades dos materiais que são depositados na forma de filmes dependem do método de deposição. Os métodos de deposição são classificados em três grupos:

– Deposição Física em Fase Vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*): consiste na deposição física onde espécies são arrancadas fisicamente de uma fonte, a partir da fase de vapor, formando assim o filme.

– Deposição Química em Fase Vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*): consiste na deposição de filmes formados pela reação química da solução precursora de um material desejado que é transportado por um gás reativo até a superfície do substrato aquecido.

– Deposição Sol Gel: consiste na deposição a partir de precursores líquidos que no meio do processo se transforma em gel.

A seguir serão abordados os métodos: pulverização catódica, sol-gel e spray-pirólise.

### 2.6.1 – Pulverização catódica

A pulverização catódica também chamada de sputtering é um método de deposição física em fase vapor (PVD), ver figura 2.14. Este método utiliza o mecanismo de ejetar o material de uma superfície, chamado de alvo, pelo bombardeamento de íons com transferência de momentos. Os íons que bombardeiam o alvo são geralmente de Argônio (o gás bombeado para o interior da câmara) em baixa pressão, na faixa de 1 a 100 mTorr. Os íons positivos são produzidos por meio de uma descarga luminescente e bombardeiam o alvo (que apresenta um potencial negativo). Desta forma, os átomos são lançados, na forma de vapor, e depositados sobre o substrato.

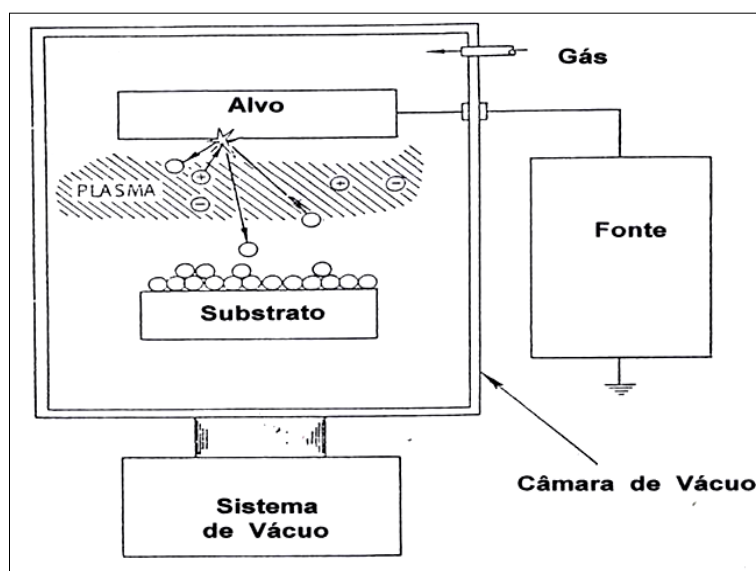


Figura 2.14 – Sistema de deposição da pulverização catódica (Bunshah, 1982 - adaptado).

A pulverização catódica (sputtering) se caracteriza por oferecer uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande, ter controle preciso da espessura do filme, ter controle da cobertura de degrau e estrutura de grão e por fazer deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos. Mas o equipamento utilizado nesse tipo de deposição apresenta um custo elevado e, além disso, é necessário ter cuidado, pois alguns materiais se degradam por causa do bombardeamento de alta

energia Tatsch (2013). Este método de deposição tem grande preferência em inúmeros ramos da indústria devido à alta relação versatilidade/custo.

O trabalho realizado por Letailleur *et al.*(2011) mostra a caracterização do filme de alumina dopado com óxido de zinco (ZnO) depositado sobre o quartzo utilizando RF Magnetron Sputtering, que é uma variação da técnica de pulverização catódica. Numa experiência de tratamento térmico rápido de 300s em temperaturas maiores que 800 °C observou-se um aumento da fase cristalina e no tamanho de grão, com isso houve um aumento na intensidade da fotoluminescência (PL) como mostra a figura 2.15.

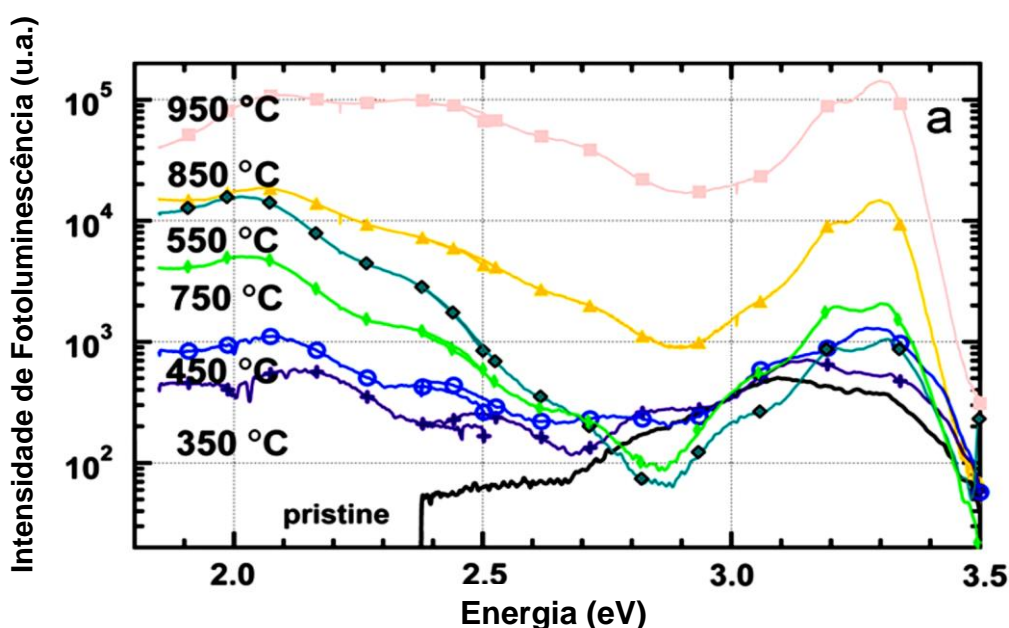


Figura 2.15 - Intensidade da fotoluminescência em função da energia do fóton  $h\nu$ , para amostras de filme de alumina dopado com ZnO após tratamento térmico sob argônio em várias temperaturas para tempos de 300s, em uma escala logarítmica. Os espectros de PL foram coletados sob incidência normal com uma energia de excitação de 3,8 eV (325nm) (Letailleur *et al.*, 2011- adaptado).

### 2.6.2 – Sol-gel

Nesse sistema é utilizada uma solução líquida que apresenta uma viscosidade de um sol. Existem dois tipos de deposição sol-gel: Dip Coating (molhamento) e Spin Coating (rotação).

No caso da deposição sol-gel dip coating: O substrato é imerso na solução precursora (sol) e em seguida é realizado o processo da emersão do mesmo. No

momento que o substrato é retirado do recipiente vai sendo realizada a secagem de forma natural, onde ocorrem algumas reações químicas (hidrólise), formando sobre o substrato um gel úmido. Para melhorar a aderência do gel sobre o substrato passa-se pela etapa de sinterização a uma temperatura entre 100 a 400 °C, ver figura 2.16.

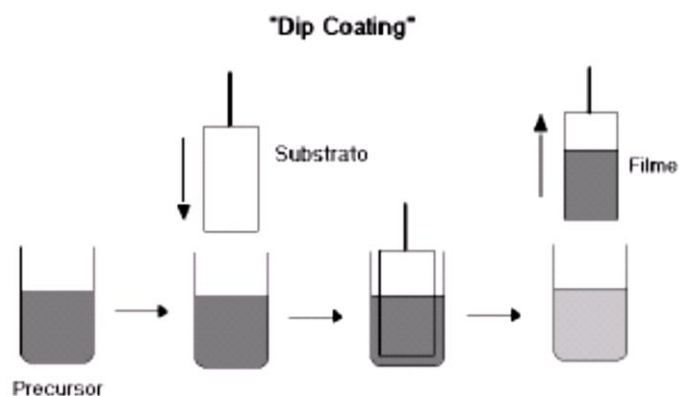


Figura 2.16 - Processo de obtenção de filmes por Dip Coating (Nassar e Ciuffi, 2003).

Na deposição sol-gel spin coating: A solução precursora em forma de sol é depositada sobre o substrato e é espalhada sobre toda superfície através do movimento de rotação. O excesso da solução é retirado pela força centrífuga. A última etapa desse processo é a evaporação do líquido formando o gel que, aliás, é realizada desde início do processo devido ao movimento de rotação, ver figura 2.17.

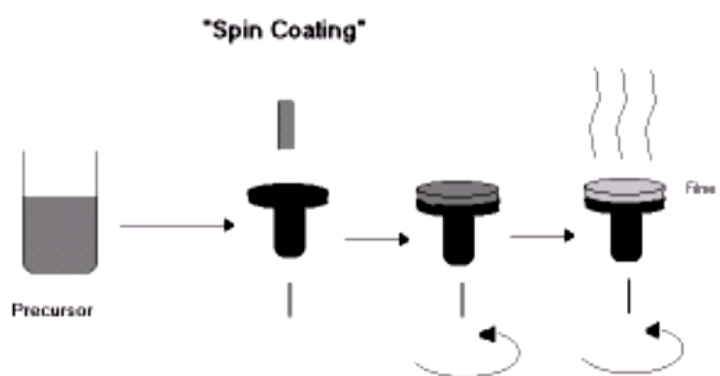


Figura 2.17 – Processo de obtenção de filmes por Spin Coating (Nassar e Ciuffi, 2003).

Alguns autores relatam algumas características desse método de deposição como: alta homogeneidade, baixa temperatura de processamento, baixo custo,



capacidade para depositar filmes em grande área em diferentes substratos e forte aderência do gel ao substrato (Özer *et al.*, 1999), (Melo, 2001) e (Qi *et al.*, 2011).

### 2.6.3 – Spray– Pirólise

O spray–pirólise é uma técnica variante do método de deposição química em fase vapor (CVD). Esse consiste em um bico atomizador por onde é lançada a solução precursora aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc), que contém os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, sobre o substrato previamente aquecido por uma resistência elétrica que é colocada embaixo do suporte do substrato. O sistema ainda é composto por um gás pressurizado (por exemplo, o ar) que tem a função de ajudar na atomização da solução sobre a superfície do substrato.

Assim que a solução chega ao substrato ocorre a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (Ohring, 1991). A figura 2.18 mostra o esquema de deposição por spray-pirólise.

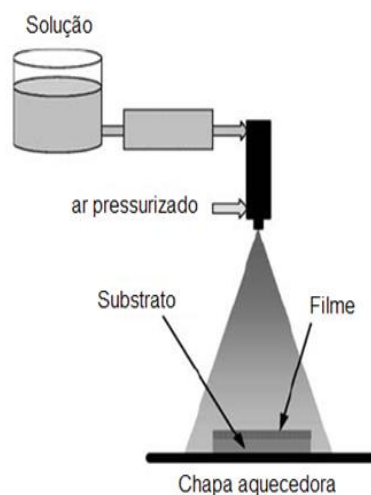


Figura 2.18 – Esquema do método de deposição spray-pirólise (Beckel *et al.*, 2006)

A figura 2.18 apresentou uma estrutura típica do método spray-pirólise pressurizado, mas existem outros sistemas de spray-pirólise. O que os determinam são os atomizadores que apresentam uma construção diferente para a formação das gotículas. Há por exemplo, o spray-pirólise ultrassônico na qual o atomizador produz

comprimentos de ondas curtos através de uma frequência de ultrassom; e o spray-pirólise eletrostático onde a solução é exposta a um alto campo elétrico por meio de eletrodos introduzidos no atomizador (Falcade, 2010).

Muitos autores são unânimes em relatar que o método de deposição por spray-pirólise é muito simples, de baixo custo, apresenta elevada taxa de deposição, possui uma boa flexibilidade e viabilidade industrial, sendo considerado um método de alta eficiência (Viana, 2005) e (Dhonge *et al.*, 2011).

A tabela 2.3 mostra os principais parâmetros do método de deposição de filmes por spray-pirólise.

Tabela 2.3 – Principais parâmetros de deposição por spray-pirólise

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>
Temperatura do Substrato - $T_s$	°C
Concentração da solução precursora - C	M
Fluxo da solução - $\phi_s$	mL/min
Pressão do gás de arraste - $P_g$	Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição - t	min
Distância entre o bico atomizador e o substrato - d	cm

Os parâmetros mostrados na tabela 2.3 influenciam no processo de deposição. Para obter um filme de qualidade esses parâmetros devem ser ajustados. Como é um processo de vaporização a temperatura do substrato exerce grande influência. As gotículas da solução que saem do spray em direção à superfície do substrato devem passar pelo processo da evaporação de modo que somente o precursor, sem o solvente, alcance a superfície do substrato na fase gasosa, ocorrendo a reação química sobre o substrato formando desta forma o filme. Porém o processo nem sempre acontece dessa maneira, pois as gotículas saem do bico atomizador com tamanhos diferentes, conseqüentemente algumas gotas evaporam antes e outras depois de chegarem sobre a superfície. Isso implica de forma negativa na qualidade do filme, pois possibilitará a formação de trincas, superfície rugosa e baixa aderência ao substrato.

A concentração da solução precursora influencia na densidade e espessura do filme. Controlar o fluxo da solução é um dos pontos mais importante na

deposição por spray-pirólise visto que ela exerce grande influência na espessura do filme. Quanto maior o fluxo mais solução é lançada por minuto sobre o substrato aquecido que dependendo da temperatura a solução evapora rapidamente quase não chegando sobre a superfície, isto em temperaturas mais elevadas, porém se a temperatura for baixa a solução pode chegar ainda na forma líquida sobre o substrato. O aumento do fluxo pode provocar o aparecimento de trincas devido ao choque térmico que ocorre quando a solução chega no substrato aquecido. Por sua vez a pressão do gás de arraste é importante para a projeção da solução sobre a superfície do substrato influenciando na formação do filme. O tempo de deposição também acarreta na espessura do filme, maior tempo de deposição mais espesso será o filme, principalmente aliado à baixa temperatura e maior fluxo de solução. A distância entre o bico atomizador e o substrato determina a área de abrangência do spray. Como mostrado na figura 2.16, o spray lança a solução em forma de um cone. Isto interfere na uniformidade com que a solução vai cobrir a superfície do substrato.

Durante a revisão bibliográfica foram mostradas as características da alumina sendo um bom material hospedeiro de íons de cério, térbio e manganês que foram utilizados nesse trabalho para produzir filmes que apresentaram potencial fotoluminescente.

A escolha de utilizar a técnica spray-pirólise para deposição dos filmes que foram produzidos é resultado das características que esse método apresenta como foi comentado neste item.

## CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

### 3.1 – Metodologia

Os filmes de alumina co-dopados com Cério, Térbio e Manganês foram depositados por spray-pirólise sobre substratos de vidro comum. Os parâmetros de deposição foram definidos e controlados conforme os resultados obtidos em ensaios laboratoriais. O fluxograma da figura 3.1 mostra a metodologia empregada para a produção de filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn, bem como os métodos de caracterização que foram utilizados nas amostras.

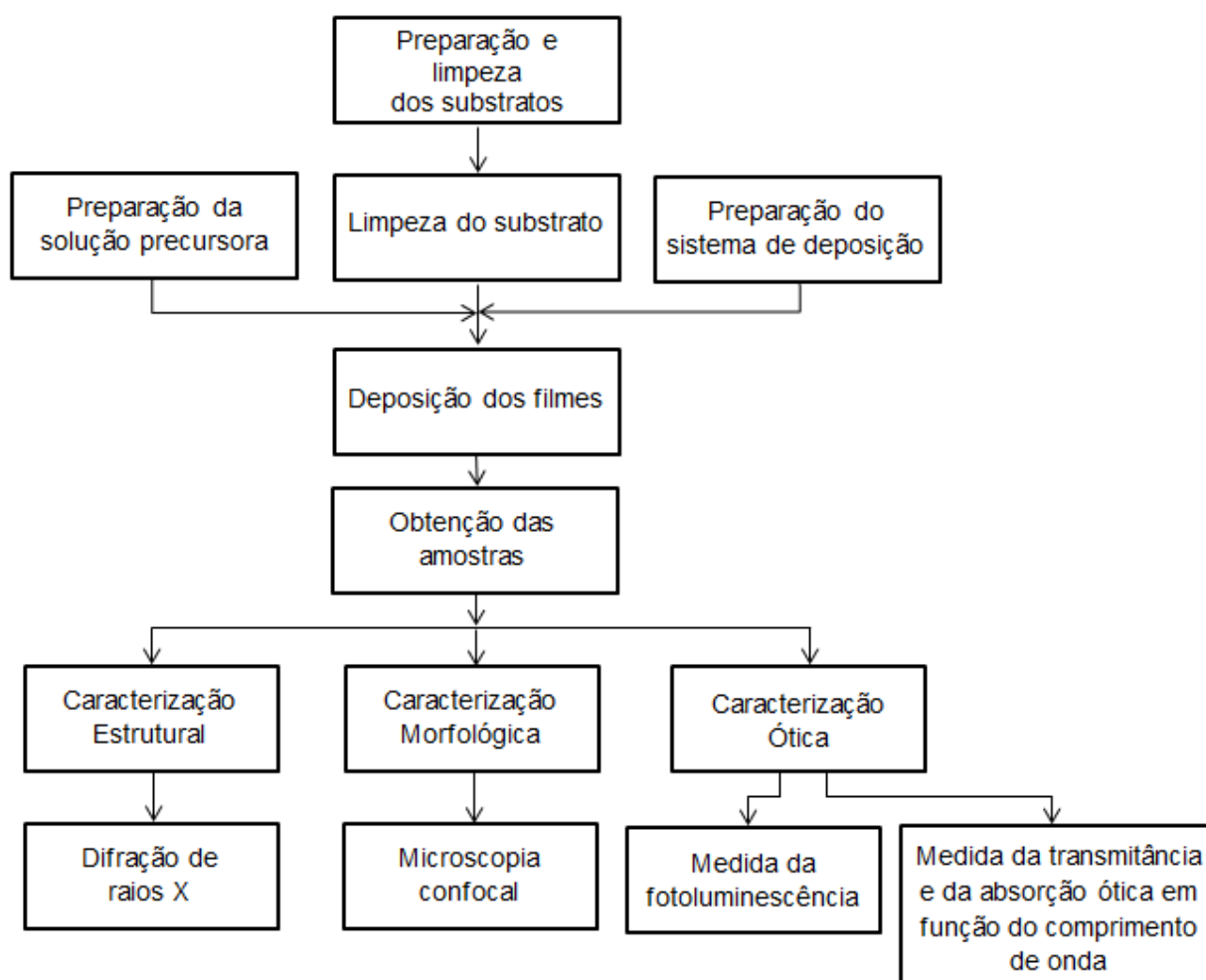


Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de alumina dopados com Cério, Térbio e Manganês depositados por spray-pirólise.

### 3.1.1- Preparação e limpeza dos substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro comum com as dimensões definidas pelos equipamentos que requerem controle para encaixe em suportes. Realizado o corte dos substratos em seguida foi necessário fazer a limpeza dos mesmos para remover qualquer resíduo e ou partículas que estivessem aderidos neles. Seguem abaixo os procedimentos que foram utilizados para fazer a limpeza dos substratos:

- 1º- Lavagem das lâminas de vidro em água deionizada e detergente neutro;
- 2º- Fervura em água deionizada das lâminas por aproximadamente 20 minutos;
- 3º- Resfriamento das lâminas de vidros e imersão do substrato em álcool etílico onde foram levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos;
- 4º- Secagem das lâminas feitas por sopro de ar comprimido filtrado.

### 3.1.2 - Preparação da solução precursora

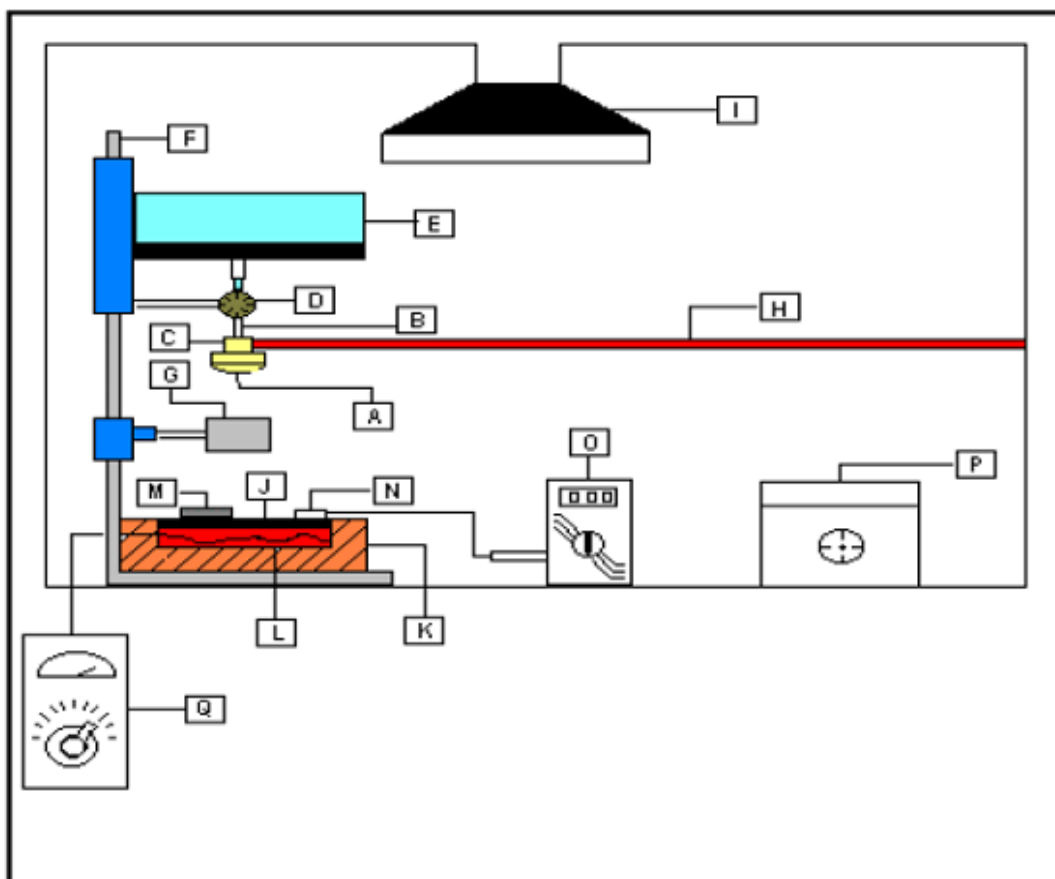
Para a deposição de filmes de alumina foram preparadas soluções precursoras a partir da mistura de 24,143 g de cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com três partes de álcool isopropílico e uma parte de água deionizada na concentração de 0,1 M. A mesma concentração foi utilizada para cada elemento dopante:

- 5% at. de cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) com 99,9% de pureza;
- 1% at. de cloreto de térbio hexahidratado ( $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com 99,9% de pureza;
- 1% at. de cloreto de manganês hexahidratado ( $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com 99% de pureza.

Todos os sais relacionados acima foram fornecidos pela Sigma Aldrich do Brasil.

### 3.1.3 - Deposição de filmes por spray-pirólise

O método utilizado para fazer a deposição de filmes de alumina foi o spray-pirólise. A figura 3.2 mostra de forma esquemática o sistema que está disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.



A e B – Bico atomizador	G – Obturador	P – Aquecedor adicional
C e H – Gás de arraste	I – Capela/exaustão	
D – Controle do fluxo	J, K e L – Base aquecedora.	
E – Recipiente de solução	M – Substratos	
F – Suporte do sistema	N, O e Q – Controle de temperatura.	

Figura 3.2 - Sistema de deposição por Spray-pirólise disponível na Oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

A solução precursora que contém os elementos de interesse foi colocada no recipiente (E) e o fluxo da solução foi controlado pela válvula (D). Na saída dessa válvula há uma entrada superior (B) por onde passa o fluxo chegando até o bico atomizador (A). Além disso, em uma outra entrada (C) no bico atomizador é admitido o fluxo de gás de arraste proveniente de uma linha de ar comprimido (H) alimentada por meio de um compressor.

Ao sair do bico atomizador o fluxo da solução precursora é impactado com o fluxo do gás de arraste em alta velocidade, como consequência forma-se um spray

que sai em forma cônica com gotículas bem pequenas que são direcionadas a superfície do substrato (M). O substrato encontra-se sobre uma base de aço aquecedora (J).

Para acontecer a pirólise o substrato precisa estar aquecido antes de a solução chegar sobre sua superfície. Para que isto aconteça há um sistema composto por uma base aquecedora de aço inoxidável (J) aquecida por resistor (L) e são utilizados tijolos refratários (K) para isolamento térmico da base e do resistor. Todo o sistema é revestido por chapas de alumínio. A fim de evitar choques térmicos, realiza-se um pré-aquecimento do substrato sobre a base aquecedora (P).

Um dos parâmetros na deposição por spray-pirólise é a distância entre o bico atomizador e o substrato. Essa distância foi controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador por toda extensão do suporte (F). O obturador (G) por sua vez, quando necessário, interrompe a passagem do spray para o substrato.

Para controlar a temperatura do substrato utilizou-se uma fonte AC (Q) regulável, ajustando-o conforme o desejado. E a monitoração da temperatura foi feita por meio de um termopar (N) do tipo K (Cromel-Alumel), ligado a um milivoltímetro digital (O).

O processo de deposição de filmes por spray-pirólise ocorre no interior de uma capela química equipada com um sistema de exaustão (I).

Para a deposição de filmes de alumina dopada com Ce, Tb e Mn, foram utilizados os parâmetros relacionados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição de filmes de alumina dopados com Ce, Tb e Mn.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidades</b>
Temperatura do Substrato - $T_s$	300, 350, 400 e 450 °C
Concentração da solução precursora - C	0,1 M
Concentração dos dopantes - C	0,1 M
Fluxo da solução - $\phi_s$	0,5 - 1 mL/min
Pressão do gás de arraste - $P_g$	1,5 Kgf/cm <sup>2</sup>
Tempo de deposição - t	3 – 5 min
Distância entre o bico atomizador e o substrato - d	30 cm

Os valores desses parâmetros foram baseados em experiências realizadas e relatadas pelos autores Viana (2005) e Martínez-Martínez *et.al* (2010). No decorrer das deposições foi necessário alterar os valores de alguns parâmetros para obter filmes com uma melhor qualidade e conseguir melhores resultados.

### 3.2 – Caracterização dos filmes depositados

#### 3.2.1 – Caracterização estrutural

A caracterização estrutural teve como objetivo analisar a estrutura cristalina presente nas amostras como-depositas. Para fazer essa análise nas amostras utilizou-se a técnica de difração de raios X. Essa técnica identifica de forma eficiente a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de alumina.

Para fazer a análise das amostras dos filmes de alumina intrínseco e co-dopado com Ce, Tb e Mn foi utilizado o difratômetro de raios X (DRX), modelo SHIMADZU XRD – 7000 que está disponível no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF.

As análises foram realizadas utilizando o comprimento de onda de 1,54 Å (radiação CuK $\alpha$ ) e algumas condições foram adotadas para esse procedimento:

- Faixa de varredura: 20 – 120°;
- Passo de varredura: 0,02°;
- Tempo por passo: 1 segundo.

As identificações das amostras analisadas foram obtidas por meio de comparação com os arquivos do padrão JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standards).

Foi realizado a uma análise para estimar o tamanho de cristalitos. Para isto foi utilizado a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = k \frac{\lambda}{B_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq.(3.1)}$$

Onde:

**k** é uma constante relacionado a forma do cristalito utilizado no material, e que neste caso foi adotado o valor de 0,9;

$\lambda$  é o comprimento de onda referente a radiação do difratômetro, 1,5406 Å;



$B$  é a largura de pico de meia altura; e

$\theta$  é o ângulo de difração de Bragg.

### 3.2.2 - Caracterização morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na observação e análise da superfície e da microestrutura do material.

O microscópio confocal foi utilizado para fornecer imagens de alta resolução permitindo um aumento de até 17000 vezes. O microscópio de varredura confocal utiliza como fonte de luz o laser que ilumina somente em pequenos pontos. Assim as imagens são observadas com mais nitidez. Ele consegue identificar micro-ruídos, micro-defeitos, porosidade e a espessura dos filmes. O microscópio confocal trabalha com processamento digital de imagens. No CCT/ LAMAV/UENF há disponível o microscópio confocal a laser modelo OLS4000 fabricado pela Olympus.

### 3.2.3 – Caracterização Ótica

A caracterização ótica ocorreu mediante a medida da fotoluminescência que se dá por meio do equipamento chamado espectrofluorímetro; e também através da medida da transmitância (T) e da absorção ótica (A) que utiliza o equipamento chamado espectrofotômetro.

O espectrofluorímetro fornece o comprimento de onda adequado para a obtenção de um espectro de excitação nas amostras e também indica quantos sítios luminescentes contribuem para emissão.

A realização das medidas da emissão fotoluminescente foi obtida fixando o comprimento de onda de excitação. O espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu está disponível no LFBM/CBB/UENF.

A figura 3.3 ilustra o esquema de um filme sobre um substrato, onde parte da energia que incide sobre o filme resulta em uma parte refletida e outra parte transmitida. De acordo com a representação  $n_o$  = índice de do ar,  $n_f$  = índice de refração do filme,  $n_s$  = índice de refração do substrato e  $d$  = espessura do filme.

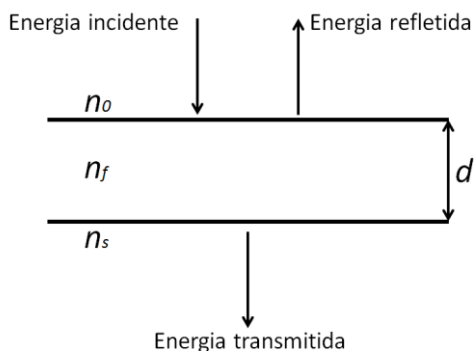


Figura 3.3 – Representação da reflexão e transmissão da luz através do filme (Faria Filho, 2012 - adaptado).

O espectrofotômetro gera um sinal que surge da relação entre a radiação transmitida por um material, considerado como referência (substrato limpo e sem filme), e a radiação transmitida pela amostra analisada em um determinado comprimento de onda. O espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1800 disponível no LCQUI/CCT/UENF foi utilizado para analisar a transmissão e absorção do material em função do comprimento de onda da luz.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a produção de filmes de alumina co-dopados com cério, térbio e manganês foram escolhidos e utilizados para a solução cloretos de: alumínio, cério, térbio e manganês. Essa escolha em utilizar cloretos foi baseada nas pesquisas realizadas por Viana (2005) e Martínez-Martínez (2010) que trabalharam com a mesma matriz projeto, óxido de alumínio, e também com os elementos dopantes; e concluíram que a solução precursora exerce grande influência na luminescência dos filmes. Através de experiências realizadas foi constatado que o uso de cloreto, tanto na solução da rede hospedeira como da solução dos dopantes, aumenta de forma significativa a intensidade da luminescência.

### 4.1 – Caracterização Estrutural

A estrutura cristalina dos filmes produzidos foi analisada por meio da difração de raios X. A figura 4.1 mostra o difratograma do filme de óxido de alumínio intrínseco depositado numa temperatura de 300°C. Observa-se que nos primeiros ângulos de varredura, antes do primeiro pico (37,84°), o filme demonstra uma estrutura característica de material amorfo. Com o auxílio do JCPDS os picos identificados mostram a presença da gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  na amostra, verificado através do PDF# 70-2038 (anexo I).

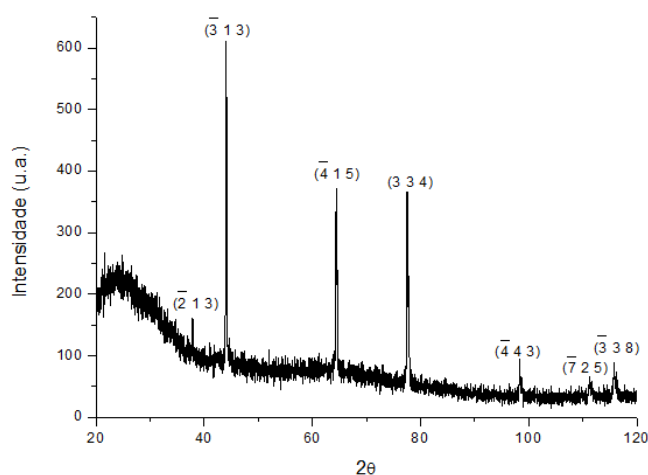


Figura 4.1 – Difratograma de raios X de um filme de óxido de alumínio intrínseco depositado em 300°C.

Como foi visto no tópico 2.3, a gibsita é um material precursor da alumina e que quando aquecido o hidróxido vai perdendo moléculas de água ocasionando transformações e passagens de fase à medida que a temperatura é elevada até alcançar a sua fase mais estável, a alfa alumina. Nessas transformações há a formação de hidróxido ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e os oxidróxidos ( $\text{AlOOH}$ ) de alumínio. Segundo Viana (2005, p.106) “...os íons  $\text{Al}^{+3}$  em excesso, isto é, que não formam o hidróxido ou oxidróxido de alumínio, podem estar gerando níveis de absorção dentro do hospedeiro.”

As amostras de filmes de óxido de alumínio co-dopados com Ce, Tb e Mn apresentaram estruturas semelhantes ao do filme de óxido de alumínio intrínseco. A figura 4.2 mostra o difratograma dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados depositados nas temperaturas de 300 e 400°C. Observa-se que os ângulos onde há picos são os mesmos ou bem próximos, mas muda a intensidade dos picos, reduzindo a mesma quando depositados em temperaturas mais altas. Os quatros primeiros picos da varredura podem ser identificados pelo arquivo PDF#70-2038, porém os três últimos picos de menor intensidade não são relacionados nesse arquivo. Contudo o arquivo PDF#03-0146, óxido de alumínio hidratado  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ , em anexo II, complementa a identificação dos picos observados.

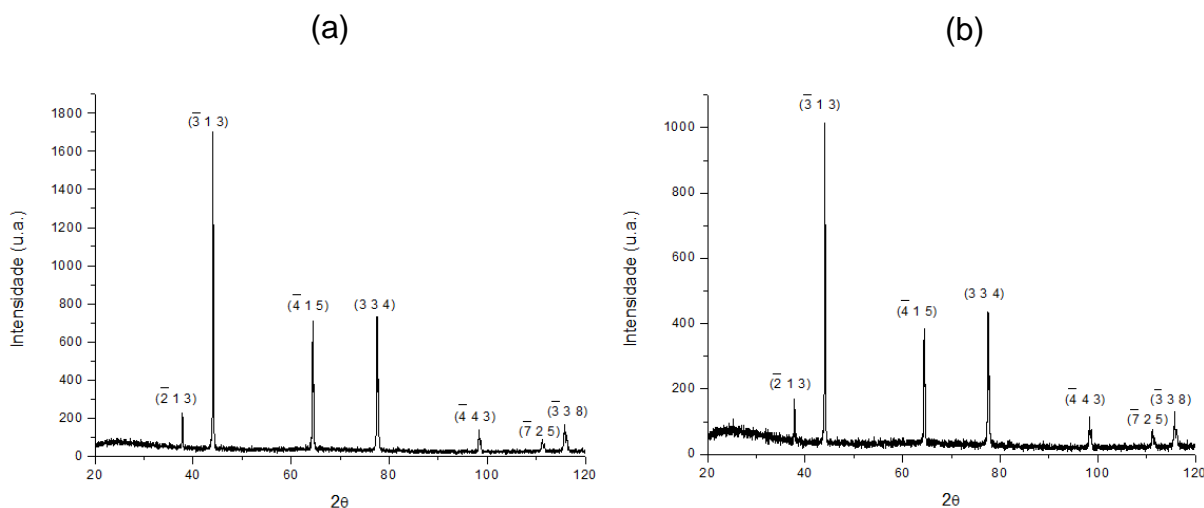


Figura 4.2 – Difratogramas de raios X dos filmes de óxido de alumínio co-dopados com Ce, Tb e Mn depositados em (a) 300°C e (b) 400°C.

Através dos picos mais intensos foram realizados os cálculos do tamanho dos cristalitos dos filmes de óxido de alumínio intrínseco e co-dopados. Para isto foi

utilizado a equação de Scherrer (equação 3.1). Com o uso do software Origin 8.0 foi possível encontrar os valores da largura de pico a meia altura ( $B_{hkl}$ ) e o ângulo de difração de Bragg ( $\theta$ ) e traçar a gaussiana do pico mais intenso de cada amostra. Com as curvas gaussianas foi possível estimar o tamanho dos cristalitos como segue na tabela 4.1.

Como se pode observar não houve uma alteração significativa do tamanho do cristalito para os filmes analisados.

Tabela 4.1 - Tamanho de cristalitos para os filmes de alumina calculados pela equação de Scherrer.

Filme de $Al_2O_3$	Temperatura de deposição ( $^{\circ}C$ )	Diâmetro do cristalito (nm)
Intrínseco	300	43,56
Co-dopado com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn	300	45,12
	400	45,12

#### 4.2 – Caracterização Morfológica

Com o auxílio do microscópio confocal a laser modelo OLS4000 / Olympus verificou-se que as amostras apresentam muitas trincas em toda superfície. As variações de temperatura e fluxo da solução precursora foram parâmetros fundamentais para as avaliações da morfologia das amostras. A figura 4.3 mostra a morfologia da superfície das amostras de filmes de alumina intrínseco depositados em diferentes temperaturas 300, 350, 400 e 450 $^{\circ}C$  trabalhando com um fluxo de 0,5 ml/min. As amostras das figuras 4.3-a) e b) exibem maior quantidade de trincas comparadas com as das figuras 4.3-c) e d), indicando que aumentando a temperatura de deposição reduz a quantidade de trincas.

A formação de filme de alumina sobre o vidro ocorre de maneira muito rápida. Em um curto período de tempo de deposição já é possível observar sobre o substrato o filme surgindo. Em outra amostra, os filmes de alumina intrínsecos depositados em um tempo inferior a 3 minutos, em uma temperatura de 300 $^{\circ}C$  e em um fluxo de 1ml/min, já apresentavam muitas e grandes trincas. Além disso, o filme

não teve aderência ao substrato desprendendo-se do mesmo, provavelmente por apresentar elevada tensão interna.

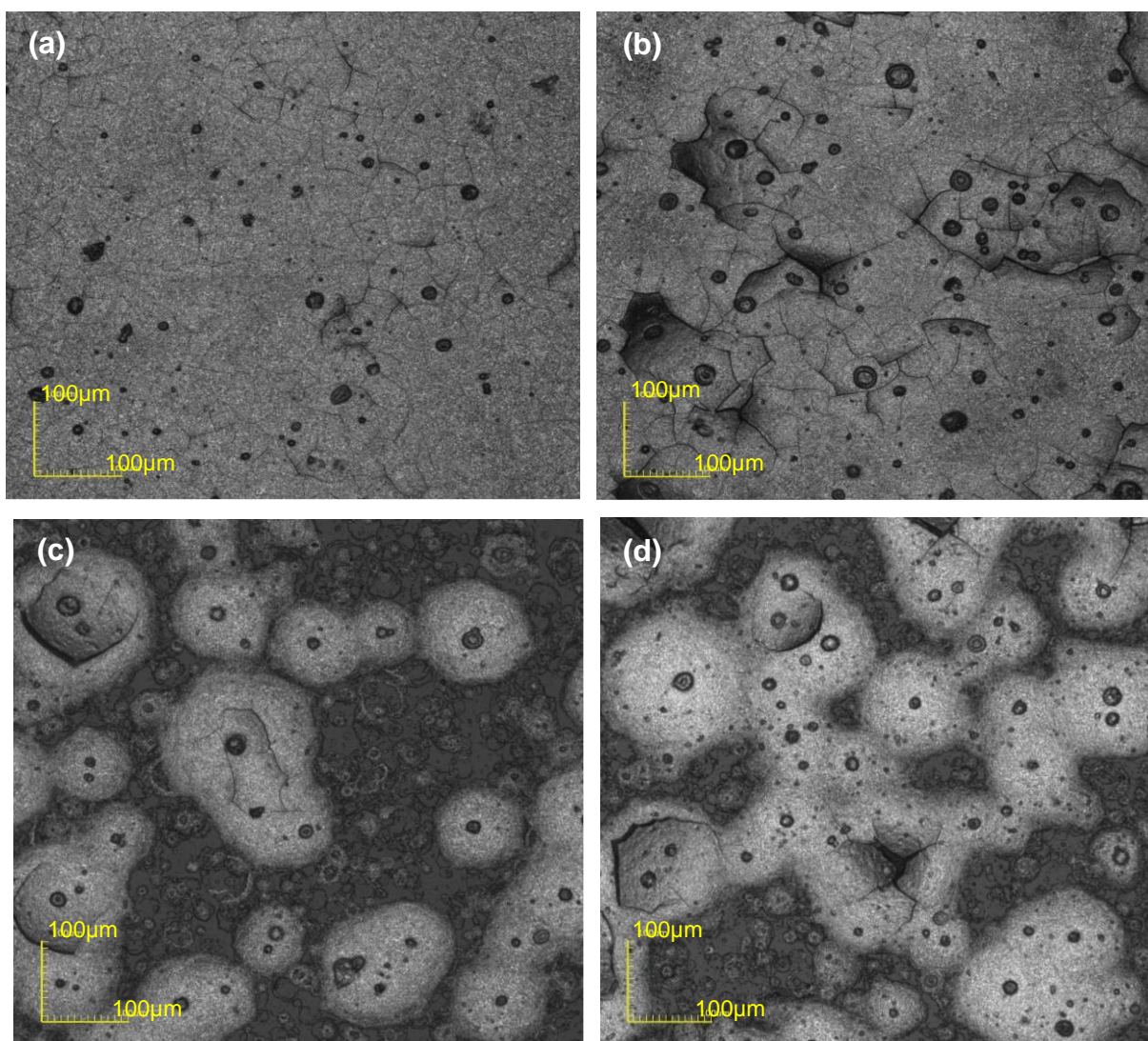


Figura 4.3- Micrografias de filmes de alumina intrínseco depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Fluxo de solução 0,5 ml/min e tempo de deposição 3 minutos. Aumento de 430X.

Resultado semelhante foi obtido em filme depositado a 350°C com o mesmo fluxo de 1ml/min. Aos 3 minutos o filme começou a trincar e aumentou com o decorrer do tempo de deposição. Aos 5 minutos a amostra apresentava parte do filme desprendendo do substrato.

Pode ser observada na figura 4.4 a morfologia dos filmes de alumina intrínsecos depositados sob um fluxo de 1ml/min nas temperaturas de 400, 450 e 500°C durante 5 minutos, e as respectivas imagens em 3D. Ambas as amostras

apresentam uma superfície rugosa como pode ser observada nas imagens em 3D. Nota-se que as amostras possuem muitas trincas sendo possível observar alguns pontos onde há desprendimento do filme do substrato.

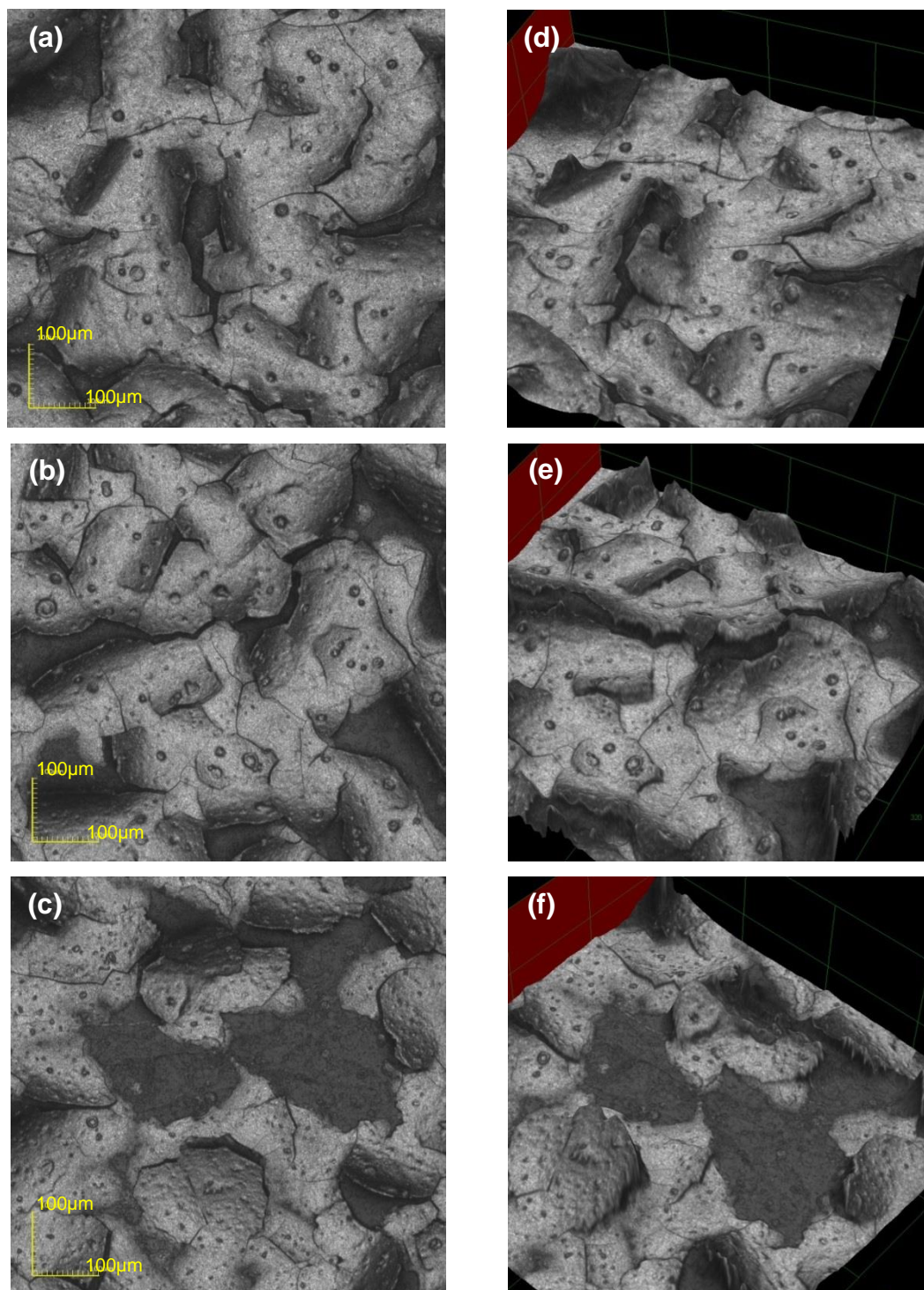


Figura 4.4- Micrografias de filmes de alumina intrínsecos depositados em (a) 400°C, (b) 450°C e (c) 500°C sob um fluxo de 1ml/min durante 5 min. (d) imagem em 3D da amostra depositada a 400°C, (e) imagem em 3D da amostra depositada a 450°C e (f) imagem em 3D da amostra depositada a 500°C. Aumento de 430X.

As deposições realizadas utilizando fluxo de 1ml/min apresentaram um filme muito espesso, com muitas trincas e desprendimento do substrato, principalmente em temperaturas de substrato mais baixas, 300 e 350°C, que em 3 minutos de deposição já apresentaram essas características. Por este motivo, foi adotado o fluxo de 0,5ml/min para obter filmes com uma espessura menor, com menos trincas e que tivessem maior aderência ao substrato. A figura 4.5 mostra um filme depositado em uma temperatura de 450°C sob um fluxo de 0,5ml/min e, pode-se observar uma melhora comparada ao filme mostrado na figura 4.4(b).

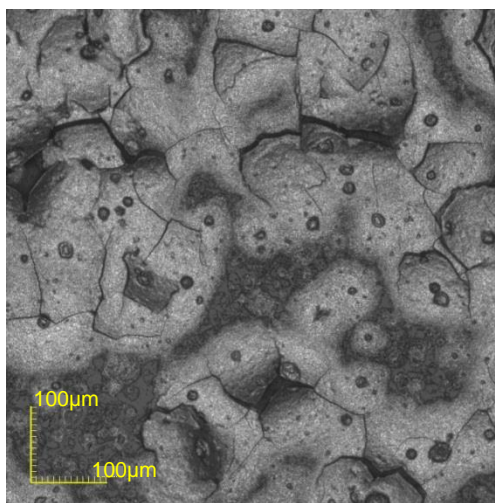


Figura 4.5- Microscopia de filme de alumina intrínseco depositado em 450°C sob um fluxo de 0,5ml/min. Aumento de 430X.

Mesmo com a mudança do fluxo da solução, os filmes produzidos durante 5 minutos de deposição apresentaram como características em comum: muitas trincas e desprendimento do substrato. Segundo Viana (2005, p. 72), “o filme apresenta muitas trincas que começam a serem observadas quando o filme atinge uma espessura crítica durante o processo de deposição do mesmo por spray-pirólise”.

Para diminuir a espessura do filme, além de variar a temperatura, foi adotado o tempo de 3 minutos para a deposição. A figura 4.6 mostra os filmes de óxido de alumínio depositados em uma temperatura de 450°C sob um fluxo de 0,5 ml/min. Na figura 4.6(a) o tempo de deposição foi de 5 minutos, enquanto que na figura 4.6(b) a deposição teve duração de 3 minutos. Observa-se que diminuindo o tempo de deposição reduziu a quantidade de trincas, obtendo filme com superfície menos rugosa.



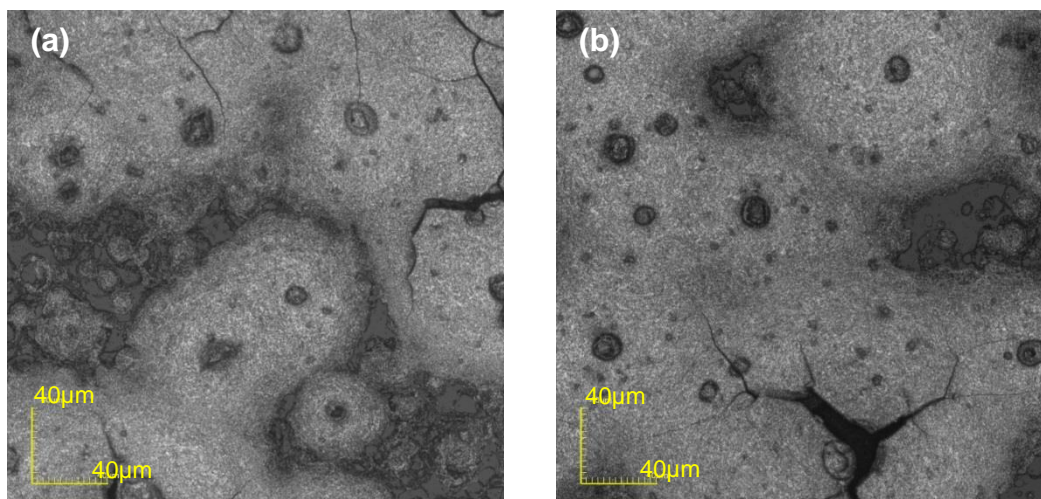


Figura 4.6- Micrografias de filme de alumina intrínseco depositado em 450°C sob um fluxo de 0,5ml/min. (a) tempo de deposição de 5 minutos. (b) tempo de deposição de 3 minutos. Aumento de 1075X.

Ao introduzir um elemento dopante no óxido de alumínio a morfologia do filme apresenta algumas modificações. A figura 4.7 mostra filmes de alumina dopados com 5% at. de cério depositados nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450°C. As superfícies das amostras se mostram mais uniformes, apresentam um filme mais denso, com presença de muitas trincas e menos pontos escuros. Quando comparado com o filme de alumina intrínseco mostram-se mais homogêneos. A figura 4.7 mostra com detalhes a morfologia dos filmes com aumento de 216, 430 e 1075X.

Como podem ser verificadas todas as microscopias dos filmes, tanto intrínseco como dopado, mostram alguns pontos escuros, principalmente as amostras depositadas em 300 e 350°C. Isto se deve a formação ou solidificação de sais que estão presentes na solução precursora. Em temperaturas mais elevadas a solução evapora antes mesmo de chegar sobre a superfície do substrato.

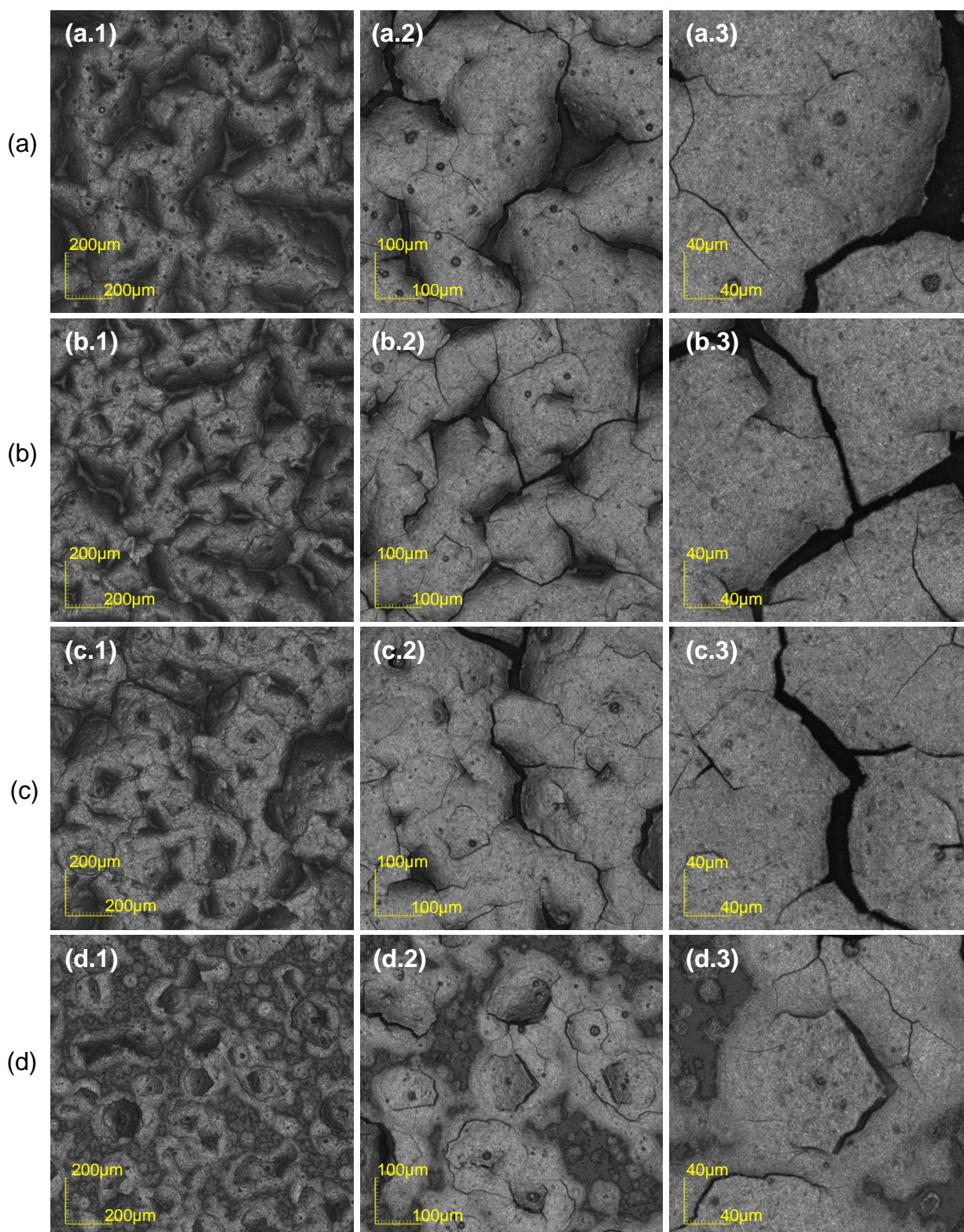


Figura 4.7- Micrografias de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 5% at. de cério depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. (a.1), (b.1), (c.1) e (d.1) aumento de 216X. (a.2), (b.2), (c.2) e (d.2) aumento de 430X. (a.3), (b.3), (c.3) e (d.3) aumento de 1075X.

Nos filmes de alumina co-dopados com cério e manganês através das micrografias mostradas na figura 4.8 é possível observar a presença de trincas. Essas trincas diminuem com a elevação da temperatura de deposição.

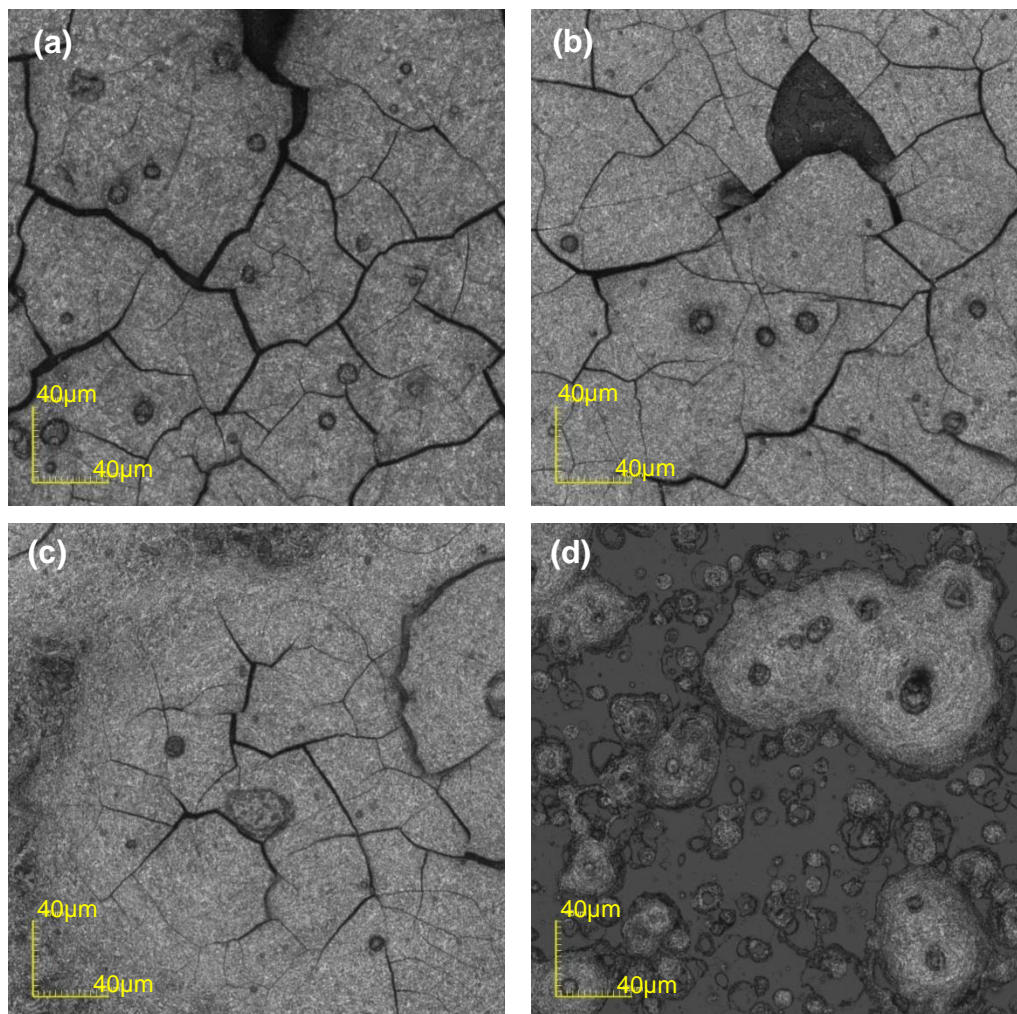


Figura 4.8- Micrografias de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de cério e 1% at. de manganês. Temperatura de deposição: (a)300°C, (b)350°C, (c)400°C e (d)450°C. Aumento de 1075X.

Com um aumento de 10682X é possível visualizar melhor a precipitação dos sais da solução precursora originadas pela evaporação do solvente quando lançado sobre a superfície do substrato e que devido ao aquecimento do mesmo tende a provocar a precipitação dos sais antes de chegar à superfície do substrato, como é mostrado mais detalhadamente na figura 4.9.

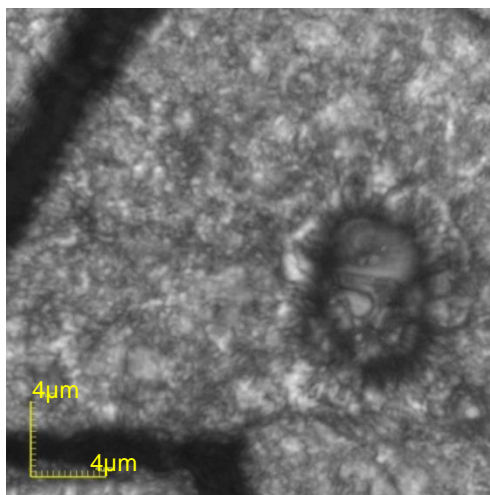


Figura 4.9- Micrografia de filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com 5% at. de cério e 1% at. de manganês, depositado em  $300^\circ\text{C}$ . Aumento de 10682X.

Elevando a temperatura de deposição a espessura do filme sobre o substrato reduz. Filmes de óxido de alumínio co-dopados com cério e manganês apresentaram espessuras que variaram de  $6,918\ \mu\text{m}$  em  $300^\circ\text{C}$  a uma espessura de  $1,761\ \mu\text{m}$  em  $450^\circ\text{C}$ , como mostra a figura 4.10.

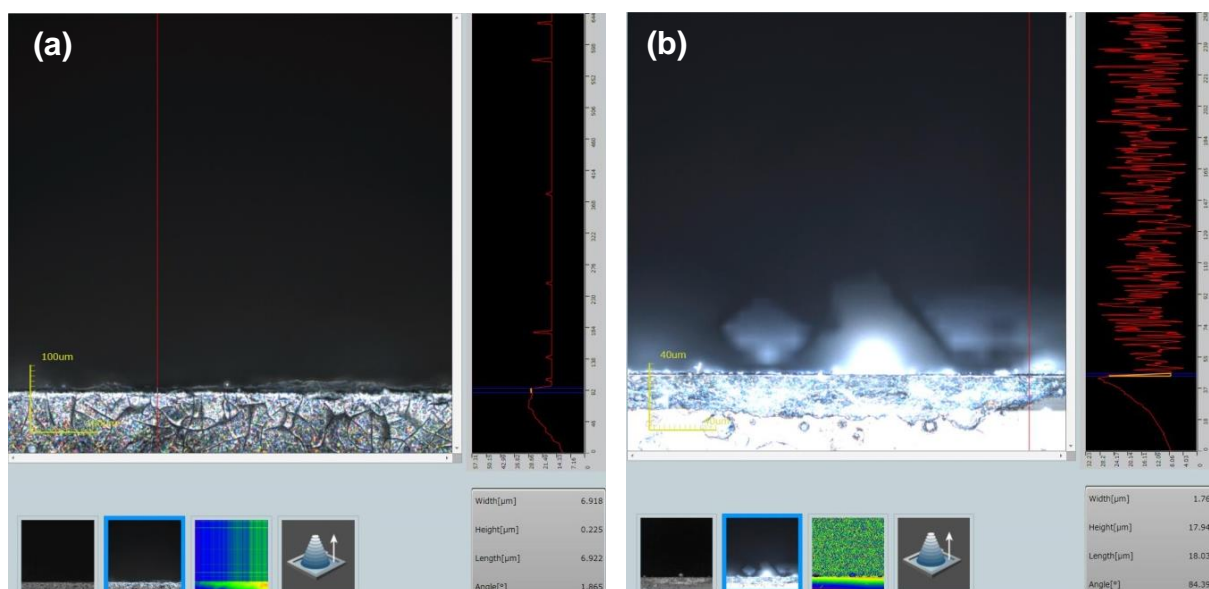


Figura 4.10- Micrografias da secção transversal de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de cério e 1% at. de manganês. Temperatura de deposição: (a)  $300^\circ\text{C}$  e (b)  $450^\circ\text{C}$ .

Os filmes de alumina co-dopados com cério, térbio e manganês apresentam uma morfologia semelhante às amostras relacionadas anteriormente. As amostras apresentam trincas que diminuem ao aumentar a temperatura de substrato,

desprendimento do filme, principalmente nas temperaturas mais baixas (300 e 350°C). Essas características podem ser acompanhadas na figura 4.11.

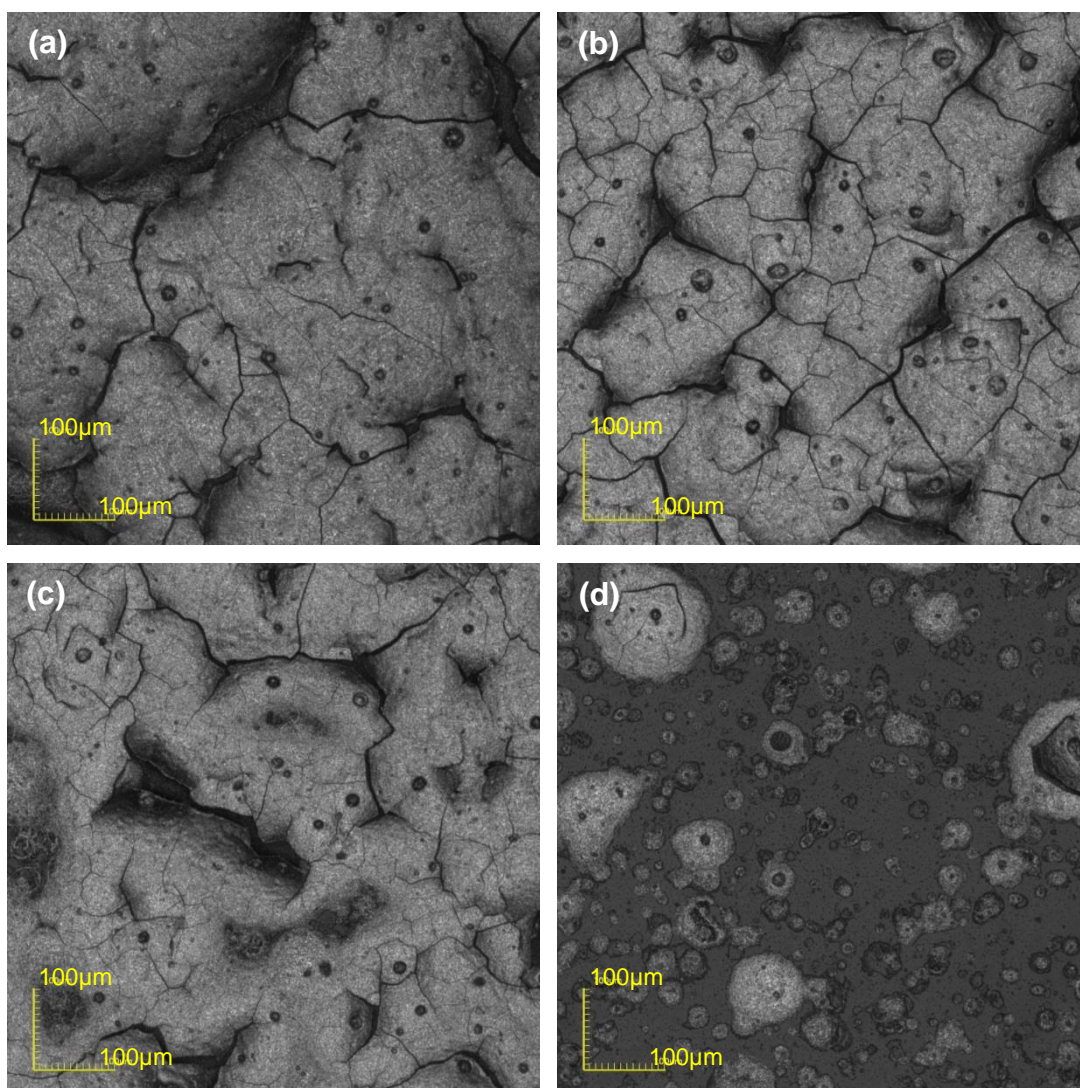


Figura 4.11- Micrografias de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Aumento de 430X.

As amostras de alumina co-dopadas com Ce, Tb e Mn também apresentam uma superfície rugosa que diminui de acordo com o aumento da temperatura de substrato, como se observa na figura 4.12.

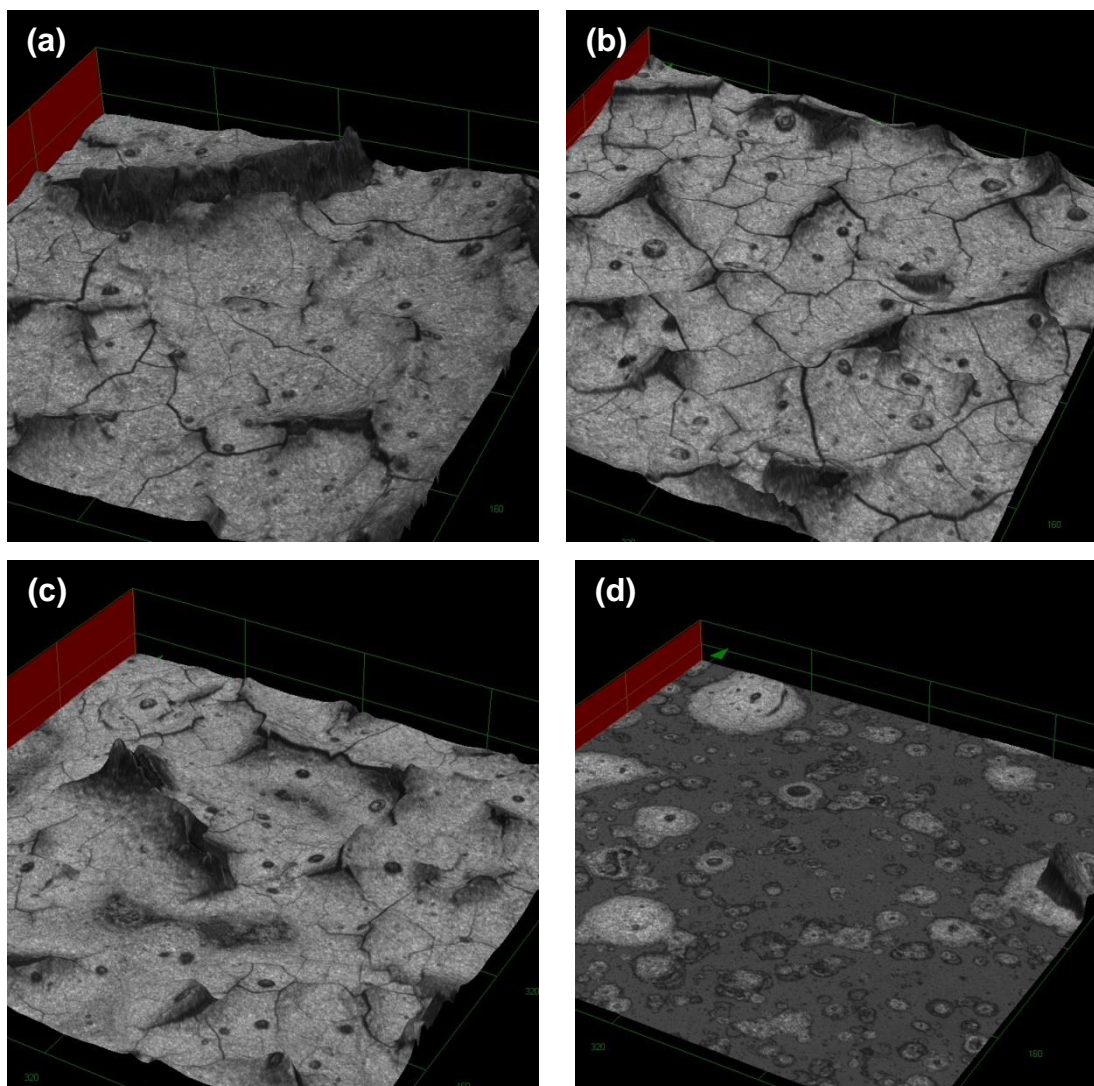


Figura 4.12- Micrografias de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês em 3D, depositados em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Aumento de 430X.

Na figura 4.13 nas micrografias com um aumento de 10682X é possível observar que filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn apresentam uma estrutura uniforme. Quando depositado em 450°C a amostra apresenta pequenos espaços do substrato sem filme.

A amostra depositada na temperatura de 300°C verifica-se a presença de trincas (figura 4.13 (a)). Quando depositado em 450°C a solução evapora mais rapidamente antes de chegar ao substrato observando alguns pontos em que não há a presença de filme, revelando uma não continuidade do filme sobre a superfície do substrato.

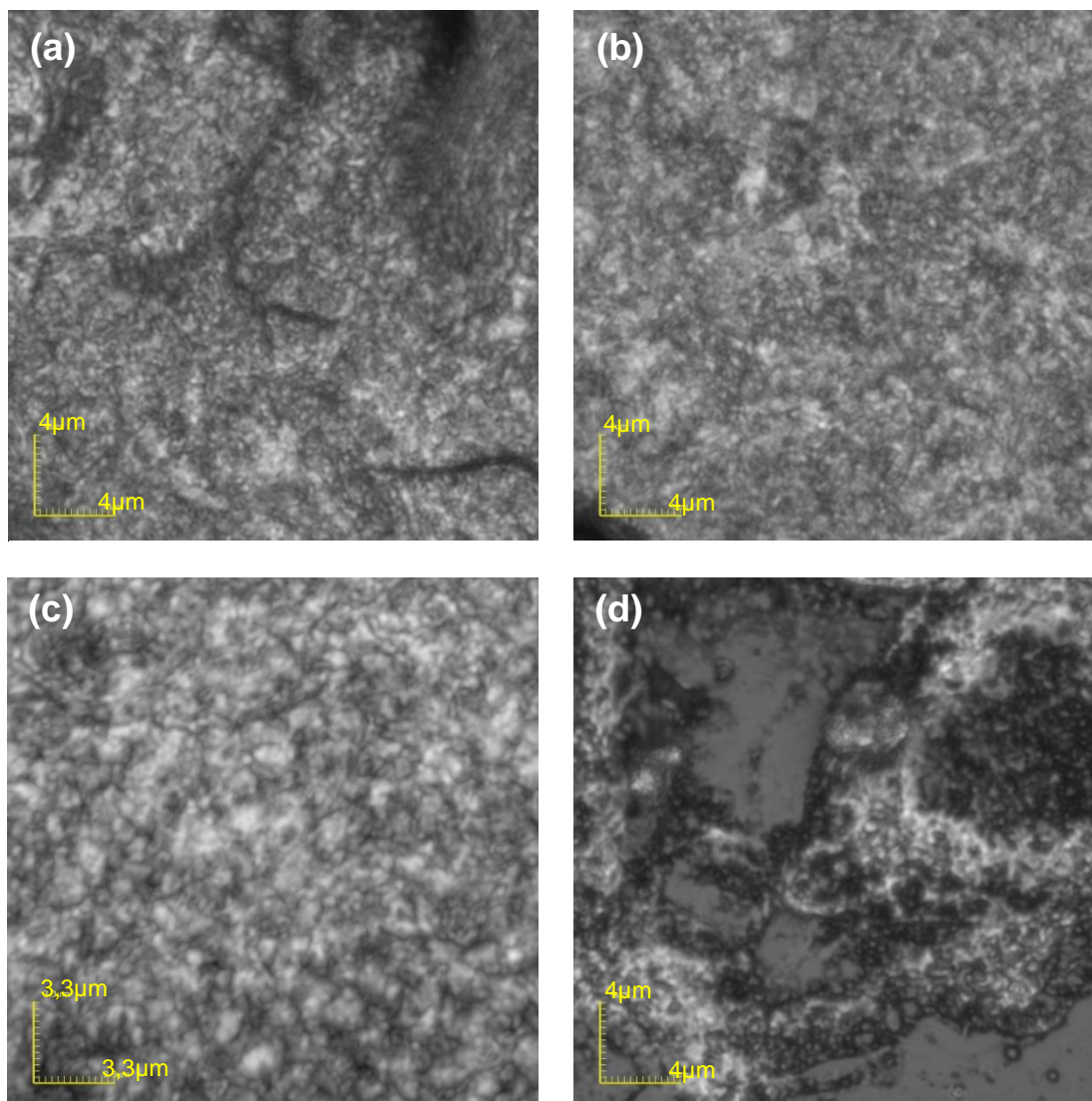


Figura 4.13 - Micrografias de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados em: (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Aumento de 10682X

Em relação à espessura dos filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn a tabela 4.2 mostra os valores obtidos em cada temperatura de deposição. As amostras apresentaram valores de espessura do filme que compreenderam entre 5,519 $\mu\text{m}$  e 2,767 $\mu\text{m}$  quando depositados na menor e maior temperatura de deposição utilizada neste trabalho, 300 e 450°C, respectivamente. Estes valores concordam com as espessuras dos filmes apresentados por Martínez-Martínez *et al.* (2010) e González *et al.* (2012) para as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados e depositados por spray-pirólise ultrassônica a uma temperatura de 300°C, na qual apresentaram uma espessura de aproximadamente 5 $\mu\text{m}$ ; e também com os valores obtidos por Viana (2005) para os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com cério e depositados

por spray-pirólise a uma temperatura de 300°C, onde apresentaram uma espessura entre 3 e 5µm.

Tabela 4.2 – Espessuras dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopados com Ce 5% a.t, Tb 1% a.t e Mn 1% a.t.

<b>Temperatura de deposição</b>	<b>Espessura do filme</b>
300°C	5,519µm
350°C	4,660 µm
400°C	3,774 µm
450°C	2,767µm

Os filmes de óxido de alumínio intrínsecos, dopados e co-dopados apresentaram características semelhantes. Todos os filmes produzidos apresentaram trincas que surgiram em maior quantidade principalmente nas amostras que foram depositadas quando a temperatura do substrato foi de 300°C. Os filmes também apresentaram rugosidade. Essas características morfológicas, trincas e rugosidade, dos filmes de alumina também foram relatadas por Viana (2005), Martínez- Martínez *et al.* (2010) e González *et al.* (2012).

### **4.3 – Caracterização Ótica**

#### **4.3.1 – Absorção Ótica**

O substrato utilizado para a deposição dos filmes dessa dissertação foi o vidro. Sabe-se que o vidro comum absorve luz de comprimentos de ondas menores que 300 nm.

A figura 4.14 mostra o comportamento do filme de óxido de alumínio intrínseco depositado numa temperatura de 300°C em relação à absorbância mediante aos comprimentos de onda. Observa-se que em torno de 310 a 325 nm há um pico discreto indicando uma pequena absorção. A absorção vai diminuindo ao longo da varredura.



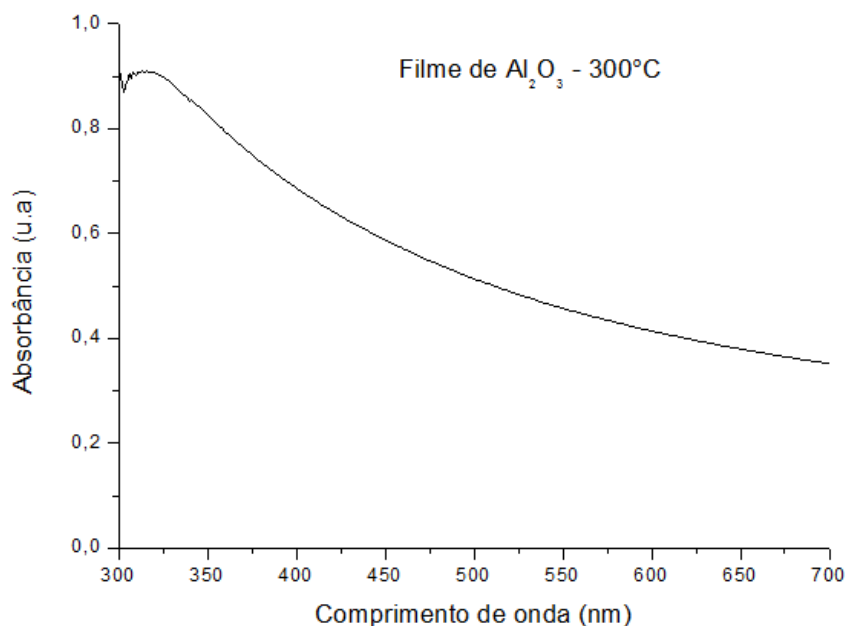


Figura 4.14 - Curva da variação da absorção em função do comprimento de onda para filme de alumina intrínseco depositado a  $300^\circ\text{C}$ .

Na figura 4.15 é apresentada a curva da variação da absorção em função do comprimento de onda para os filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados nas temperaturas de  $300$ ,  $350$ ,  $400$  e  $450^\circ\text{C}$ . Nota-se que a absorção é bem menor na temperatura de  $450^\circ\text{C}$ . Esta ocorrência pode estar relacionada ao fato de que em temperaturas de substrato mais elevadas há a oxidação do cério, como relatado por Viana (2005). Além disso, deve ser considerado que a espessura do filme é bem menor que a das outras amostras depositadas em temperaturas inferiores. Observa-se que o filme depositado a  $350^\circ\text{C}$  apresenta maior absorção em  $300\text{ nm}$ , mas na região do comprimento de onda do visível, ou seja, aproximadamente  $400$  a  $700\text{ nm}$  o filme que mais absorve é o que foi depositado em menor temperatura de substrato,  $300^\circ\text{C}$ . Os filmes de alumina co-dopados e depositados nas temperaturas de  $300$  e  $350^\circ\text{C}$  apresentaram maior absorção que o filme de alumina intrínseco. Contudo, o filme de alumina co-dopado depositado na temperatura de  $450^\circ\text{C}$  apresentou menor absorção comparada com o filme de alumina intrínseco.

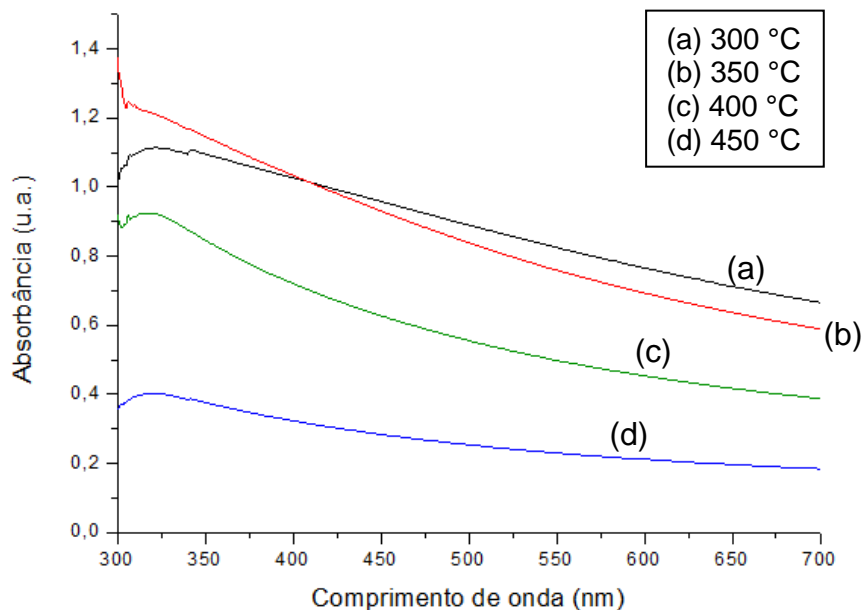


Figura 4.15-Curva da variação da absorção em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

#### 4.3.2 – Medida da Transmitância Ótica

O gráfico da transmitância ótica versus comprimento de onda para o filme de alumina intrínseco é apresentado na figura 4.16. Nesta figura pode-se observar que a partir de 325 nm a transmitância aumenta com o aumento do comprimento de onda. Em 400 nm registra-se uma transmitância de aproximadamente 24% e no comprimento de onda de 700 nm registra-se um pouco mais de 50% de transmitância.

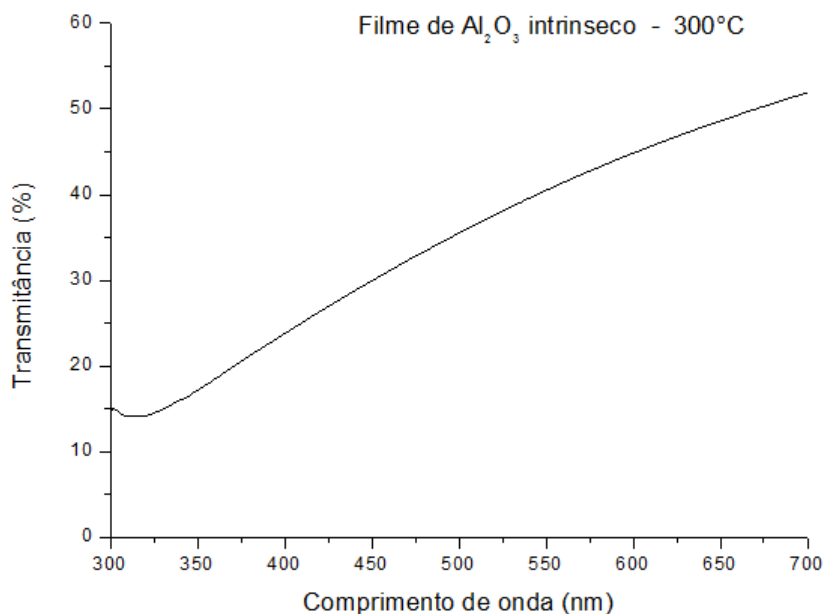


Figura 4.16-Curva da medida de transmitância de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C.

De todas as amostras que foram realizadas as medidas de transmitância, o filme de alumina co-dopado com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositado a 450°C foi a única que apresentou transmitância acima de 50% (figura 4.17).

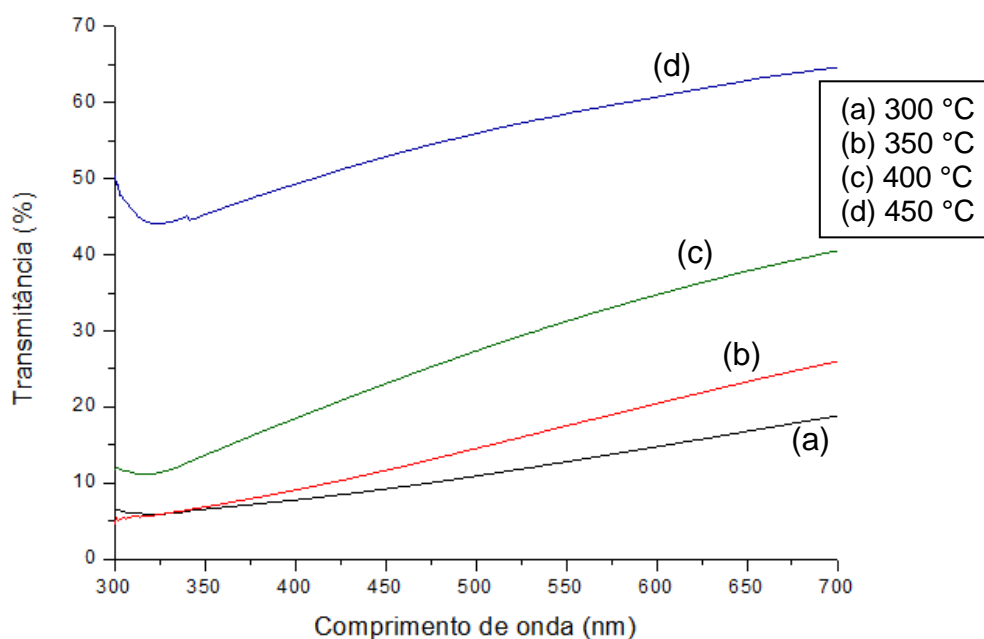


Figura 4.17- Curva da variação da transmitância ótica em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

De modo geral, pode-se observar que a variação da transmitância em função do comprimento de onda apresenta um comportamento similar ao do filme intrínseco.

### 4.3.3 – Fotoluminescência

Os filmes de alumina intrínsecos ao serem excitados com comprimento de onda de 300nm emitiram energia nas faixas de aproximadamente 362 nm e 437 nm. Esses comprimentos de onda de emissão correspondem às cores violeta e azul, respectivamente. Na figura 4.18 é apresentada a dependência da luminescência com o comprimento de onda para filmes de alumina intrínsecos depositados a 300, 350, 400 e 450°C. Através deste gráfico verifica-se que o comprimento central de emissão  $\lambda_{em}$  (nm) é praticamente o mesmo em todas as temperaturas de substrato, porém a intensidade da luminescência varia. Apresenta maior intensidade o filme depositado em menor temperatura de substrato, neste caso 300°C.

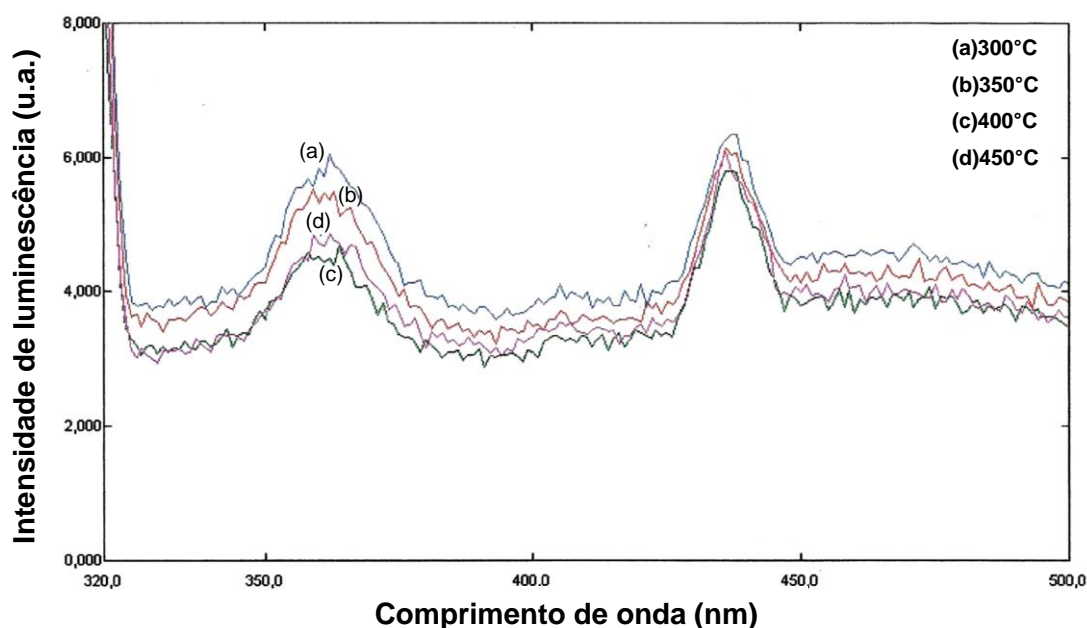


Figura 4.18 – Espectros de emissão fotoluminescente para filmes de alumina intrínsecos depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

De um modo geral todos os filmes de alumina dopados com 5% at. de cério depositados nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450°C apresentaram luminescência em banda larga apresentando picos centrados nos comprimentos de

aproximadamente 366 e 436nm. Como reportado por Martínez-Martínez *et al.* (2010), Martínez-Martínez *et.al.* (2011) e Viana (2005) os filmes de alumina dopados com cério apresentam uma banda larga no comprimento de onda referente a cor violeta-azul que são atribuídos à emissão  $5d \rightarrow 4f$  de íons  $Ce^{3+}$ . A figura 4.19 mostra os espectros de emissão dos filmes de alumina dopados com cério nas quatro temperaturas de substrato investigadas.

A intensidade da luminescência do filme depositado na temperatura de 300°C é muito maior quando comparado com os filmes depositados nas outras temperaturas, quando estes emitem no comprimento de onda de 366nm. Nos outros comprimentos de onda a luminescência da amostra apresenta uma redução e os filmes que obtêm melhores resultados são os depositados em 400 e 450°C.

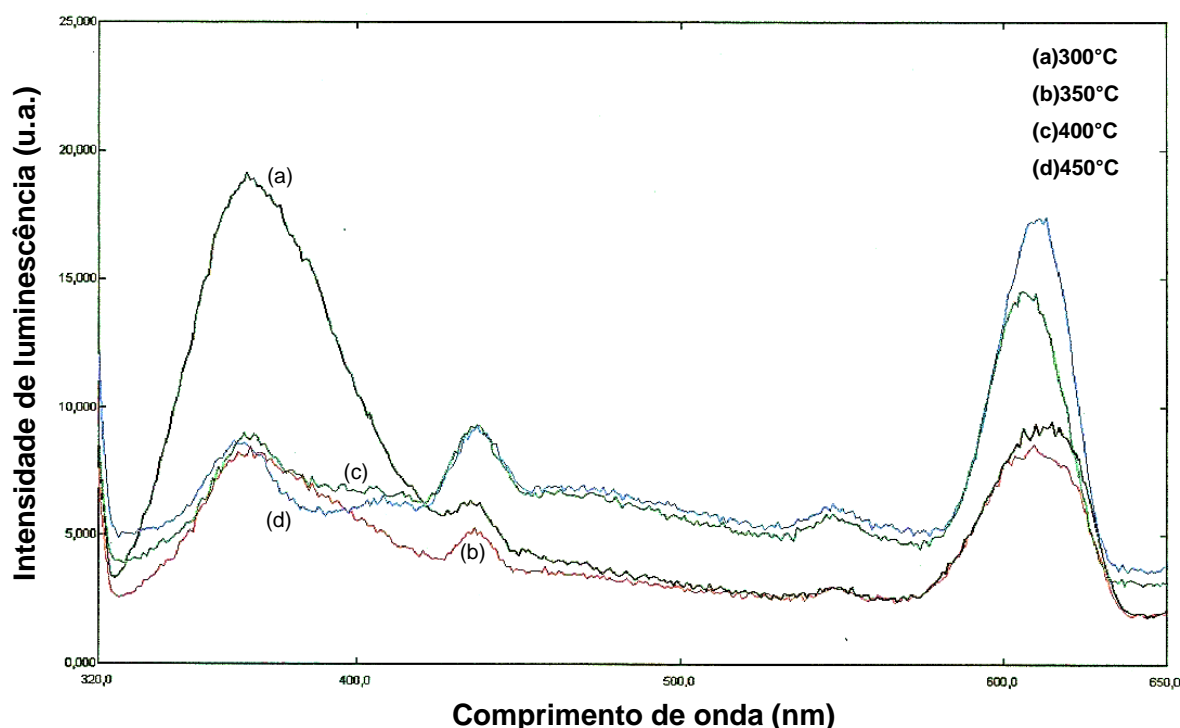


Figura 4.19 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 5% at. de cério depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

Como mostra o espectro de fotoluminescência dos filmes de alumina dopados com cério estes emitem luz no comprimento referente à cor violeta-azul. A figura 4.20 mostra o momento quando a amostra de filme de alumina dopado com cério é excitado pela energia ultravioleta e emite luz na cor azul.

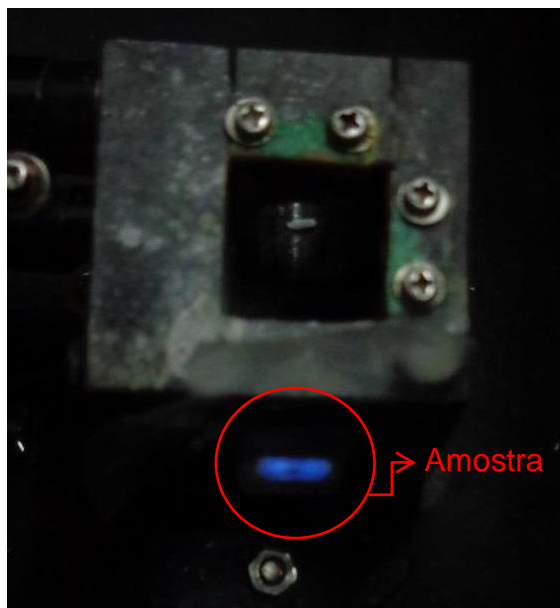


Figura 4.20 – Amostra do filme de alumina dopado com cério 5% at. depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz na cor azul.

De acordo com as pesquisas realizadas por Martínez-Martínez *et al.* (2010) o espectro de emissão do filme de alumina dopado com térbio é composto por várias bandas associadas com transições  $4F^8 \rightarrow 4F^8$  a partir do nível  $^5D_4$  para os multipletos  $^7F_6$ ,  $^7F_5$ ,  $^7F_4$  e  $^7F_3$ , cujos picos são centrados em 488, 545, 585 e 620 nm, respectivamente. O espectro de emissão do filme de alumina dopado com térbio em 1% at. obtido mostra um espectro um pouco semelhante, apresentando picos próximos aos já esperados em cerca de 437nm e em 548nm. Além disso, apresentou um pico mais largo e de intensidade superior aos outros picos no comprimento de 615nm, como pode ser visto na figura 4.21.

A figura 4.21 mostra quatro amostras de filmes de alumina dopados com térbio em 1% at. depositados nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450°C. Nota-se que o filme depositado em 350°C se destaca em relação às outras amostras apresentando maior intensidade de luminescência durante toda a varredura do comprimento de onda. Além disso, apresenta um pequeno desvio no último pico atingindo maior intensidade no comprimento em cerca de 610nm enquanto que os outros atingiram esta condição no comprimento em cerca de 615nm.

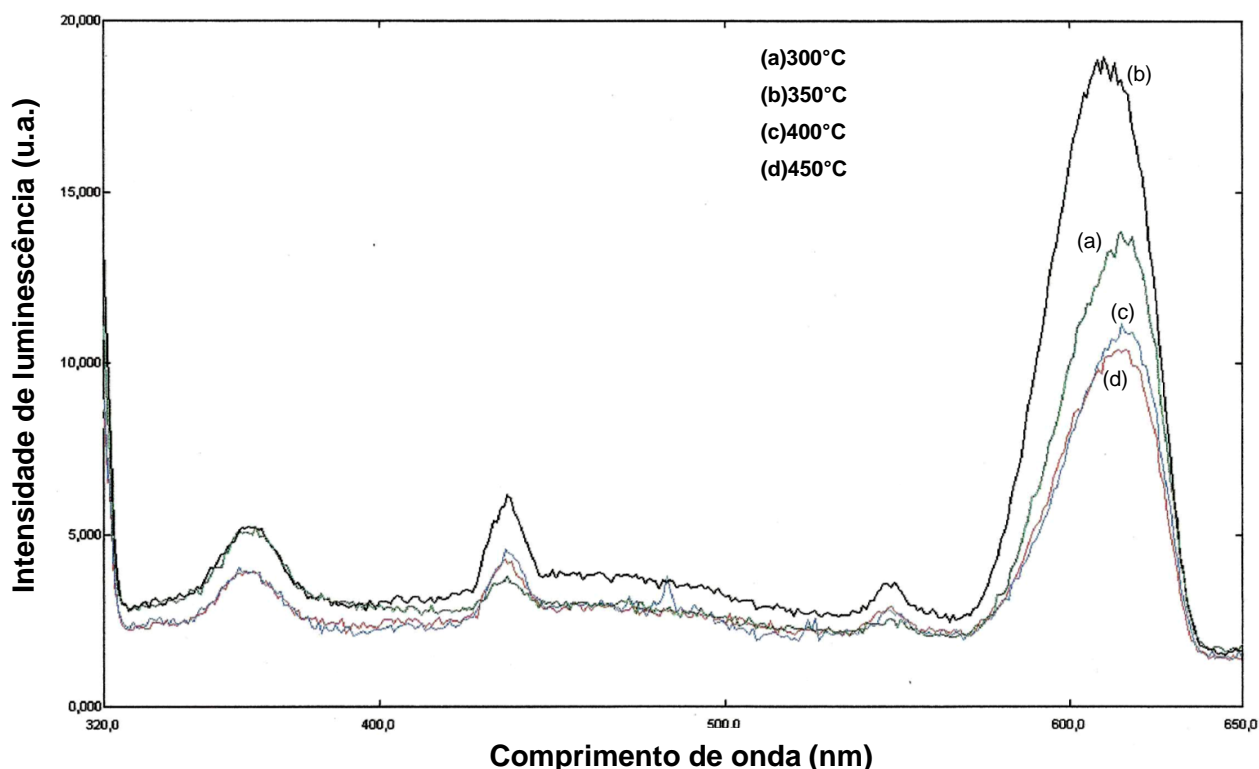


Figura 4.21 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 1% at. de térbio depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

Os filmes de alumina dopados com térbio 1% at. sendo excitados no comprimento de onda de 300nm, ou seja, radiação ultravioleta, absorvem a energia e emitem nos comprimentos de onda de 437 e 548nm, onde predomina a cor azul-verde como foi mostrado na figura 2.5 do espectro eletromagnético. A figura 4.22 mostra a foto obtida quando a amostra estava dentro do fluorímetro sendo irradiada pelo ultravioleta e emitindo na cor azul-esverdeado.

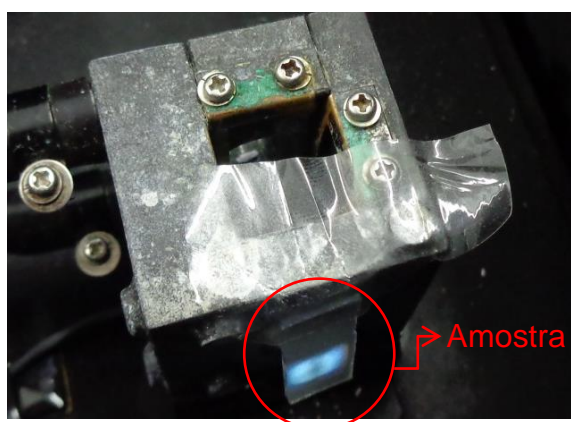


Figura 4.22 – Amostra do filme de alumina dopado com térbio em 1% at. depositado na temperatura de 300 °C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz na cor azul-esverdeado.

Os filmes de alumina dopados com 1% at. de manganês apresentaram um pico mais largo e com maior intensidade luminescente no comprimento de onda de aproximadamente 616nm. Na figura 4.23 são apresentados os espectros de emissão correspondentes aos filmes de alumina dopados com manganês em 1% at. nas quatro temperaturas de deposição utilizadas. Através desta figura pode-se dizer que a intensidade de luminescência diminui quando a temperatura de deposição aumenta.

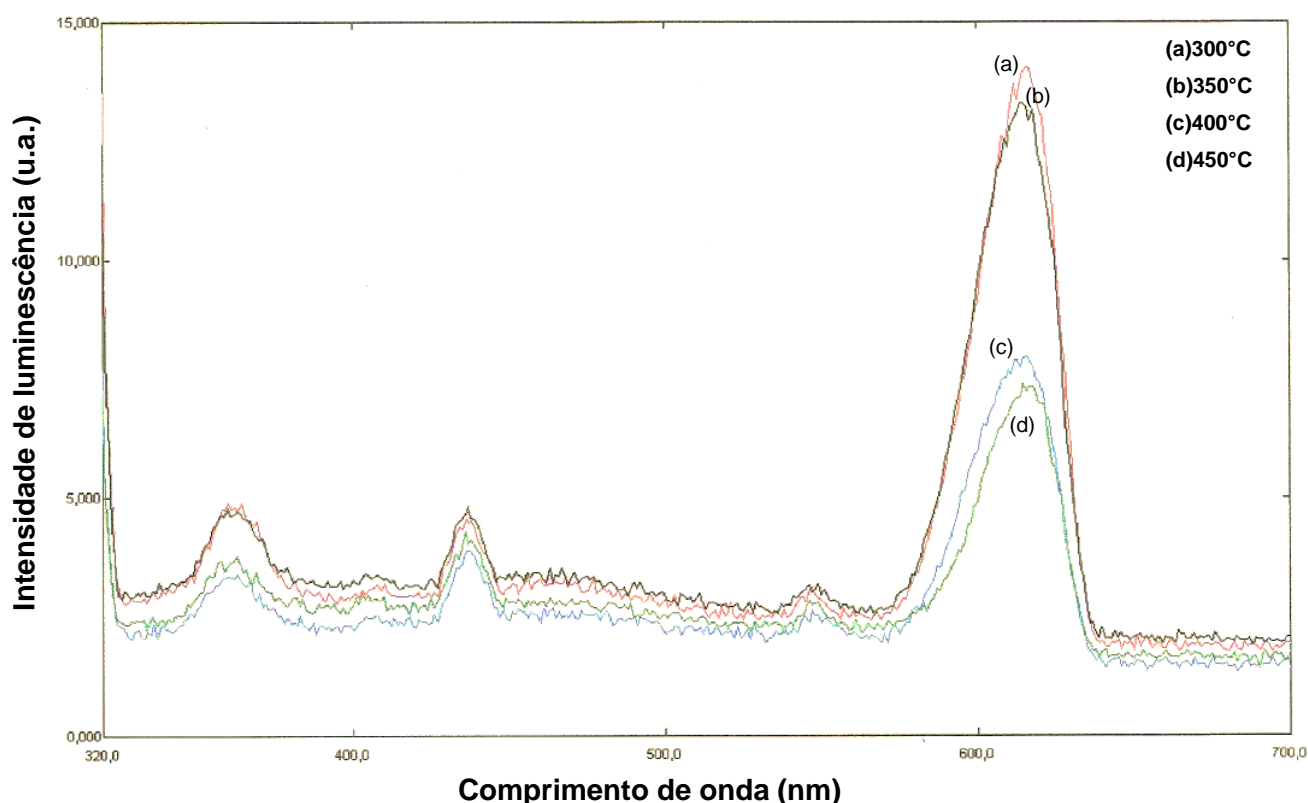


Figura 4.23 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

De acordo com o espectro eletromagnético, 616nm é correspondente a uma cor avermelhada visto que já se encontra no final da faixa do visível próximo ao infravermelho. A figura 4.24 mostra o filme de alumina dopado com manganês quando submetido a 300nm irradiando luz com uma cor avermelhada.





Figura 4.24 – Amostra do filme de alumina dopado com manganês em 1% at. no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz com uma cor avermelhada.

O comportamento da fotoluminescência dos filmes de alumina co-dopados com cério, térbio e manganês é mostrado na figura 4.25. Com o acréscimo de materiais luminescentes na rede hospedeira já era de se esperar um aumento na intensidade da luminescência quando excitado pelo comprimento de onda de 300nm. Quatro picos se destacam na figura. O primeiro pico de emissão das quatro amostras se localizam em 363 nm, o segundo em 437 nm, o terceiro em 548nm e o quarto em 614 nm sem considerar alguns pequenos desvios de algumas amostras.

O primeiro pico apresenta-se numa maior largura comparando com os outros picos. O terceiro pico provavelmente é influenciado pela presença do térbio na solução que já apresentou essa característica como reportado por Matínez-Martínez *et al.* (2010).

Outro fato interessante notar que no primeiro pico observa-se uma queda brusca na intensidade da luminescência quando a temperatura de deposição é aumentada. À medida que aumenta o comprimento de onda a diferença na intensidade de emissão diminui. No quarto pico verifica-se que há uma mudança no gráfico indicando as temperaturas 350 e 400°C as que apresentam maior intensidade luminescente. Porém, essa diferença é praticamente desprezível visto que neste pico centralizado em 614nm todas as temperaturas de substrato apresentam intensidade de fotoluminescência muito próxima.

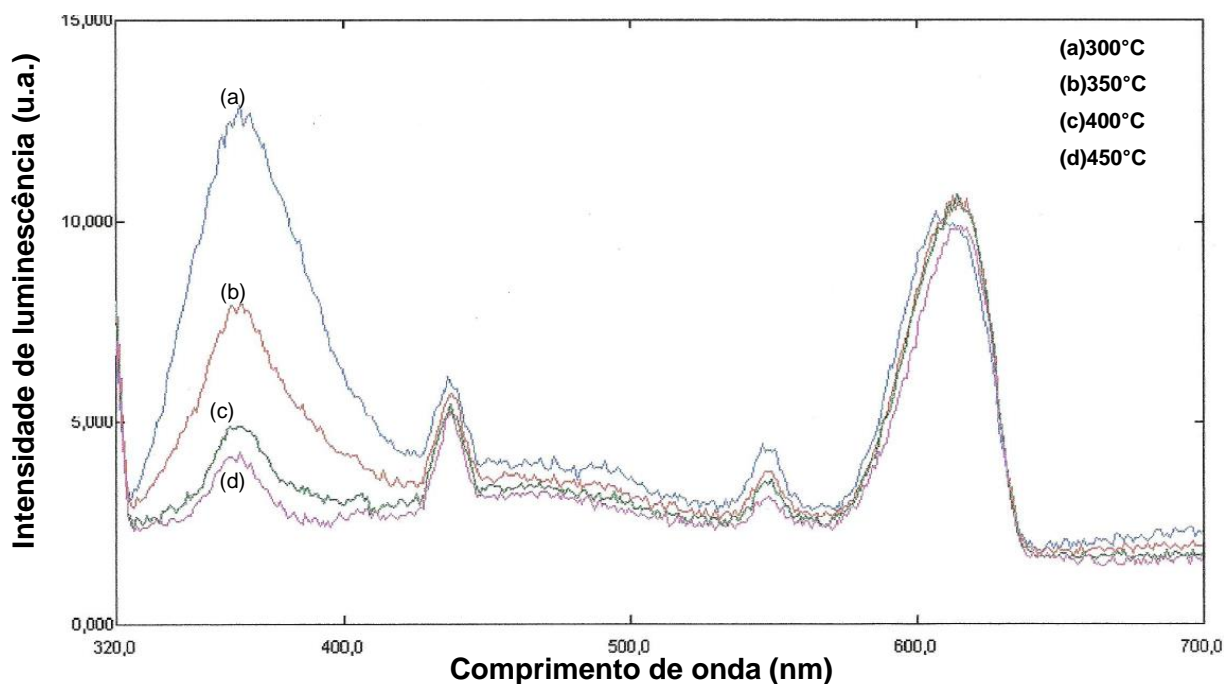


Figura 4.25 – Espectros de emissão de filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C.

Observa-se também uma redução na intensidade de luminescência da faixa que é associada ao cério - primeira banda larga do espectro, onde o pico central localiza em 363nm - da amostra do filme de alumina co-dopado com Ce, Tb e Mn comparado ao filme de alumina dopado somente com cério (figura 4.19). Fato semelhante a esse também foi relatado por Martínez-Martínez *et al.*(2010) e mostrado no tópico 2.5.

O objetivo desta dissertação era de obter a luz branca quando co-dopar com Ce, Tb e Mn a rede hospedeira de alumina. E como foram mostrados, os filmes de alumina dopados separadamente pelos elementos cério, térbio e manganês emitiram luz na cor azul, azul-esverdeado e vermelho, respectivamente. Sabe-se que com as cores primárias, azul, verde e vermelho obtém-se a cor branca. Porém, mesmo que os filmes depositados não tenham emitido luz nas cores mais intensas do azul, verde e vermelho foi possível obter a emissão da luz branca dos filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, como mostra a figura 4.26.

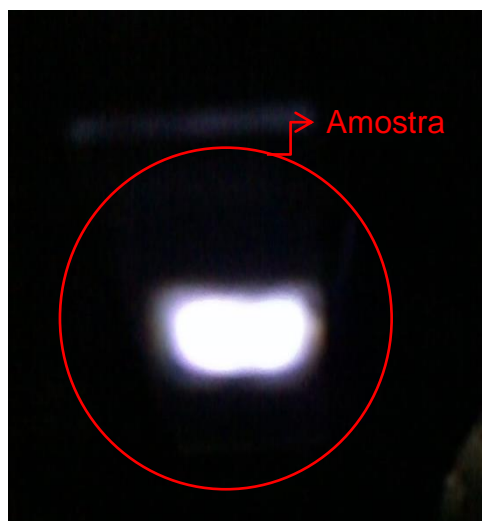


Figura 4.26 – Amostra do filme de alumina co-dopado 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz branca.

Comparando os resultados obtidos nessa dissertação com resultados do artigo de Martínez-Martínez *et al.*(2010) para filmes de alumina co-dopados com Ce 5% at., Tb 1% at. e Mn 1% at. depositados por spray-pirólise, ambos espectros (figura 2.9 e figura 4.25) obtiveram picos, não necessariamente iguais, nos comprimentos de onda referentes a cor azul, verde e vermelho conseguindo desta forma obter a luz branca que é algo de grande interesse para os sistemas de iluminação. Nesta situação convém destacar a eficiência da técnica de spray-pirólise em realizar as deposições de forma simples e apresentando resultados satisfatórios.

Considerando que o objetivo dessa dissertação é de analisar as características óticas dos filmes de alumina co-dopados com a finalidade de obter maior intensidade fotoluminescente, a melhor condição de deposição para os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com Ce 5% at., Tb 1% at. e Mn 1% at. apresentado foi da temperatura de substrato de 300°C, cujo tempo de deposição foi de 3 minutos e o fluxo de solução 0,5mL/min.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesse projeto, chegam-se as seguintes conclusões:

- Os filmes de alumina intrínsecos, dopado ou co-dopados depositados apresentaram muitas trincas. A temperatura e o fluxo exercem grande influência na morfologia do filme, uma vez que aumentando a temperatura de substrato e diminuindo o fluxo de solução a quantidade e/ou tamanho das trincas diminuíram. Entretanto a fotoluminescência se mostrou mais intensa nas amostras que foram depositadas na temperatura de 300°C;
- Na faixa de variações dos parâmetros de deposição considerados os filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês apresentaram espessura que variaram de 2,767 a 5,519  $\mu\text{m}$ ;
- Filme de alumina co-dopado com cério, térbio e manganês depositado na temperatura de substrato em 450°C apresentou transmitância ótica superior a 50% a partir da faixa do comprimento de onda de 410 nm. Este resultado explica porque este filme é o que apresenta menor intensidade de luminescência;
- As amostras apresentaram estrutura compatível com a gibbsite, todas as amostras de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , intrínsecos e co-dopados, embora tenham sido observadas alterações na ordem de intensidade;
- Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 5% at. de Ce apresentaram luminescência na faixa da cor violeta-azul, com uma banda centrada em 366 nm;
- Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 1% at. de Tb apresentaram luminescência na faixa da cor azul-verde, com bandas centradas em 437, 548 e 615 nm;
- Filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 1% at. de Mn apresentaram luminescência na faixa da cor avermelhada, com uma banda centrada em 616 nm;
- Com a co-dopagem dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn foi possível obter a luminescência emitindo luz branca,

demonstrando a viabilidade da aplicação da técnica de spray-pirólise para produção de materiais para sistemas de iluminação.

## CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES

Sugere-se para trabalhos futuros:

- A deposição de filmes de alumina co-dopados com cério, térbio e manganês com diferentes concentrações dos dopantes e/ou alteração na molaridade utilizada;
- Utilização de outros elementos dopantes na rede hospedeira;
- Utilização de outro substrato que apresente coeficiente de expansão térmica compatível com o do filme fotoluminescente.
- Otimizar a intensidade da emissão luminescente em função das características dos filmes de alumina co-dopados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abrão, A. (1994) Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.

Beckel, D., Dubach, A., Studart, A.R., Gauckler, L.J., (2006) Spray pyrolysis of  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  thin film cathodes. *Journal of Electroceramics* 16, 221 – 228.

Bunshah, R.O., (1982) Deposition technologies for film and coatings: development and applications. *Ed. Noyes Publications*.

Calero, A. C. I., (2000) Influência do oxigênio na fotoluminescência do  $\text{Er}^{+3}$  em a-Si:H. Dissertação de Mestrado – Campinas - SP – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Callister Jr., W.D., Rethwisch, D. G., (2012) Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D. K. (1983) Transparent Conductors - A Status Review. *Thin Solid Films* 102, 1-46.

Cicillini, S. A., (2006) Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante. Tese de doutorado. Ribeirão Preto – SP, Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – USP.

Dhonge, B.P., Matheus, T., Sundari, S.T., Thinaharan, C., Kamruddin, M., Dash, S., Tyagi, A.K. (2011) Spray pyrolytic deposition of transparent aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) films. *Applied Surface Science* 258, 1091–1096.

Facalde, T., (2010) Obtenção de filmes finos de YSZ sobre substrato poroso de LSM a partir da técnica de spray pirólise. Dissertação de mestrado – Porto Alegre – RS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

Faria Filho, F. M., (2012) Compostos do sistema ternário  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  dopados com Er para aplicação óptica. Dissertação de mestrado – Goiânia – GO, Universidade Federal de Goiás – UFG.

Ferreira, V., (2001) Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NbC}$ . Dissertação de mestrado – São Paulo – SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN.

García-Hipólito, M., Caldiño, U., Alvarez-Fragoso, O., Alvarez-Pérez, M. A., Martínez-Martínez, R., Falcony, C., (2007) Violet-blue luminescence from hafnium oxide layers doped with  $\text{CeCl}_3$  prepared by the spray pyrolysis process. *Physica Status Solidi A* 204, 2355-2361.

González, W., Álvarez, E., Matínez-Martínez, R., Yescas-Mendoza, E., Camarillo, I., Caldiño, U. (2012) Cold white light generation through the simultaneous emission from  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$  and  $\text{Mn}^{+2}$  in  $90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{DyCl}_3 \cdot 5\text{MnCl}_2$  thin film. *Journal of Luminescence* 132, 2130–2134.

INB (Indústria Nucleares do Brasil). Disponível em: <[http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?Secao\\_id=96&campo=79](http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?Secao_id=96&campo=79)>. Acesso em 17 de maio de 2013.

Kirk, R.E., Othmer, D.F. (1978) *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3ª Ed, New York, John Willey & Sons, V.2.

Kuo, D.-H., Cheung, B.-Y., Wu, R.-J., (2001) Growth and properties of alumina films obtained by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 398 – 399, 35 – 40.

Letailleur, A. A. (2011) High efficiency white luminescence of alumina doped ZnO. *Journal of Luminescence* 131, 2646–2651



Liu, C., Liu, Y., Ma, Q., He, H., (2010) Mesoporous transition alumina with uniform pore structure synthesized by alumisol spray pyrolysis. *Chemical Engineering Journal* 163, 133 –142.

Manifacier, J. C., Gasiot, J., Fillard, J. P., (1976) A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. Volume 9 Printed in Great Britain.

Martínez-Martínez, R., Álvarez, E., Speghini, A., Falcony, C., Caldiño, U. (2010) White light generation in  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}:\text{Tb}^{3+}:\text{Mn}^{2+}$  films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 518, 5724–5730.

Martínez-Martínez, R., Rivera, S., Yescas-Mendoza, E., Álvarez, E., Falcony, C., Caldiño, U. (2011). Luminescence properties of  $\text{Ce}^{+3}$ - $\text{Dy}^{+3}$  codoped aluminium oxide films. *Optical Materials* 33, 1320–1324.

Melo, Luciana O., (2001) Preparação e caracterização de filmes sol-gel de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dopados com  $\text{Li}^+$  visando possível aplicação em arquitetura. Dissertação de mestrado – São Carlos – SP, Universidade de São Paulo.

Monteiro, M. A. F., (2005) Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparados pelos métodos cerâmicos, combustão e pechini. Dissertação de Mestrado – São Paulo – SP, Universidade de São Paulo - USP.

Nassar, E. J. Ciuffi, K. J. (2003) Filmes de Titânio-Silício preparados por spin e dip-coating. *Química Nova* - vol. 26. N° 5, 674 – 677.

Ohring, M. (1991). *The Materials Science of Thin Films*. Capítulos 3 e 4, 79 – 177. Academic Press, Inc.

Özer, N., Cronin, J. P., Yao, Y., Tomsia, A.P., (1999). Optical properties of sol-gel deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59, 355–366.

PUC-RIO – Certificação Digital N° 0313430/CA. Disponível em: < [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0313430\\_07\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0313430_07_cap_03.pdf)>.

Acesso em 01 de julho de 2013.

PUC-RIO – Certificação Digital N° 0721254/CA. Disponível em: < [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721254\\_10\\_cap\\_01.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0721254_10_cap_01.pdf)>.

Acesso em 09 de janeiro de 2013.

Qi, P., Zhai, J., Yao, X. (2012) Microwave dielectric properties of the  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  thin films on alumina substrate. *Ceramics International* 38S, S197–S200.

Rainho, J. P.J. (2002) Titanossilicatos dopados com terras raras: síntese, caracterização estrutural e óptica. Tese de doutorado – Aveiro – Portugal, Universidade de Aveiro - Departamento de Física.

Revista Vértice - CREA-MINAS. Brasil investe em terras-raras. N° 11, p.20-21, abr/mai/jun. 2012. Disponível em: < <http://www2.cetem.gov.br/clipping/2012-abr-jun-revista-vertice-crea-mg-terras-raras.pdf>>. Acesso em 17 de fevereiro de 2013.

Rocha, R. A., Afonso, J. C. (2012) Manganês. Química Nova na Escola. Vol. 34, N° 2, p. 103-105. Disponível em: < [http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34\\_2/11-EQ-23-11.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/11-EQ-23-11.pdf)>. Acesso em 17 de fevereiro de 2013.

Sun, J., Zeng, J., Sun, Y., Du, H. (2013) Tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -coactivated  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$  with efficient energy transfer for white-light-emitting diode. *Journal of Luminescence* 138, 72–76.

Tabela periódica. Disponível em: <http://www.tabelaperiodicacompleta.com>> acesso em 18 de fevereiro de 2013.

Tatsch, P. J. Deposição de Filmes Finos. Disponível em: < <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em 02 de fevereiro de 2013.

VB Cor Digital. Disponível em: <  
[http://vbcordigital.blogspot.com.br/2011\\_01\\_01\\_archive.html](http://vbcordigital.blogspot.com.br/2011_01_01_archive.html)> acesso em 23 de  
fevereiro de 2013.

Viana, C. C.B., Paes Jr., H. R., (2005). Estudo da degradação da intensidade de  
luminescência em filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério - *Cerâmica*  
51, 24-29.

Viana, C.C.B. (2005) Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério  
depositados por spray-pirólise. Tese de doutorado – Campos dos Goytacazes – RJ,  
Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Zhu, Z., Liu, D., Liu, H., Wang, X., Fu, L., Wang, D. (2012) Photoluminescence  
properties of Tb<sup>3+</sup> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microfibers via a hydrothermal route followed by heat  
treatment. *Ceramics International* 38, 4137– 4141.

## ANEXO I

## Padrão JCPDS (70-2038)

70-2038	Quality: C	Al(OH) <sub>3</sub>
CAS Number:		Aluminum Hydroxide
Molecular Weight: 78.00		Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Volume[CD]: 427.98		Ref: Saalfeld, H., Wedde, M., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 139, 129 (1974)
Dx: 2.421	Dm:	
Sys: Monoclinic		
Lattice: Primitive		
S.G.: P2 <sub>1</sub> /n (14)		
Cell Parameters:		
a 8.684	b 5.078	c 9.736
α	β 94.540	γ
I/Cor: 1.76		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.54060		
Filter:		
d-sp: calculated		
ICSD #: 006162		
Mineral Name:		
Gibbsite		

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
43.313	8	1	1	4	58.396	7	1	3	2	69.511	3	3	3	3
43.617	2	3	0	3	58.503	17	2	3	0	69.711	5	5	2	2
44.094	121	3	1	3	58.996	5	1	3	2	69.711	5	4	0	6
44.177	71	2	0	4	58.996	5	2	3	1	70.198	1	2	3	4
44.429	7	4	0	2	59.385	9	4	0	4	70.583	14	1	2	6
44.674	9	2	2	2	59.385	9	3	0	5	70.583	14	4	3	0
45.013	4	2	1	4	59.937	1	0	2	5	70.806	8	4	3	1
45.370	89	0	2	3	59.937	1	0	1	6	70.983	9	2	2	6
45.524	51	4	1	0	60.131	4	3	2	4	70.983	9	4	2	4
45.817	3	4	1	1	60.131	4	1	1	6	71.478	21	3	1	6
46.114	16	1	2	3	60.379	5	4	2	2	71.833	4	5	1	4
46.114	16	2	2	2	60.966	5	5	1	2	71.833	4	4	3	1
47.317	67	4	0	2	61.249	7	2	3	2	72.547	6	4	3	2
47.317	67	3	1	3	61.430	7	5	1	3	72.547	6	5	1	5
47.843	4	2	1	4	61.576	3	4	2	3	73.315	1	3	0	7
48.125	1	4	1	2	61.710	2	1	2	5	73.620	1	6	0	4
48.125	1	3	2	1	61.889	4	1	1	6	74.205	4	5	2	3
48.851	1	1	0	5	62.411	11	2	3	2	74.205	4	2	2	6
49.150	1	3	2	1	62.411	11	3	1	5	74.423	2	3	3	4
49.262	1	2	2	3	62.615	6	2	2	5	74.684	3	4	2	4
50.453	107	3	1	4	62.853	2	5	0	3	74.684	3	5	2	2
50.453	107	3	2	2	62.853	2	2	0	6	74.924	2	3	2	6
50.627	58	1	1	5	63.265	2	1	3	3	75.460	2	0	4	1
50.778	6	4	1	2	63.687	71	3	3	0	75.652	4	1	4	0
52.096	97	0	2	4	64.538	43	4	1	5	75.769	5	4	3	3
52.096	97	4	1	3	64.538	43	6	0	0	75.769	5	6	2	0
52.266	53	1	1	5	65.019	2	2	3	3	75.887	3	1	3	5
52.595	10	1	2	4	65.019	2	4	2	3	76.049	10	2	1	7
53.271	1	2	1	5	65.164	2	5	2	0	76.049	10	3	1	7
53.874	10	1	2	4	65.164	2	5	2	1	76.264	7	1	4	1
54.335	93	3	1	4	65.465	1	2	2	5	76.527	2	5	0	5
54.491	60	4	0	4	65.722	2	5	1	3	76.527	2	1	4	1
54.491	60	3	2	3	65.722	2	2	1	6	76.711	1	6	1	3
55.328	22	2	2	4	66.027	53	6	0	2	76.711	1	2	3	5
55.768	9	4	2	0	66.027	53	3	3	2	77.158	6	6	2	2
55.971	8	4	1	3	66.345	8	5	1	4	77.302	6	6	2	1
55.971	8	1	3	1	66.537	39	3	1	6	77.592	3	3	3	4
56.077	11	4	2	1	66.693	20	2	3	3	77.687	4	0	4	2
56.077	11	5	1	0	67.425	2	0	3	4	78.446	8	2	4	0
56.280	6	1	3	1	67.425	2	6	1	0	78.545	11	0	2	7
56.406	1	2	1	5	67.699	14	3	3	2	78.545	11	1	2	7
57.248	3	4	2	1	67.831	9	1	3	4	78.709	6	7	0	1
57.785	20	2	2	4	68.754	24	0	2	6	78.832	15	0	0	8
57.991	20	5	1	2	68.934	18	1	2	6	78.832	15	1	4	2
57.991	20	4	2	2	68.934	18	1	3	4	79.053	11	5	3	0
58.396	7	5	0	3	69.349	6	6	0	2	79.331	3	2	3	5

## ANEXO II

## Padrão JCPDS (03-0146)

