

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE ALUMINA DOPADOS COM
CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE

CÁTIA CRISTINA BRITO VIANA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO/2005

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE ALUMINA DOPADOS COM CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

CÁTIA CRISTINA BRITO VIANA

“Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais” .

ORIENTADOR: PROF. HERVAL RAMOS PAES JR.

CAMPOS DOS GOYTACAZES
DEZEMBRO/2005

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE ALUMINA DOPADOS COM CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

CÁTIA CRISTINA BRITO VIANA

“Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais” .

ORIENTADOR: PROF. HERVAL RAMOS PAES JR.

Aprovada em 20 de dezembro de 2005.

Comissão examinadora:

Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr. (DSc., Física – COPPE/UFRJ)

Prof. Marcelo Silva Sthel (DSc., Física – LCFIS/CCT/UENF)

Prof. Anatoliy N. Matlakhov (PhD., Ciências Físicas - LAMAV/CCT/UENF)

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (D.Sc., Eng. de Materiais – LAMAV/CCT/UENF)

*“Quando um homem não encontra a si mesmo,
não encontra nada”.*

(Johann Wolfgang von Goethe)

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese aos meus queridos Carlos Maurício e Cadu.

AGRADECIMENTOS

Agradeço hoje e sempre aos meus pais. Meu pai Gerson, pelas lições sobre a necessidade de estudar, conhecer, saber e por muitas vezes ter tido a humildade de aprender português e matemática para me ensinar. Valeu pai! Minha mãe, M^a Clotilde, por seu amor nas horas em que tudo parecia dar errado. Você foi meu consolo muitas vezes pelo telefone devido à distância.

Agradeço a minha irmã Elisabete por seu amor e a toda a minha família que é meu apoio, sobretudo a M^a dos Prazeres Araújo (*in memoriam*), minha avó, que torcia por mim independente do que eu fizesse e era uma certeza de amor.

Agradeço a Carlos Maurício Fontes Vieira por colaborar e partilhar em todos os momentos deste trabalho e da minha vida.

Agradeço a Carlos Eduardo, meu filho, que é a razão da minha paz e alegria constante.

Agradeço ao Prof. Herval R. Paes Jr., meu orientador, por todos estes anos de parceria, nos quais sempre foi muito correto e que principalmente nunca perdeu a paciência e o humor.

Agradeço muito:

A Victor Ribeiro Barbosa por estar sempre pronto a colaborar no preparo do sistema de deposição e das amostras.

Ao Prof. Anatoliy Matlakov pelas fotos em Microscopia Ótica e pela constância e contribuição em todas as bancas dos meus trabalhos que participou.

A todos os professores e colegas da graduação e pós-graduação do Lamav em especial ao Prof. Sérgio Neves Monteiro pelo apoio nos períodos difíceis, ao Prof. Rubén Sánchez, ao Prof. Guerold Bobrovinitch.

Ao LQFPP/CBB/UENF pelas análises espectrofotométricas, em especial a André (Pink), Beto e Prof^a. Olga.

Ao LCQUI/CCT/UENF pela utilização do espectrofotômetro, em especial ao mestrando Thiago, Prof^a. Maria Cristina Canela e a Prof^a. Christiane Fernandes.

A Rosane da Silva Toledo Manhães (LCFIS/CCT/UENF) pelas análises por difração de raios-X.

A COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro pela realização das análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao LECIV/CCT/UENF pela realização das análises por fluorescência de raios-X, em especial a André Flor Manhães pela boa vontade freqüente e ao Prof. Jonas Alexandre por autorizar as medidas.

Ao Centro de Pesquisa Renato Archer (CenPRA) em especial a: Prof^a. Alaíde P. Mammanna pelo entusiasmo e acolhida, a Thebano E. de Souza pela colaboração inesperada e incondicional e a Dra. Simone Trippe pelo compromisso em ajudar nas medidas de espessura utilizando o equipamento do DF/Puc-Rio. Obrigada é pouco.

A Rui e Leandro da Shimadzu do Brasil S.A. pelo auxílio na compreensão das análises por fluorescência de raios-X.

A Thereza Sanchez pela amizade e pelas análises térmicas.

A Manoel García-Hipólito (Cinvestav/UNAM/México) pela troca de idéias por e-mail que contribuíram para o entendimento dos resultados de fotoluminescência.

Aos meus oftalmologistas, em especial Dr. Henrique Amorim, por salvarem meus olhos.

As amigas Adriana Menezes, Tânia Lima (CenPRA), Profa. Ana Lúcia Diegues Skury (Lamav) pela torcida.

Aos queridos companheiros de laboratório: Selma, Sarah, Renan, Josemar, Cezar, João Paulo, Cláudio André, Douglas, Alzimar e Anderson pelos momentos de descontração.

A todos que de alguma forma contribuíram. Obrigada!

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XIX
Resumo	XX
Abstract	XXI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVAS	5
CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. Displays Planos	6
4.2. Terras-raras	9
4.3. Luminescência	11
4.3.1. Notação de Russell-Saunders	13
4.3.2. Mecanismos de Excitação e Emissão Luminescente em Óxidos Dopados com Terras-raras	17
4.3.2.1 – Quenching da Luminescência	23
4.4. Luminescência de Óxidos Dopados com Terras-raras	25
4.5. Filmes Finos de Alumina Dopados com Terras-raras	28
4.5.1. Propriedades Óticas	28
4.5.2. Propriedades Estruturais	34
4.6. Técnicas de Deposição	38
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA	47
5.1. Obtenção das Amostras	48
5.1.1. Corte dos Substratos	48
5.1.2. Limpeza dos Substratos	48
5.1.3. Preparo das Soluções	49
5.1.4. Tratamento Térmico	50
5.2. Deposição por Spray-pirólise	50

5.3. Caracterização Ótica	53
5.3.1. Medida da Fotoluminescência	53
5.3.2. Medida da Transmitância Ótica (T) e da Absorção Ótica (A)	55
5.4. Caracterização Estrutural	57
5.4.1. Difração de Raios-X	57
5.4.2. Análise Térmica	58
5.5. Caracterização Morfológica	60
5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	60
5.5.2. Microscopia Ótica	61
5.6. Caracterização Composicional	62
5.6.1. Fluorescência de Raios-X (XRFS)	62
5.6.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	62
5.7. Medida da Espessura	63
CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
6.1. Influência da solução precursora na fotoluminescência de filmes de óxido de alumínio dopados com cério	64
6.2. Filmes de óxido de alumínio dopados com térbio	67
6.3. Filmes de óxido de alumínio dopados com cério	72
6.3.1. Caracterização Morfológica	72
6.3.1.1. Microscopia Ótica	72
6.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	78
6.3.2. Análise térmica	84
6.3.3. Caracterização Composicional	87
6.3.4. Caracterização Estrutural	91
6.3.5. Caracterização Ótica	93
6.3.5.1. Análise dos espectros de excitação	93
6.3.5.2. Absorção Ótica	100
6.3.5.3. Medida da Transmitância	103
6.3.5.4. Determinação do <i>gap</i> ótico	105
6.3.5.5. Medida da emissão fotoluminescente	106
6.3.5.5.1 – Variação da concentração de cério	108
6.3.5.5.2. Efeito da temperatura de deposição	111
6.3.5.5.3. Amostras envelhecidas	114

6.3.5.5.4. Efeito de tratamentos térmicos	116
6.3.6. Medida da espessura	120
CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	124
CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de construção de dois displays planos. (a) TFEL (Törnqvist, 1992) e (b) dispositivo montado utilizando a tecnologia <i>color-by-blue</i> .(iFire Technology Inc.)	8
Figura 2 – Espectro eletromagnético identificando as faixas de radiações.	11
Figura 3 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.	13
Figura 4 – (a) Diagrama de níveis de energia do Ce^{+3} inserido em um silicato de ítrio (Bosze <i>et al.</i> , 2003) e (b) Diagrama de níveis de energia do Tb^{+3} em matriz de alumina (Ishizaka <i>et al.</i> , 2002).	15
Figura 5 – (a) Espectro de emissão típico de um material luminescente onde o ativador da luminescência é o íon Ce^{+3} (Bosze <i>et al.</i> , 2003), (van Pieteron <i>et al.</i> , 2001) e (b) Espectro de emissão de um filme fino de alumina dopado com térbio (Ishizaka <i>et al.</i> , 2002).	17
Figura 6 – Processos de transferência de elétrons do tipo aceitador e do tipo doador em isolantes dopados com terras-raras (Happek <i>et al.</i> , 2000).	19
Figura 7 – Sobreposição espectral do espectro de emissão de D e do espectro de absorção de A indicada na parte hachurada (Blasse e Grabmaier, 1994).	24
Figura 8 – Espectros de emissão fotoluminescente de filmes finos de óxido de ítrio-alumínio dopados com (1) Ce, (2) Eu e (3) Tb, depositados por spray-pirólise (Esparza <i>et al.</i> , 1998).	26

Figura 9 – (a) Espectro de luminescência de filmes de alumina dopados com Tb ⁺³ a 10% mol. tratados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C utilizando $\lambda_{EX} = 260$ nm; (b) Espectro de luminescência de filmes finos de alumina dopados com Tb ⁺³ nas concentrações de 2 a 15% mol. tratados a 800 °C. Comprimento de onda de excitação de 260 nm (Ishizaka <i>et al.</i> , 2001 – A).	32
Figura 10 – Tempo de vida (eixo vertical esquerdo) das emissões ⁵ D ₄ dos filmes finos de alumina dopados com Tb ⁺³ nas concentrações 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15 % mol. (eixo horizontal superior) e tempo de vida (eixo vertical esquerdo) para filmes de alumina dopados a 10 % mol. tratados a 300,400, 500, 600, 700 e 800 °C (eixo horizontal inferior). Análise termogravimétrica (eixo vertical direito e eixo horizontal inferior) para filmes de alumina intrínseca (Ishizaka <i>et al.</i> , 2001 – A).	34
Figura 11 – Diagrama representativo da seqüência de transformação de fases dos hidróxidos e oxidróxidos de alumínio à α -alumina em função da temperatura [Wefers e Misra, 1987].	35
Figura 12 – Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) para filmes finos de alumina intrínsecos e dopados com Er ⁺³ (Kurokawa <i>et al.</i> , 1998 – A).	37
Figura 13 – Quatro processos de deposição por spray-pirólise (Bohac, 2000).	41
Figura 14 – Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.	42
Figura 15 – Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização de filmes de óxido de alumínio intrínsecos e dopados com cério e térbio depositados por spray-pirólise.	47

Figura 16 – Fluxograma das etapas de limpeza dos substratos utilizados na deposição por spray-pirólise.	49
Figura 17 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise disponível no LAMAV/CCT/UENF.	52
Figura 18 – Diagrama esquemático do Fluorímetro F-4500 da Hitachi disponível no LQFPP/CBB/UENF.	54
Figura 19 – Espectro de luminescência de um filme fino $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce}$ 5% at. na condição como-depositado com sua respectiva deconvolução em duas gaussianas representadas por A1 e A2 (Viana <i>et al.</i> , 2001).	55
Figura 20 – Diagrama de blocos representado o esquema funcionamento do espectrofotômetro disponível no LCQUI/CCT/UENF.	56
Figura 21 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF.	58
Figura 22 – Diagrama esquemático de sistemas de análise térmica (Haines, 1995).	59
Figura 23 – Diagrama esquemático do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva Shimadzu modelo EDX900 disponível no LECIV/CCT/UENF.	62
Figura 24 – Espectro de excitação de filmes preparados com (a) nitrato de alumínio dopado com cério, (b) nitrato de alumínio intrínseco, (c) cloreto de alumínio dopado com cério e (d) cloreto de alumínio intrínseco, todas as amostras depositadas em 300 °C. Comprimento de onda de emissão mantido em 405 nm.	66

- Figura 25. Espectros de fotoluminescência de filmes preparados com soluções de (a) nitrato de alumínio dopado com cério, (b) nitrato de alumínio intrínseco, (c) cloreto de alumínio dopado com cério (d) cloreto de alumínio intrínseco, todas as amostras depositadas em 300°C. Comprimentos de onda de excitação mantidos em (1) 325 nm e (2) 300 nm. 67
- Figura 26 – Espectro de excitação para filmes finos de alumina dopados com térbio utilizando comprimento de onda de emissão fixado em: a) 542 nm e b) 488 nm. Inserido na figura (a) observa-se a variação de intensidade do pico em 470 nm obtido a partir da emissão fixada em 542 nm com o aumento da concentração de dopante na solução precursora. 68
- Figura 27 – Espectros de emissão fotoluminescente de filmes finos de alumina dopados com térbio nas concentrações 1, 3, 5 e 10% at na condição de como-depositados. 69
- Figura 28 – Comparação de luminescência antes e após tratamento térmico dos picos (GRÁFICO 1) 353, 405, 488 e 542 nm para amostras dopadas com 1% at. de Tb e dos picos (GRÁFICO 2) 430, 488 e 542 nm para amostras dopadas com 10% at. de Tb. 71
- Figura 29 – Micrografia ótica, utilizando campo claro, da morfologia da superfície de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C. Aumento de 200X. 72
- Figura 30 – Micrografias óticas, utilizando luz polarizada, de filmes de óxido de alumínio como-depositados a 300°C dopados com cério nas concentrações de (a) 1; (b) 3 e (c) 10% at. . Aumento de 200X. 73

Figura 31 – Micrografias óticas da morfologia da superfície de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério e depositados a (a) 350°C; (b) 400°C e (c) 500°C. Aumento de 200X.	75
Figura 32 – Micrografias óticas obtidas com luz polarizada de filmes de óxido de alumínio tratados a 300°C durante oito horas e dopados com (a) 1; (b) 3 e (c) 10% at. de cério. Aumento de 200X.	77
Figura 33 – Esquema do modelo que explica a geração de tensões internas no filme: (a) tensão residual de tração e (b) tensão residual de compressão (Haanappel <i>et al.</i> , 1994).	77
Figura 34 – Morfologia obtida por MEV de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C na condição de como-depositado utilizando aumento de (a) 1000X e (b) 20.000X.	78
Figura 35 – Micrografia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C com aumentos de (a) 1.000X e (b) 5.000X.	79
Figura 36 – 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 (a) 1.000X e (b) 5.000X.	81
Figura 37 – Mapeamento dos elementos Al, Cl e Ce de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério tratado a 300°C durante oito horas na região apresentada (mostrada na Figura 36 (b)).	82
Figura 38 – EDS de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério tratado a 300°C durante oito horas (morfologia mostrada na Figura 36 (b)).	83

Figura 39 – Termograma de um filme fino de alumina intrínseca depositado a 300°C indicando as análises em TG, DTG e DTA.	84
Figura 40 – Termogramas de filmes finos de alumina dopadas com (a) 1% at. de cério; (b) 5% at. de cério e (c) 10% at. de cério depositados a 300°C.	86
Figura 41 – Termograma de filme fino de alumina dopada com 5% at. de cério depositado a 300°C mantido durante a análise a 300°C durante duas horas.	87
Figura 42 – 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 depositadas a 350, 450 e 500°C.	91
Figura 43 – Difrátograma de raios-X de um filme de óxido de cério depositado a 300°C e tratado termicamente a 300°C durante oito horas.	92
Figura 44 - Difrátograma de raios-X de uma pasta de óxido de cério obtida após o tratamento térmico do pó de cloreto de cério a 300°C durante duas horas.	93
Figura 45 – (a) Espectro de excitação normalizado pelo pico de um filme fino como-depositado de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 4 % at. para $\lambda_{\text{em}} = 365$ nm. (b) Área das gaussianas obtidas da deconvolução de espectros de excitação de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ nas concentrações de 1 – 5 e 10% at. na condição de como-depositados. (A1: $x_{\text{c}} = 270$ nm; A2: $x_{\text{c}} = 300$ nm e A3: $x_{\text{c}} = 320$ nm).	94

Figura 46 – Espectro de excitação de um pó de cloreto de cério (I) hidratado; (II) tratado a 300°C durante duas horas e (III) tratado a 300°C durante oito horas, utilizando comprimentos de onda de emissão fixados em 365 e 395 nm.	96
Figura 47 – (a) Espectro de excitação normalizado pelo pico de um filme fino de Al ₂ O ₃ :Ce 4 % at. tratado termicamente a 300°C durante oito horas com $\lambda_{ex} = 395$ nm (b) Área das gaussianas obtidas da deconvolução de espectros de excitação de filmes finos de Al ₂ O ₃ :Ce nas concentrações de 1 – 5 e 10% at. tratados termicamente. (A1: $x_c = 270$ nm; A2: $x_c = 300$ nm e A3: $x_c = 320$ nm).	98
Figura 48 – Espectros de excitação de filmes de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de (a) 1; (b) 5 e (c) 10% at., depositados a 350, 400, 450 e 500°C. $\lambda_{em} = 395$ nm.	99
Figura 49 – Curva de absorção de um filme de alumina dopada com 5% at. de cério depositada a 300°C na condição de como-depositada.	100
Figura 50 – Espectro de absorção de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado termicamente a 300°C durante oito horas.	101
Figura 51 – Espectro de absorção de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério depositados a 350, 450 e 500°C.	102
Figura 52 – Curva de transmitância de um filme de óxido de alumínio intrínseco depositado a 300°C utilizando vidro como substrato.	103
Figura 53 – Curva de transmitância de filmes de óxido de alumínio dopados com cério em 1-5 e 10% at. (a) como-depositados e (b) tratados a 300°C.	104

Figura 54 – Banda de luminescência de filme de alumina intrínseco depositado a 300°C por spray-pirólise (a) como-depositado e (b) tratado termicamente a 300°C durante oito horas.	107
Figura 55 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com cério nas concentrações de 1-5 e 10% at. na condição de como-depositados.	108
Figura 56 - Luminescência integrada média obtida dos espectros de 14 amostras de cada concentração de dopante – 1-5 e 10% at. de cério – depositadas a 300°C.	109
Figura 57 – Área sob as gaussianas centradas em 365 nm e 395 nm: A1 e A2, respectivamente, obtidas a partir da deconvolução dos espectros de emissão de filmes de Al ₂ O ₃ :Ce na condição de como-depositados.	110
Figura 58 – Espectro de emissão do pó de CeCl ₃ .7H ₂ O mostrando sua deconvolução em duas gaussianas centradas em 345 e 365 nm.	111
Figura 59 – Espectros de emissão de filmes de óxido de alumínio dopados com (a) 1%; (b) 5% e (c) 10% at. de cério depositados a 350, 400, 450 e 500°C.	112
Figura 60 – Curvas da luminescência integrada em função da concentração de dopante para as temperaturas de deposição fixadas em 350, 400, 450 e 500°C.	113
Figura 61 – Espectros de emissão luminescente de filmes finos de alumina dopados com (a) 1% ; (b) 2%; (c) 3%, (d) 4% , (e) 5%, (f) 7% e (g) 10% at de cério nas condições de não-envelhecidos (NENV) e envelhecidos (ENV 15).	115

Figura 62 – Área sob os picos centrados em 365 (A1) e 395 nm (A2) para amostras envelhecidas por 15 dias em função da concentração de dopante.	116
Figura 63 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com cério em (a) 1, (b) 5, (c) 10 % at. nas condições de (a) como-depositadas e (b) envelhecidas, após tratamento térmico a 300°C durante oito horas.	117
Figura 64 – Área das três gaussianas obtidas a partir da deconvolução dos espectros de filmes de alumina dopados com cério (a) como-depositados e (b) envelhecidos tratados termicamente a 300°C durante oito horas. (A1: Xc = 365 nm; A2:Xc=395 nm e A3:Xc=420 nm).	119
Figura 65 – Razão A1/A2 obtida da deconvolução dos espectros de emissão das amostras como-depositadas (CD) e envelhecidas (ENV) após tratamento térmico.	120

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Configurações eletrônicas dos elementos da série dos lantanídeos (Russell, 1982).	10
Tabela II – Análise qualitativa e as quantidades relativas dos elementos presentes em amostras de filmes de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de 1, 3, 5 at. na solução precursora.	88
Tabela III – Quantidades relativas de alumínio, cloro e cério presentes em amostras de filmes de óxido de alumínio dopados com 1-5, 7 e 10% at. de cério.	89
Tabela IV – Quantidades relativas de Al, Cl e Ce em filmes de óxido de alumínio dopados com 1, 5 e 10% at. de cério depositados nas temperaturas de 350, 450 e 500°C.	90
Tabela V – Valor do <i>gap</i> ótico de filmes de óxido de alumínio como-depositados dopados com cério nas concentrações 1-5 e 10% at.	105
Tabela VI – Valores de área (A_n) obtidos da deconvolução em três gaussianas fixadas em ($n = 1$) 365, ($n = 2$) 395 e ($n = 3$) 420 nm para amostras como-depositadas e envelhecidas tratadas a 300°C.	118
Tabela VII – Medida da espessura de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério depositados a 300°C utilizando a perfilometria.	121

Resumo de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais/CCT/UENF

FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE ALUMINA DOPADOS COM CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE

Cátia Cristina Brito Viana

20 de dezembro de 2005

Filmes de alumina dopados com cério depositados por spray-pirólise obtidos nesta Tese possuem luminescência na faixa da cor violeta-azul e são, portanto, possíveis candidatos a emissores em *displays* planos luminescentes. A morfologia das amostras mostrou ser bastante influenciada pela temperatura de deposição e pelas condições de tratamento térmico. Com o aumento da temperatura de deposição, as amostras apresentaram menos rugosidade e trincas. Embora os resultados apontem para uma melhora na morfologia com o aumento da temperatura de deposição, a luminescência das amostras depositadas em temperaturas maiores que 300°C diminuiu consideravelmente, indicando, portanto que amostras depositadas a 300°C possuem melhores propriedades luminescentes. Os resultados indicaram que os responsáveis pelas mudanças nos espectros, relacionadas à intensidade e comprimento de onda, são as moléculas de cloreto de cério presentes nas amostras e ainda, os centros de absorção da luminescência, atribuídos aos íons Ce^{+4} formados pela oxidação do Ce^{+3} provocada pelo aumento da temperatura. As características espectrais e também a intensidade dos espectros são afetadas ainda por variações na concentração de dopante e no tempo de envelhecimento das amostras. Nas amostras como-depositadas a 300°C não foi observada a saturação da emissão com aumento da concentração de dopante. O *quenching* só foi observado em amostras depositadas em maiores temperaturas de substrato. No caso das amostras envelhecidas, as mudanças no comportamento dos espectros são atribuídas a perda de emissores por volatilização e ainda ao efeito nefeuolaxético.

Abstract of Thesis presented to Programa de Pós-graduação em Engenharia e
Ciência dos Materiais/CCT/UENF

PHOTOLUMINESCENCE OF ALUMINA FILMS DOPED WITH CERIUM DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS

Cátia Cristina Brito Viana

20th December of 2005

Alumina films doped with cerium deposited by spray pyrolysis technique obtained in this Thesis have luminescent emission in the range of violet-blue color and can be applied to luminescent flat panel displays. Morphology of the samples shown to be very affected by deposition temperature and heat treatment conditions. On increasing of the deposition temperature above 300°C, samples shown less roughness and cracks. Although the results pointed to a better morphology on increasing of the deposition temperature, luminescence of the samples decreases significantly in those conditions. It indicates that the samples deposited at 300°C offer better luminescent properties. The results indicated that the responsible by the changes on spectra related to intensity and central wavelength were the cerium chloride molecules presents in samples and the absorbing center of the luminescence, the Ce⁺⁴ ions, in this case, formed by Ce⁺³ oxidation due to increase of the temperature. The spectral characteristics and the intensity of the spectra are affect in addition by variation on doping concentration and the aging of the samples. In as-deposited samples at 300°C the quenching of emission due the increase of doping concentration was not observed. This behavior was just observed in samples deposited at temperatures higher than 300°C. In case of aged samples, changes on spectra behavior were attributed to the loss of emitting specimens and to nepheulaxetic effect.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A engenharia de materiais tem como principal meta descobrir e caracterizar novos materiais a serem aplicados em diversas áreas da ciência visando sobretudo o avanço tecnológico. A tecnologia de filmes finos, unida aos propósitos da engenharia de materiais, tem como objetivo desenvolver novos materiais a serem aplicados em geração de energia, tais como células solares e células a combustível, dispositivos de microeletrônica e optoeletrônica e além disto, aplicar materiais na forma de filmes finos capazes de substituir materiais na forma de volume, podendo reduzir, inclusive, seus custos de produção.

Dezenas de técnicas de deposição de filmes finos são conhecidas (Ohring, 1991). A escolha de uma determinada técnica está diretamente ligada à aplicação requerida ao material. Uma avaliação entre as técnicas permite escolher a que propiciará mais uniformidade, homogeneidade, pureza, baixo custo ou qualquer outra característica requerida ao material ou ao processo produtivo.

Dentre os inúmeros dispositivos eletrônicos que são construídos através de deposições de filmes, os *displays* planos merecem destaque, sobretudo por serem utilizados na construção dos monitores mais modernos encontrados atualmente no mercado. Os *displays* planos começaram a ser utilizados há cerca de 30 anos, entretanto há apenas cerca de cinco anos a utilização de *displays* planos em substituição aos monitores que empregam tubos de raios catódicos vem crescendo, graças sobretudo às vantagens relativas ao seu desempenho e *design*. Na tecnologia de *displays* planos podem ser encontrados *displays* de cristal líquido (LCD), *displays* planos orgânicos eletroluminescentes (OLED) e os *displays* planos inorgânicos eletroluminescentes (Tannas Jr. , 1994).

Para a viabilização da produção de *displays* planos inorgânicos luminescentes são requeridos sobretudo materiais capazes de emitir em uma das três cores básicas para a formação da imagem: vermelho, verde ou azul e técnicas de deposição de filmes finos capazes de depositar sobre grandes áreas e em larga escala (Ortiz *et al.*, 1999), (Esparza *et al.*, 1998), (García-Hipólito *et al.*, 2004).

Devido as suas características, a técnica de deposição por spray-pirólise possui potencial para a produção de filmes finos que visam aplicação em *displays* planos. Esta técnica não utiliza vácuo e, portanto tem baixo custo e simplicidade na

operação. Ainda que esta técnica apresente limitações com respeito à uniformidade e a presença de impurezas nas amostras, as propriedades fotoluminescentes observadas em filmes produzidos por spray-pirólise são compatíveis àquelas observadas em filmes produzidos por técnicas mais sofisticadas.

Diversos materiais são empregados na obtenção de filmes finos luminescentes. Um material hospedeiro de elevada banda proibida com luminescência ativada por íons de terras-raras oferece a vantagem da emissão de luz com características espectrais estáveis sob as diferentes condições de operação dos dispositivos luminescentes (Esparza *et al.*, 1998), (García-Hipólito *et al.*, 2004). Variando o íon de terra-rara é possível obter uma das três cores para a formação da imagem. O cério é um dos íons de terras-raras que possuem emissão na faixa da cor azul, todavia para ser observada sua luminescência, o íon cério deve apresentar-se como trivalente e portanto, tanto o precursor deste íon como as condições de produção e processamento das amostras, devem ser criteriosamente avaliadas, a fim de que este íon não se oxide, passando para a sua forma tetravalente que não exibe a luminescência (García, *et al.*, 2001). O térbio é uma das terras-raras que pode apresentar fotoluminescência na faixa do azul e do verde simultaneamente, entretanto, níveis de energia de íons muito próximos podem provocar um efeito denominado *quenching* que elimina a luminescência na faixa do azul, reforçando sua emissão na faixa da cor verde. Devido a estas e outras características inerentes às terras-raras, existe um grande esforço em diversos centros de pesquisa em todo o Mundo que objetivam adequar as propriedades de filmes finos dopados com terras-raras visando essencialmente sua aplicação em displays planos (Troy, 1994) , (Ortiz *et al.*, 1999).

Dentre diversos óxidos que podem ser utilizados como matriz para os íons de terras-raras, o óxido de alumínio se destaca como um bom hospedeiro devido a sua elevada banda proibida (*gap*) e pelo fato de possuir elevada estabilidade química e térmica, características requeridas a materiais utilizados em displays (Hao *et al.*, 2001). O elevado *gap* do óxido de alumínio pode possibilitar ainda a construção de um dispositivo emissor das três cores básicas simultaneamente, o que seria bastante interessante do ponto de vista da construção de um dispositivo.

Diante das observações apresentadas, a proposta fundamental desta Tese é conhecer os mecanismos envolvidos na emissão luminescente de filmes de alumina

dopados com cério. Para isto, propõe-se investigar a morfologia, a estrutura química, a composição de filmes de alumina dopados com cério e paralelamente analisar o comportamento das propriedades óticas, sobretudo da fotoluminescência, com relação às propriedades citadas acima.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

Os objetivos desta Tese de Doutorado foram direcionados na otimização das propriedades óticas – intensidade e controle da faixa emissão da luminescência – dos filmes de alumina dopados com cério visando à aplicação destes em *displays* planos fotoluminescentes. Além disto, os mecanismos de luminescência envolvidos nos processos de emissão e excitação do cério na matriz alumina foram estudados.

Foi avaliada ainda, a influência das propriedades estruturais e das modificações morfológicas dos filmes após tratamentos térmicos sobre suas propriedades óticas. A determinação da composição química visou avaliar os elementos presentes nos filmes e sua influência quanto a luminescência.

A caracterização ótica foi realizada através de medidas da fotoluminescência das amostras, medida da transmitância e absorção ótica em função do comprimento de onda.

A estrutura química das amostras foi investigada por análise térmica e difração de raios-X.

A fluorescência de raios-X e a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram as técnicas utilizadas para identificar e quantificar os elementos presentes nas amostras.

A caracterização morfológica foi realizada através de análises por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura.

A perfilometria foi empregada para estimar os valores de espessura das amostras investigadas.

CAPÍTULO 3 - JUSTIFICATIVAS

A principal justificativa para a execução desta Tese é o desenvolvimento de novos materiais que possam vir a ser aplicados em *displays* planos luminescentes como emissores em uma das três cores básicas para a formação da imagem.

Particularmente, este trabalho é motivado pela busca em adquirir um conhecimento mais profundo sobre filmes de óxido de alumínio depositados por spray-pirólise como uma potencial rede hospedeira para materiais luminescentes contendo íons Ce^{+3} como ativador.

Os estudo das propriedades luminescentes de filmes finos dopados com cério, neste trabalho, justifica-se pela dificuldade de obtenção de materiais que emitam com eficiência na faixa da cor azul. Além disto, observou-se na literatura científica uma lacuna no que diz respeito aos mecanismos de emissão do íon cério haja vista que este dopante é bastante influenciado pelas vizinhanças e pelas condições de deposição e processamento térmico. Existe ainda uma grande dificuldade, relatada na literatura, em trabalhar com o cloreto de cério hidratado, haja vista o fato deste composto ser bastante higroscópico.

CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. *Displays Planos*

A partir da década de 80, os *displays* planos vêm ganhando força no mercado competindo com os tubos de raios catódicos (CRT). Atualmente os maiores competidores dos CRTs são os *displays* de cristal líquido (LCD – *Liquid Cristal Display*). As principais razões para a aceleração da tecnologia dos LCD são: Maior imunidade a iluminação do ambiente; Espessura reduzida; Menor peso; Menor energia requerida para operação e Performance das cores comparáveis aos CRTs. Comparados a outras tecnologias de *displays* planos (FPD - *Flat Panel Displays*), os LCDs se destacam sobretudo pelo baixo custo de sua tecnologia (Tannas Jr., 1994).

A eficiência dos materiais luminescentes, também chamados de fósforos, é uma propriedade de grande importância na escolha dos materiais aplicados a *displays*. Além disto, o material responsável pela emissão deve ter uma resposta rápida, o que implica para materiais luminescentes, em menores tempos de decaimento ou tempo de vida de emissão (τ), na faixa de nanosegundos (ns), segundo Cooke *et al.* (Cooke *et al.*, 1998), (Tannas, 1994), (Belsky *et al.*, 1999)..

Tannas Jr., baseado em uma demonstração de um protótipo de *displays* eletroluminescente apresentado há mais de 10 anos atrás em Seattle (EUA) afirmou que os *displays* luminescentes não estariam prontos para a produção principalmente devido à eficiência e brilho limitados do emissor azul (Tannas Jr., 1994). Este problema de obtenção de um fósforo azul persiste atualmente, e alguns grupos de pesquisa, como os de Ciro Falcony (México) e T. Ishizaka e Y. Kurokawa (Japão) estão concentrados em conhecer e caracterizar novos materiais que possam ser aplicados a *displays* planos luminescentes e sobretudo em melhorar a eficiência do fósforo azul.

Os elementos de terras-raras são muito aplicados como materiais luminescentes. Para a emissão na faixa da cor azul, em particular, utilizam-se, freqüentemente, os íons Ce^{+3} e Tm^{+3} . Devido às propriedades das terras-raras advindas de sua configuração eletrônica, estes materiais possuem emissão ótica em uma faixa de comprimentos de onda que variam do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IV) quando são excitados por feixes de elétrons, luz ultravioleta ou raios-X. A emissão das terras-raras é relativamente independente do material

hospedeiro (Esparza-García *et al.*, 2003) contudo, quanto ao material hospedeiro, Hao *et al.*, reportam que embora alguns emissores baseados em sulfetos metálicos possuam excelentes propriedades luminescentes, o tempo de vida dos *displays* fica bastante limitado pela degradação deste material durante a operação e por este motivo os óxidos são uma boa alternativa como hospedeiros uma vez que possuem elevada estabilidade química e térmica (Hao *et al.*, 2001).

Uma grande quantidade de trabalhos recentes relacionados ao desenvolvimento de *displays* planos foi direcionada para a obtenção filmes luminescentes baseados em óxidos que podem ser usados como camadas ativas em dispositivos fotoluminescentes, catodoluminescentes e eletroluminescentes. Os filmes, para aplicações em ótica, sobretudo, têm muitas vantagens sobre os pós tais como resolução lateral superior, melhor estabilidade térmica, degasagem reduzida, melhor uniformidade e melhor adesão a superfícies sólidas. Algumas das características requeridas para filmes para melhorar a resolução, o contraste e a eficiência dos dispositivos luminescentes são a baixa rugosidade da superfície e alta transparência na região do visível. Filmes rugosos, em geral, criam pontos de instabilidade nos dispositivos multicamadas, especialmente quando as camadas são muito finas. A transparência dos filmes é importante porque a redução da absorção e do espalhamento da luz emitida pelos centros luminescentes resulta em uma melhora da eficiência dos dispositivos luminescentes (Esparza-García *et al.*, 2003).

No que diz respeito aos substratos, os vidros são muito usados na construção de *displays* planos. O vidro comum, denominado como *soda-lime*, é muito usado por razões de custo sobretudo em nível de pesquisa. Entretanto, este tipo de vidro, como outros, possui sódio que pode se difundir para o filme. Para prevenir este problema, muitas vezes, se utiliza um filme que funciona como barreira para prevenir uma possível difusão. As principais características que o vidro utilizado na indústria de construção de *displays* deve ter são a durabilidade, alta temperatura de fusão e baixa retração. Fehlner *et al.*, reportam que o vidro Corning 1737 é excelente em todas as categorias apontadas e portanto vem sendo muito utilizado na construção de *displays* (Fehlner *et al.*, 1997).

Quanto à técnica de deposição para construção dos *displays*, dois requisitos principais devem ser atendidos: Capacidade de produção em larga escala e capacidade de deposição sobre grandes áreas que é uma vantagem oferecida

pelo método de deposição por spray-pirólise (ver item 5.2). Além disto, esta técnica é bastante reportada por ser menos sofisticada e requerer menores custos quando comparada a outras técnicas de deposição química por vapor. Entretanto, filmes produzidos por spray-pirólise, normalmente apresentam baixa aderência ao substrato, que é portanto, uma desvantagem, uma vez que este comportamento dos filmes inviabiliza sua utilização em dispositivos (Esparza-García *et al.*, 2003).

Na Figura 1 são apresentados dois esquemas para construção de displays planos eletroluminescentes. Na Figura 1 (a) observa-se o esquema de um display denominado de TFEL (thin film eletroluminescent). Nesta composição, observam-se várias camadas formadas por filmes com propriedades particulares que contribuem para a formação da imagem, inclusive as camadas dos fósforos responsáveis pela emissão das cores (Törnqvist, 1992). Na Figura 1 (b) é apresentado um esquema utilizando a tecnologia denominada *color-by-blue* (iFire Technology Inc.) Através deste esquema observa-se a presença de apenas uma camada contendo fósforo, no caso o fósforo responsável pela cor azul. A emissão do fósforo após passar pela camada dos eletrodos alcança uma camada que possui materiais que convertem a energia fazendo emitir nas cores vermelha ou verde.

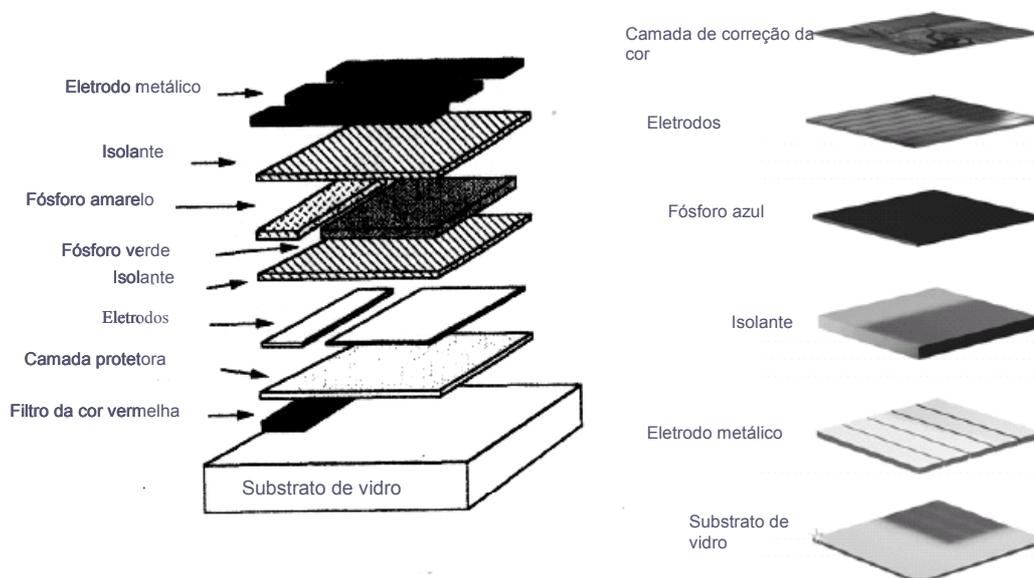


Figura 1 – Esquema de construção de dois displays planos. (a) TFEL (Törnqvist, 1992) e (b) dispositivo montado utilizando a tecnologia *color-by-blue*. (iFire Technology Inc.).

4.2. Terras-raras

Os materiais denominados terras-raras ou lantanídeos são encontrados em abundância na natureza, sobretudo, em grandes concentrações nas areias monazíticas. No Brasil, a região Norte Fluminense possui uma reserva de areia monazítica localizada no município de São Francisco do Itabapoana, onde está fixada a INB (Indústrias Nucleares do Brasil) responsável pelo beneficiamento dos minérios de terras-raras extraídos na região (Arbilla *et al.*, 1996).

Os metais de terras-raras possuem brilho, são bons condutores de calor e de corrente elétrica. Possuem elevada densidade e dentre suas propriedades pode-se destacar ponto de fusão relativamente elevado e alta reatividade (Arbilla *et al.*, 1996, Russell, 1982).

A estrutura eletrônica das terras-raras possui uma característica bastante especial e são atribuídas, a esta configuração, as aplicações em materiais luminescentes. Todos os lantanídeos têm dois elétrons na camada mais externa, numa configuração $6s^2$. São classificados juntos na Tabela Periódica dos Elementos porque nesta série de elementos o aumento de um próton no núcleo corresponde a um aumento de elétrons no subnível 4f e por isso todos constituem o bloco f da Tabela juntamente com os Actínídeos. As configurações eletrônicas destes elementos podem ser observadas na Tabela I, onde [Xe] representa a configuração eletrônica do Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$). As energias dos orbitais nd e $(n-1)f$ são bastante próximas e sensíveis à ocupação destes orbitais, como pode ser observado para os elementos Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu).

Quando estão na forma de íons, as terras-raras em geral possuem valência +3. Os três elétrons saem das camadas mais externas 5d e 6s e o íon adquire a configuração eletrônica $4f^{n-1} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^0$. São os $n-1$ elétrons de 4f que são responsáveis pelas propriedades óticas e magnéticas destes íons (Calero, 2000).

Tabela I – Configurações eletrônicas dos elementos da série dos lanthanídeos (Russell, 1982).

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

Dentre as propriedades óticas dos elementos de terras-raras, merece destaque sua aplicação como centros de luminescência. Os íons de terras-raras são bastante empregados como ativadores de luminescência em materiais, como os óxidos, que devido sua elevada banda proibida ou *gap*, não possuem esta propriedade. Quando íons, átomos ou mesmo moléculas são incorporados de maneira controlada em uma rede hospedeira para ativar uma propriedade, como a luminescência, recebem o nome de dopantes.

O processo da luminescência do dopante, particularmente das terras-raras, envolvidas em um óxido hospedeiro é bastante complexo, haja vista, que devem ser avaliados tanto os estados eletrônicos das terras-raras, que são particulares a cada uma delas, bem como as propriedades eletrônicas da rede hospedeira.

Alguns conceitos básicos necessários para a compreensão do mecanismo de interação entre as terras-raras e sua rede hospedeira visando as propriedades óticas serão apresentados a seguir.

4.3. Luminescência

Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética. A luminescência é observada para todas as fases da matéria, tanto para compostos orgânicos, quanto para os inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente, ocorre na região do visível, caracterizada por uma ou mais cores, mas eventualmente esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético tais como ultravioleta (UV) ou infravermelho (IR). Um espectro eletromagnético simplificado apresentando as faixas de radiações conhecidas pode ser observado na Figura 2. Observa-se na Figura 2 uma região bastante estreita entre 400 e 800 nm denominada como faixa do visível. A faixa da luz visível pode ser decomposta em seis faixas estreitas e bem definidas de radiações que são identificadas pelas cores violeta (~ 380 – 405 nm), azul (~ 405 – 500 nm), verde (~ 500 – 570 nm), amarelo (~ 560 – 620 nm), laranja (~ 605 – 700 nm) e vermelho (~620 – 800 nm) (Callister Jr., 1994).

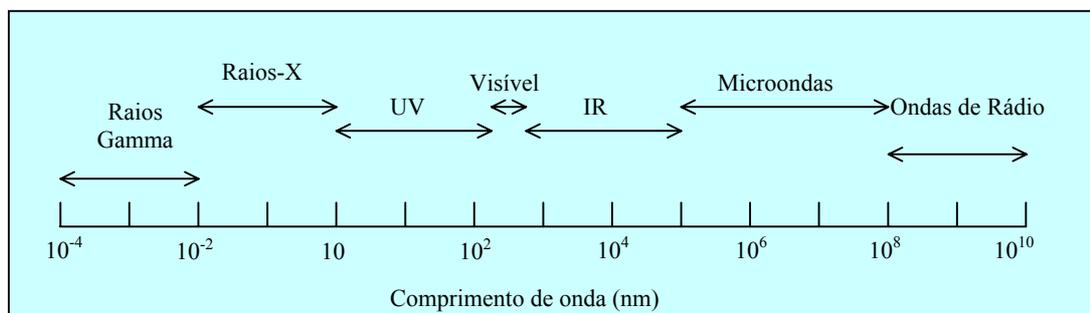


Figura 2 – Espectro eletromagnético identificando as faixas de radiações.

Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pelo tipo de energia utilizada para a excitação dos materiais. A eletroluminescência é obtida através da excitação por uma voltagem elétrica. A catodoluminescência é obtida por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A fotoluminescência é o resultado da absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética.

A fotoluminescência pode apresentar-se com um efeito de *fluorescência* ou de *fosforescência*. De acordo com a definição original, fluorescência é uma emissão de luz que não continua por um tempo mensurável após o fim do processo de excitação. A fosforescência persiste quando a excitação termina e algumas vezes a emissão dura por muitas horas.

A maioria dos elementos de terras-raras possui bandas de luminescência na faixa do visível, algumas possuem até mais de uma faixa de emissão e para se obter uma emissão específica, a energia de excitação deve ser ajustada.

Os processos de excitação e de emissão luminescente para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia são apresentados na Figura 3, onde E_0 é o estado de energia fundamental e os níveis de E_1 a E_5 representam os estados de energia excitados.

Em baixas temperaturas e na ausência de uma energia de excitação só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação em uma dada energia os elétrons são ativados para o nível E_5 . Considerem-se os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 bastante pequenos e o intervalo entre E_2 e E_1 grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um limiar. Quando os elétrons do material hipotético da Figura 2 são excitados para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo entre os níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton, alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente para o estado fundamental.

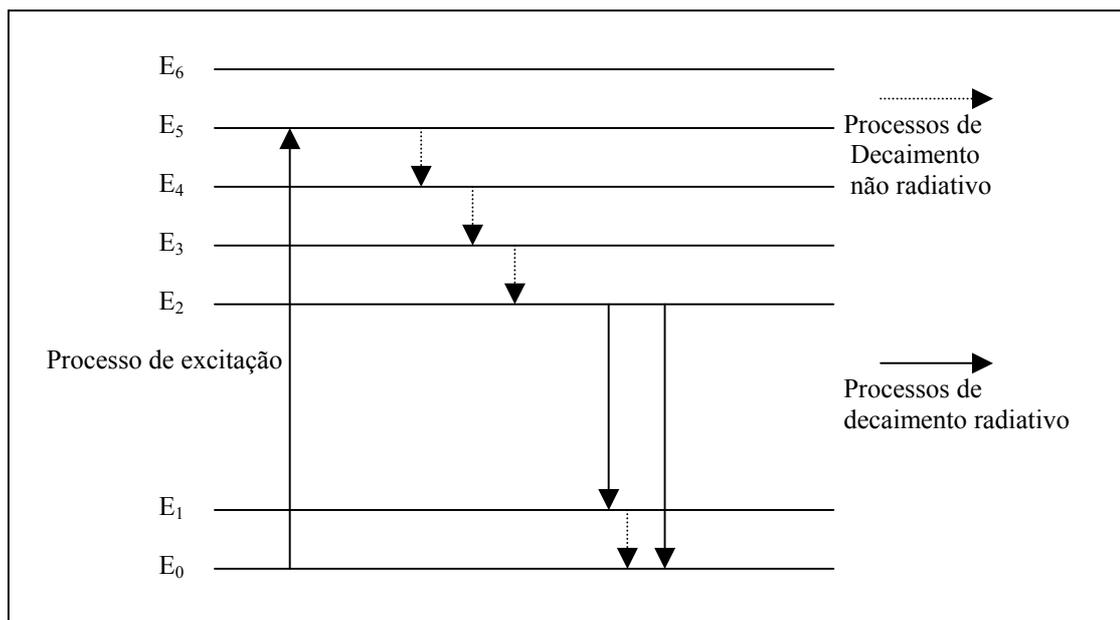


Figura 3 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

O tempo no qual uma molécula ou íon permanece no estado excitado é chamado de tempo de vida (τ). Para átomos e muitas moléculas este tempo de vida pode ser estimado pela regra da seleção. Para transições permitidas que correspondem a linhas na região visível do espectro, o tempo de vida é cerca de 10^{-8} segundos, enquanto que para transições proibidas pela regra de seleção este tempo nunca excede alguns segundos. Em materiais que possuem fluorescência, os processos de decaimento radiativo têm um tempo de vida na faixa de 10 ns até centenas de nanosegundos. Já nos processos de fosforescência este tempo pode durar algumas horas ou até muitos dias (Pringsheim e Vogel, 1943). Tempos de vida curtos são característicos das emissões $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (fd) de paridade permitida dos lantanídeos trivalentes como o Ce^{+3} , Pr^{+3} , Er^{+3} e Tm^{+3} (van Pieterse *et al.*, 2001).

4.3.1. Notação de Russell-Saunders

Uma notação freqüentemente utilizada para identificar as transições eletrônicas em orbitais incompletos de terras-raras é denominada notação de Russell-Saunders. Esta notação, adotada em espectroscopia, utilizada portanto em

luminescência, provém de um acoplamento que recebe o mesmo nome e que é proveniente da interação spin-órbita dos elétrons. Os momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos se acoplam entre si para formar um momento angular de spin total S . Da mesma maneira, os momentos angulares individuais se acoplam formando um momento angular orbital total L . Os valores de L , $0, 1, 2, 3, \dots$ são representados por convenção, respectivamente por S, P, D, F, \dots . Estes níveis são $(2S+1)$ degenerados e representados por: ^{2S+1}L .

A interação spin-órbita, acopla vetores S e L , formando o momento angular total $J = S + L$. Este acoplamento que recebe o nome de Russell-Saunders, levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de multipletos $^{2S+1}L_J$. No acoplamento L-S o estado de menor energia é aquele que tem S e L com valores máximos (primeira parte da regra de Hund). Se a subcamada está cheia em mais da metade da sua capacidade, o nível fundamental do átomo será dado por $J = J_{\text{máx}} = S_{\text{máx}} + L_{\text{máx}}$, caso contrário $J = J_{\text{mín}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$ (segunda parte da regra de Hund) (Calero, 2000).

Cálculos dos níveis de energia do Ce^{+3} e Tb^{+3} :

- a) Ce^{+3} : A configuração eletrônica do Ce^{+3} é: $[Xe]4f^1 5d^0 6s^0$. Pela primeira parte da regra de Hund, temos que $S_{\text{máx}} = 1/2$ e $L_{\text{máx}} = 3$. Como só existe um elétron na camada $4f$, ou seja menos que metade da sua capacidade, $J = J_{\text{mín}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}| = 5/2$. O nível fundamental, ou nível de menor energia será representado por $^2F_{5/2}$ seguido por mais um multipletos $^2F_{7/2}$.
- b) Tb^{+3} : O Tb^{+3} possui a seguinte configuração eletrônica em seu estado fundamental: $[Xe]4f^8 5d^0 6s^0$. Logo $S_{\text{máx}} = 3$ e $L_{\text{máx}} = 3$, portanto $J = 6$, como os estados são 7 vezes degenerados, a notação do nível fundamental do Tb^{+3} será 7F_6 e os multipletos serão: $^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2, ^7F_1, e ^7F_0$.

Ainda de acordo com a regra de Hund, se existe menos que a metade possível de elétrons preenchendo os orbitais. O multipletos que possui J maior é o mais energético e quando o número de elétrons é maior que a metade, o multipletos com J maior fica no nível mais baixo. A disposição dos multipletos pode ser ilustrada

através de um diagrama de energia. Os diagramas indicam o nível de energia nos quais os subníveis dos íons estão localizados. Na Figura 4 são apresentados os diagramas de níveis de energia para os íons Ce^{+3} e Tb^{+3} . Observa-se nestes diagramas que os níveis são determinados por valores de comprimento de onda ou do número de onda denotados na escala cm^{-1} . A conversão de valores de comprimento de onda para número de onda ou vice-versa é feita através da equação (1):

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\varpi \quad \text{Eq.(1)}$$

onde E é a energia em elétron-volts (eV), h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação, c é a velocidade da luz no vácuo, λ o comprimento de onda da radiação e ϖ é o número de onda.

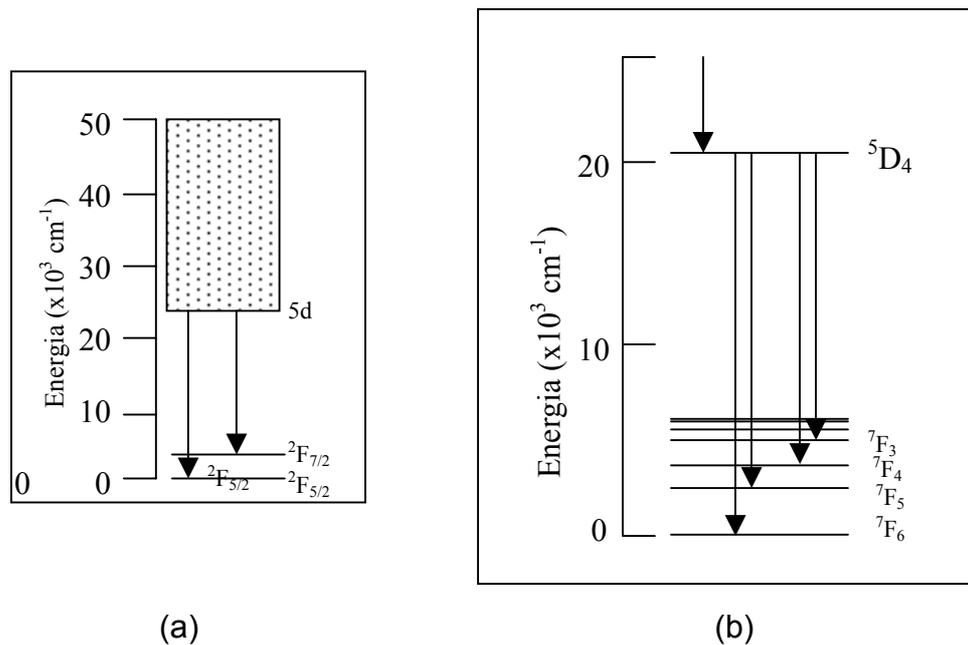


Figura 4 – (a) Diagrama de níveis de energia do Ce^{+3} inserido em um silicato de ítrio (Bosze *et al.*, 2003) e (b) Diagrama de níveis de energia do Tb^{+3} em matriz de alumina (Ishizaka *et al.*, 2002).

Nos espectros de emissão de luminescência os níveis do estado relaxado observados na Figura 4 (a) e (b) são representados por picos de emissão cujas intensidades de uns em relação aos outros é determinada pela diferença de energia do nível mais excitado para o relaxado. Na Figura 5 (a) é apresentado um espectro de emissão típico de materiais luminescentes onde o ativador é o Ce^{+3} . Nesta figura o hospedeiro é o silicato de ítrio e pode-se observar que neste caso a emissão está centrada em cerca de 400 nm. As principais características deste espectro, inerentes ao cério, são a assimetria do pico devida a proximidade do dubleto ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ (van Pieterse *et al.*, 2001) e a grande cauda de emissão. O dubleto ${}^2F_{7/2}$ e ${}^2F_{5/2}$ apresenta uma diferença de energia de cerca de 2000 cm^{-1} que independe da matriz. A cauda de emissão neste fósforo é devida as transições $5d \rightarrow 4f$. Todavia, Bosze *et al.*, não atribuem esta cauda ao *splitting* do nível 5d pelo campo cristalino, uma vez que no caso do Ce^{+3} incorporado a um campo cristalino a emissão vem apenas no menor nível excitado $5d^1$ e portanto é possível que a cauda seja resultado da emissão do cério em diferentes sítios da matriz (Bozse *et al.*, 2003). No caso do íon térbio, como os multipletos estão bem separados (sobretudo os 7F_3 , 7F_4 , 7F_5 , 7F_6), os picos de emissão são simétricos e bem definidos no espectro como pode ser observado na Figura 5(b) para um filme de alumina dopado com térbio depositado por sol-gel (Ishizaka *et al.*, 2002).

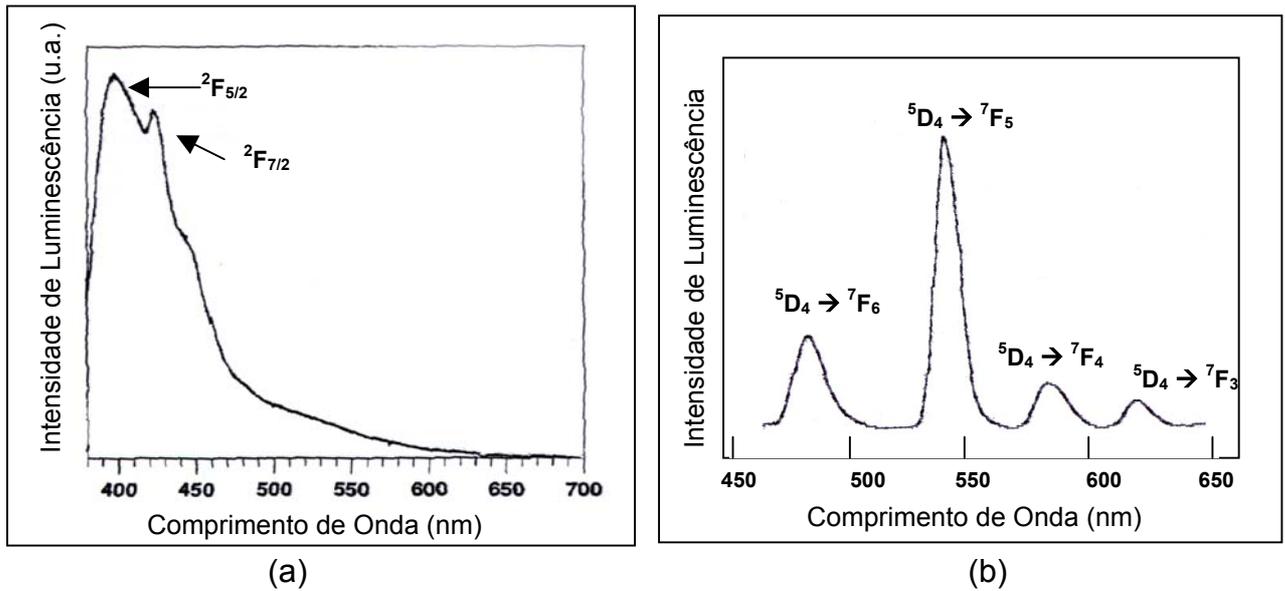


Figura 5 – (a) Espectro de emissão típico de um material luminescente onde o ativador da luminescência é o íon Ce^{+3} (Bosze *et al.*, 2003), (van Pieterse *et al.*, 2001) e (b) Espectro de emissão de um filme fino de alumina dopado com térbio (Ishizaka *et al.*, 2002).

4.3.2. Mecanismos de Excitação e Emissão Luminescente em Óxidos Dopados com Terras-raras

Os materiais luminescentes ou são semicondutores ($gap < 3$ eV) ou isolantes ($gap > 3$ eV). O valor do *gap* do material hospedeiro determinará um dos mecanismos de luminescência, assim denominados: Transições de elétrons banda-a-banda e Luminescência característica. No primeiro, a luminescência é proveniente de transições de elétrons da banda de condução para a banda de valência. Íons aceitadores e doadores influenciam as propriedades luminescentes através da introdução de estados no *gap* enquanto o campo cristalino apenas determina a diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Por outro lado, a luminescência característica é causada por transições de elétrons dos estados mais energéticos para os estados de menor energia nos próprios centros emissores. Na maioria dos casos, nenhuma transição na faixa do visível é observada através de transições de elétrons da banda de condução para a banda de valência do hospedeiro.

A - Luminescência proveniente de transições Banda de Condução → Banda de Valência (BC → BV)

Quando os materiais são dopados com elementos que possuem estado de valência diferentes da rede hospedeira, níveis de energia podem ser criados dentro do *gap* da matriz. Estes níveis são chamados aceitadores, doadores ou “*trappings*” e são determinados pela posição que se encontram em relação à banda de valência e à banda de condução.

Happek *et al.* sugerem que este modelo que inicialmente era usado apenas para semicondutores dopados também pode ser aplicado a materiais isolantes. De acordo com este modelo, também denominado aceitador-doador, para um íon de impureza estável (M^{n+}) com seu estado relaxado situado na banda proibida (*gap*) do hospedeiro, dois processos de transferência de elétrons são possíveis:

- (a) **Processo do tipo aceitador ($M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+}$):** Um elétron da banda de valência é transferido para um nível de impureza não ocupado gerando uma lacuna na banda de valência do hospedeiro.
- (b) **Processo do tipo doador ($M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)+}$):** Um elétron é transferido de um estado de impureza ocupado para a banda de condução.

A Figura 6 ilustra a aplicação dos conceitos acima descritos para terras-raras trivalentes (TR^{+3}) onde observa-se a localização dos níveis de maior ocupação (4f) dos estados relaxados das terras-raras na banda proibida da matriz, onde E_G representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A energia do fóton para um processo doador ($TR^{+3} \rightarrow TR^{+4} + e^-$) é dada por $h\nu_D > E_D$ onde E_D é a diferença de energia entre a base da banda de condução e o nível eletrônico da terra-rara em consideração. Este processo leva a um íon tetravalente, TR^{+4} . O íon TR^{+4} , por outro lado, pode ser convertido para o íon TR^{+3} através de um processo do tipo aceitador ($TR^{+4} \rightarrow TR^{+3} + e^+$) pela transferência de um elétron da banda de valência para a camada 4f do íon TR^{+4} . Com isto, este elétron ocupará o nível f ocupado de maior energia do estado TR^{+3} levando a um buraco (e^+) na banda de valência. Portanto a energia do fóton para um processo aceitador é dada por $h\nu_A > E_A$ onde E_A é a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o nível ocupado 4f de maior energia do estado relaxado de

TR^{+3} . Evidentemente, o valor de E_G é obtido através da soma de E_D e E_A (Happek et al., 2000).

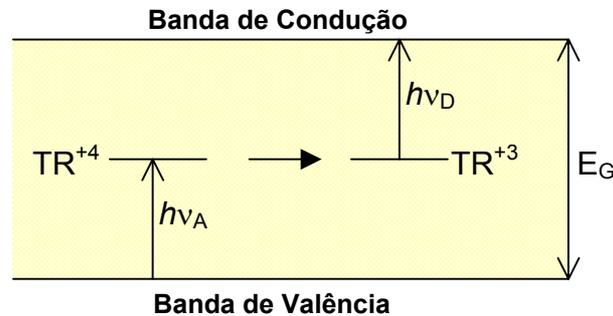


Figura 6 – Processos de transferência de elétrons do tipo aceitador e do tipo doador em isolantes dopados com terras-raras (Happek et al., 2000).

B - Luminescência Característica

A luminescência característica ocorre quando um metal de transição ou um íon de metal de terras-raras ativam a rede hospedeira substituindo os cátions da rede hospedeira. Com a dopagem, estados de valência são criados ou no *gap*, ou na banda de valência ou na banda de condução da matriz. O que difere este processo da luminescência proveniente de transições $BC \rightarrow BV$ é que pelo fato dos íons dopantes terem mesma valência que os cátions da matriz estes provocam uma leve alteração no valor do *gap* do material enquanto que no processo de aceitadores e doadores o *gap* não se altera.

Em um material perfeito, livre de defeitos, exceto as impurezas ou dopantes, a absorção da energia pode ocorrer através de dois processos reportados por Belsky e Kupra (Belsky e Kupra, 1999). Estes processos são: 1) Excitação direta dos centros luminescentes por fótons ou 2) Excitação eletrônica da rede hospedeira quando a energia dos fótons de excitação é muito maior que a faixa de absorção do hospedeiro (Belsky e Kupra, 1999).

1. Excitação direta dos centros luminescentes pelos fótons: Neste caso a absorção dos fótons ocorre em estados dos íons de terras-raras. Dependendo do íon e de sua interação com a matriz hospedeira, os processos de absorção podem envolver apenas íons de terras-raras, ou o

íon dopante e estados da banda de condução, ou ainda envolver o íon dopante e a banda de valência.

- 1.1. Processos que envolvem apenas os íons de terras-raras: As transições ocorrem comumente no próprio estado $4f^n$ e resultam da degenerescência neste estado provocada pela perturbação do campo cristalino esférico deduzido a partir das cargas pertencentes aos vizinhos mais próximos do cátion substituído pelo íon de terra-rara. Fótons mais energéticos podem induzir transições do estado $4f^n$ para estados d pertencentes à configuração excitada $4f^{n-1} 5d$. Como os estados $5d$ são muito sensíveis ao campo cristalino, ocorre uma degenerescência destes estados e o acoplamento destes estados com os estados $4f^{n-1}$ são fatores muito importantes a serem considerados no modelamento de materiais luminescentes. As transições intraconfiguracionais são fracas e portanto não são desejadas para materiais luminescentes. Para uma matriz de óxido de alumínio dopada com íons de terras-raras, a probabilidade deste processo ocorrer é bastante pequena, haja vista a diferença entre os raios iônicos do Al^{+3} e dos íons TR^{+3} torna praticamente impossível a substituição do Al^{+3} por um íon de terras-raras.
- 1.2. Autoionização: Quando um elétron é promovido do estado relaxado para o nível excitado $5d$ localizado na banda de condução ele pode ser delocalizado gerando uma autoionização uma vez que são formados estados $Ln^{+4} + e^-$ (livre). A captura do elétron livre pode ser entendida através do modelo do éxciton capturado. O éxciton, que é uma energia móvel, neutra, não-magnética de excitação eletrônica em cristais isolantes, é criado com a saída do elétron e migra através da rede até se recombinar. A energia emitida neste processo é resultado do excesso da energia de recombinação do éxciton. A propensão dos íons de terras-raras em doar um elétron, como é o caso dos íons Ce^{+3} e Tb^{+3} , que possuem 1 e 8 elétrons no estado $4f$, respectivamente, pode ser entendida como a capacidade de aceitar buracos. Estes íons, quando inseridos em uma matriz desenvolverão

um potencial que será maior ou menor dependendo da energia de estabilização dos estados +4.

- 1.3. Transferência de carga: Quando um cluster de íons de terras-raras é formado e sua vizinhança é considerada, uma transferência de cargas do ligante para o íon central pode ocorrer na faixa do VUV. Todavia a banda de absorção correspondente a esta transferência fica “escondida” por outras absorções fortes. Este elétron delocalizado envolve orbital molecular e corresponde a transições eletrônicas a partir de estados que tem essencialmente um caráter ligante para estados localizados nos íons de terras-raras, por exemplo, transições entre orbitais moleculares ocupados para estados quase-atômicos 4f ou 5d dos íons terras-raras. A probabilidade da transferência para um íon ligante deve estar associada à afinidade eletrônica da terra-rara que depende do grau de preenchimento da camada f. A afinidade eletrônica segue a variação de potencial redox +2/+3 ao longo da série dos lantanídeos de acordo com a energia de estabilização do estado +2. Por isso é fácil entender porque o Eu^{+3} com uma configuração $4f^6$ ganhará facilmente um elétron a fim de alcançar uma configuração $4f^7$ mais estável. Adicionalmente a elétron-afinidade dos íons de terras-raras deve ser considerada a eletronegatividade dos ligantes. Finalmente, a última consideração deve ser feita com relação à distância entre o íon e o ligante. Longas distâncias resultam em ligações iônicas fornecendo alta energia de transferência de cargas, enquanto distâncias menores propiciam a formação de ligações covalentes resultando em baixa energia de transferência de cargas.
2. Excitação dos centros luminescentes pela excitação eletrônica da rede hospedeira: Quando os fótons chegam com energia muito maior que a energia fundamental de absorção do hospedeiro. A energia fundamental de absorção da rede é maior em duas ou três ordens de magnitude que a energia de absorção dos estados eletrônicos dos íons dopantes. Portanto esta energia é quase totalmente absorvida pela rede. A excitação dos centros de impureza luminescentes ocorre através da denominada excitação

eletrônica (EE) que gera portadores de cargas, elétrons livres e buracos ou excítons, criados pelos fótons primários. Antes de transferir sua energia para os centros luminescentes as EEs atravessam a rede provocando relaxação ou termalização devido a espalhamentos inelásticos elétron-elétron, interações elétron-fônon.

As propriedades óticas das terras-raras ativando materiais isolantes são portanto determinadas pelos níveis de energia do dopante. Como já foi mencionado os $n-1$ elétrons dos orbitais 4f dos íons de terras-raras são responsáveis por suas propriedades óticas. Como os níveis de 4f são bastante divididos em multipletos durante as ligações, a absorção de energia nestes níveis não depende de fatores estruturais, isto é não é influenciada pela matriz. A matriz influencia muito mais os elétrons de estados energeticamente maiores, como os orbitais d, através do seu campo ligante que possui certa simetria e força que podem resultar em um *splitting* ou subdivisão de energia dos orbitais iônicos livres (Happek *et al.*, 2000).

O *splitting* do campo cristalino é quantificado em valores de energia (10^3 cm^{-1}) e está fundamentalmente associado ao número de coordenação do íon de impureza no material hospedeiro. No nível 5d este *splitting* pode variar em cerca de dezenas de milhares de cm^{-1} de hospedeiro para hospedeiro enquanto que no nível 4f estes valores não chegam em 100 cm^{-1} (Dorenbos, 2000).

O efeito do *splitting* nos níveis 5d de íons Ce^{+3} em diferentes redes hospedeiras foi relatado por Oskam *et al.*. Foi observado que os níveis 4f5d do cério no composto fluor-silicato de lantânio ($\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$) ocupam níveis de energia superiores a de outros materiais hospedeiros avaliados. Segundo estes autores, o espectro de excitação da luminescência gerada pela emissão $4f^0 5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ resulta em cinco bandas bem definidas separadas por valores regulares de cerca de 3.000 cm^{-1} . Esta separação bem definida não foi observada para outros hospedeiros investigados e sua causa foi atribuída à baixa covalência destes íons com seus ligantes. (Oskam *et al.*, 2002).

Dorenbos determinou matematicamente e catalogou mais de 300 valores para absorção e emissão entre os estados ${}^2F_{5/2}$ e $5d^1$ e do nível mais relaxado de 5d para o estado mais relaxado de $4f^1$, respectivamente, para o íon cério dopando compostos inorgânicos. Foi demonstrado com este trabalho, que este íon apresenta

diferentes valores de comprimento de onda de emissão e absorção para cada composto em que é adicionado. Foram tabelados valores de 326 e 336 nm para absorção e emissão, respectivamente, para o Ce^{+3} dopando $CeCl_3$ e valores de emissão de 386 nm para o cério dopando matriz de Al_2O_3 (Dorenbos, 2000).

Segundo G. Blasse, a influência da matriz na energia de absorção está relacionada a covalência do íon com a rede hospedeira. Com o aumento da covalência, as interações entre os elétrons são reduzidas, uma vez que estes elétrons se espalham em orbitais mais largos. Conseqüentemente, as transições eletrônicas entre níveis de energia com uma diferença que é determinada pela interação dos elétrons variam para menores valores. Este efeito é denominado efeito nefelaxético e ele é maior com o aumento da covalência. O efeito nefelaxético é responsável por diferentes valores de energia de absorção de um mesmo dopante em diferentes hospedeiros. Quanto maior o efeito nefelaxético menor o valor da energia de absorção para a transição (Blasse, 1979).

O comprimento de onda da banda de emissão do Ce^{+3} foi observado em oxinitretos de silício de terras-raras, sua posição exata depende do efeito nefelaxético levando ao *splitting* do campo cristalino do nível 5d. O *splitting* do campo cristalino diminui quando mais N^{3-} são coordenados ao cério ao invés do O^{2-} (Hintzen e Li, 2004).

4.3.2.1 – *Quenching* da Luminescência

O *quenching* e a saturação do sinal luminescente ocorrem basicamente devido a mecanismos de transferência de energia que resultam em um processo de decaimento não-radiativo. Os mecanismos de transferência de energia podem ocorrer entre centros luminescentes diferentes (como espécies iônicas distintas) ou entre centros luminescentes idênticos.

No primeiro caso, dois centros, A e D, denominados aceitador e doador, respectivamente são separados no sólido por uma distância R. Admitindo que esta distância R seja curta o suficiente para que as duas espécies interajam, quando D está no estado excitado e A está no estado relaxado, o estado relaxado de D deve transferir sua energia para A. Esta transferência de energia é conhecida como tipo Förster e só deve ocorrer quando a diferença de energia entre os estados excitado e relaxado de D e A são iguais. Na prática esta condição estabelecida para que haja

transferência tipo Förster é testada quando se observa sobreposição espectros de emissão de D e de absorção de A como é indicado na Figura 7 (Blasse e Grabmaier, 1994).

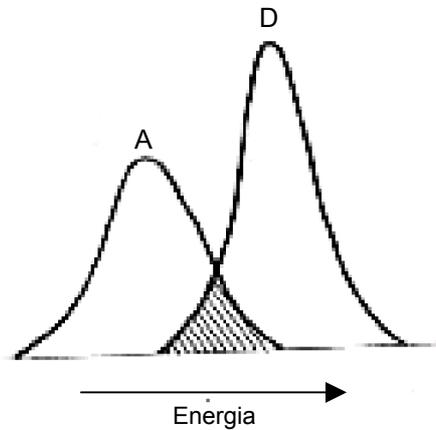


Figura 7 – Sobreposição espectral do espectro de emissão de D e do espectro de absorção de A indicada na parte hachurada (Blasse e Grabmaier, 1994).

Se esta sobreposição espectral é bastante extensa, pode ser que exista uma quantidade considerável de transferência de energia radiativa, ou seja, a energia proveniente do estado excitado de D decai radiativamente e esta emissão é absorvida. Isto pode ser observado a partir do fato que a banda de emissão desaparece no mesmo comprimento de onda onde A absorve fortemente.

No segundo caso, onde a transferência de energia ocorre entre dois centros idênticos que estão em concentração maior que a concentração crítica ou ótima, em que a luminescência é máxima. Devida a pequena distância entre espécies ativadoras, as transferências de energia são possíveis. Em geral, para as terras-raras, a concentração crítica é de poucas porcentagens atômicas. Para alguma terras-raras, dopando determinados compostos, o *quenching* pode ser explicado pela formação de clusters ou agrupamentos de 3 ou 4 íons dopantes, mas para a maioria das terras-raras, o *quenching* pela concentração ocorre pela transferência de energia entre dois íons de terras-raras bastante próximos. O decaimento ocorre para níveis não-luminescentes, no então denominado processo de relaxação cruzada ou também descrito por outros autores como *self-quenching* (Blasse e Grabmaier, 1994).

4.4. Luminescência de Óxidos Dopados com Terras-raras

Como já foi mencionado neste trabalho, existe um grande interesse na construção de *displays* luminescentes baseados em óxidos dopados com terras-raras. A formação da imagem nos *displays* é obtida através da combinação de três fontes de cor: verde, azul e vermelho. São amplamente reportadas as emissões do térbio, európio e cério dopando diversos óxidos nas faixas do verde, vermelho e azul respectivamente (Esparza *et al.*, 1998, Falcony *et al.*, 1992, Falcony *et al.*, 1994).

A catodoluminescência de filmes finos de óxido de Ítrio dopado com íons de túlio Tm^{+3} depositados por spray-pirólise apresentou emissão na faixa do azul em cerca de 476 nm. Utilizando-se Tb^{+3} e Eu^{+3} como dopantes para este mesmo óxido de ítrio, foram observadas emissões luminescentes na faixa do verde (547 nm) e vermelho (604 nm) (Hao *et al.*, 2001).

Esparza *et al.*, produziram filmes de óxido de ítrio-alumínio dopados com Tb, Eu e Ce por spray-pirólise e suas propriedades fotoluminescentes foram verificadas para excitação fixada em 250 nm. Os filmes dopados com cério, európio e térbio apresentaram respectivamente, luminescência nas faixas do azul, vermelho e verde. Para filmes dopados com cério observou-se um único pico de emissão em cerca de 365 nm que tendia para 395 nm com o aumento da concentração de dopante. As amostras dopadas com Tb e Eu apresentaram picos característicos das transições dos seus níveis de energia em 490, 548, 590 e 624 e em 590, 619 e 653 nm, respectivamente (Figura 8). Além destes picos, uma banda larga em cerca de 400 nm foi observada e parece estar relacionada à matriz ou ao vidro utilizado como substrato.

Esparza *et al.*, ainda, relacionando a intensidade de luminescência à concentração de dopante, verificam que filmes dopados com cério apresentam intensidade ótima ou máxima quando dopados em 2,5 % at. no filme (cerca de 20% at. na solução). Por outro lado, para filmes dopados com Tb e Eu não se observou saturação da luminescência com aumento da concentração. Variando a temperatura de deposição entre 300 e 650 °C, foi possível observar que os filmes dopados com cério apresentavam luminescência máxima quando depositados a 350 °C enquanto os filmes dopados com Tb e Eu tinham máxima intensidade de luminescência quando a deposição era realizada a 500 °C. A este comportamento observado em

filmes dopados com Tb e Eu, foram atribuídos dois fenômenos competitivos: A melhor incorporação dos íons de terras-raras após 500 °C e o amolecimento do vidro (substrato) facilitando a difusão dos íons e degradando, portanto, a luminescência. A fim de melhor avaliar o efeito da temperatura sobre a luminescência sem levar em conta a influência da temperatura de transição vítrea do substrato, poderia ser utilizado ao invés de vidro, o quartzo que possui elevada temperatura de fusão (~ 1.300 °C).

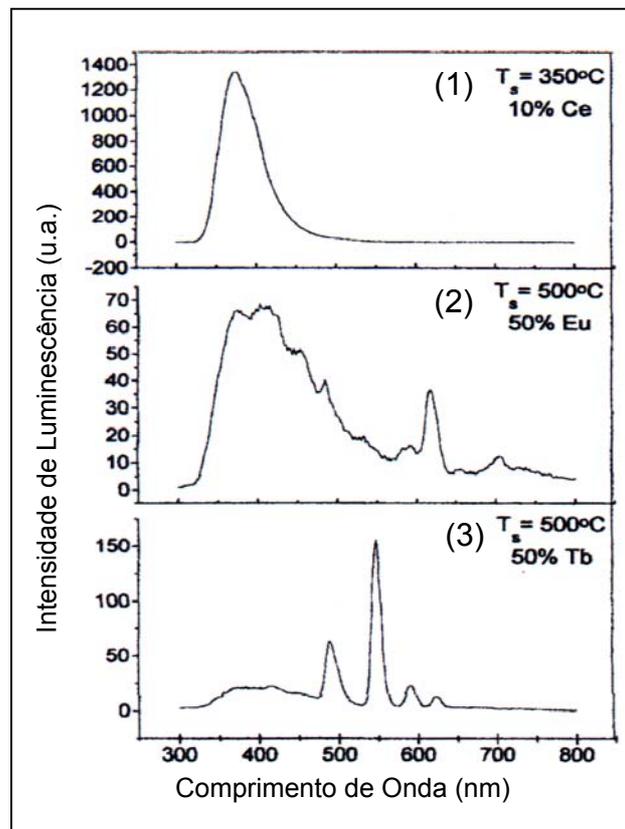


Figura 8 – Espectros de emissão fotoluminescente de filmes finos de óxido de ítrio-alumínio dopados com (1) Ce, (2) Eu e (3) Tb, depositados por spray-pirólise (Esparza *et al.*, 1998).

Os resultados apresentados por estes autores os levaram a conclusão de que as emissões provenientes dos íons térbio e európio estariam fundamentalmente ligadas a transições radiativas entre níveis de energia dos estados ionizados destes átomos e a fotoluminescência do cério, todavia, é atribuída a transições nos estados

de energia da molécula de cloreto de cério usada para o processo de dopagem dos filmes (Esparza *et al.*, 1998).

No trabalho de Esparza *et al.* algumas observações podem ainda ser feitas no sentido de melhor explicar a relação da intensidade de luminescência e a concentração de impurezas. Todos os filmes foram preparados a partir de cloretos de alumínio e de cloretos de terras-raras. Sabe-se que os cloretos são compostos que se volatilizam facilmente quando aquecidos e portanto, para filmes depositados a 500 °C a quantidade relativa de cloro deve ser muito pequena. Com a saída do cloro, os íons Tb^{+3} e Eu^{+3} ficam livres para realizarem as transições em seus próprios níveis e por isso a intensidade de luminescência aumenta significativamente até 500 °C e decai em temperaturas superiores devido ao amolecimento do substrato como já foi discutido. Com o cério entretanto, a queda da luminescência para temperaturas de substrato maiores que 350 °C se deve à saída do cloro pois, como já foi observado no item 4.2.2., o cério é um típico aceitador de lacunas e depende do cloro para assegurar a valência +3, haja vista que íons Ce^{+4} não possibilitam emissão luminescente. O fato dos filmes dopados com cério apresentarem luminescência máxima em concentrações menores que as observadas para os filmes dopados com Tb e Eu pode estar relacionado a incorporação do cério no filme como molécula de cloreto de cério enquanto os íons térbio e európio, a 500 °C, estão livres e portanto ocupam menor espaço na rede, que pode admitir uma quantidade maior de íons antes de se tornar saturada.

A ausência da luminescência em um oxiorrossilicato de itérbio dopado com Ce^{+3} em contra-partida a luminescência observada em oxiorrossilicatos de ítrio dopados com cério foi investigada por Rivas-Silva *et al.*. Embora o ítrio e o itérbio possuam mesma estrutura cristalina, sejam ambos trivalentes e possuam raio iônico praticamente idêntico, apenas quando o cério está em presença de íons Yb^{+3} ele sofre oxidação e passa a ter valência quatro (Ce^{+4}) não apresentando luminescência. A saturação ou *quenching* da luminescência dos oxiorrossilicato de Itérbio dopado com cério pode estar sendo provocada pelo deslocamento do oxigênio da rede que promove uma transferência de carga do íon Ce^{+3} para o Yb^{+3} conforme a reação: $Yb^{+3} + Ce^{+3} \rightarrow Yb^{+2} + Ce^{+4}$. Este deslocamento do oxigênio também ocorre na matriz de oxiorrossilicato de ítrio, todavia existe uma pequena

diferença quantitativa neste deslocamento que resulta na transferência do elétron (Rivas-Silva *et al.*, 2000).

O íon térbio é freqüentemente encontrado na literatura científica como ativador da luminescência na faixa da cor verde em diversos óxidos. Um estudo sobre a fotoluminescência do indato de cálcio dopado com térbio, realizado por Kao *et al.*, indicou que este material apresenta luminescência típica dos íons térbio. Os principais picos de luminescência observados, centrados em 486, 543, 585 e 618 nm correspondem a transições do estado excitado 5D_4 para os estados relaxados 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 , 7F_3 , respectivamente. Nenhum pico abaixo de 486 nm foi observado para as concentrações de dopante utilizadas, todavia, para baixas concentrações de dopante, emissões na faixa do azul são esperadas para a maioria dos compostos dopados com térbio. Isto porque, o excesso de íons térbio pode provocar o denominado *quenching* da concentração, onde um processo de decaimento não-radiativo ocorre entre dois íons próximos, segundo a reação: $Tb^{+3} (^5D_3) + Tb^{+3} (^7F_6) \rightarrow Tb^{+3} (^5D_4) + Tb^{+3} (^7F_1)$ (Blasse, 1979). Particularmente nesta matriz, indato de cálcio, os íons térbio se agrupam em pares ou clusters permitindo as transições, ainda que a concentração de dopante seja muito pequena (Kao *et al.*, 2002).

4.5. Filmes Finos de Alumina Dopados com Terras-raras

4.5.1. Propriedades Óticas

A alumina é bastante empregada como hospedeiro em filmes finos luminescentes quando dopada com terras-raras. Quando se apresenta intrínseca, isto é, sem dopantes, a alumina possui luminescência em uma larga faixa de emissão (Ortiz *et al.*, 1999). No entanto, esta luminescência da alumina intrínseca não é uma propriedade inerente a óxidos isolantes que como ela possuem elevada banda proibida. Esta propriedade parece estar associada com defeitos estruturais na própria rede da alumina ou parece ser devida ao excesso de íons Al^{+3} , OH^- ou grupos alanol $Al - OH$ provenientes do precursor utilizado para sua obtenção (Ortiz *et al.*, 1999). Ortiz *et al.* produziram filmes finos de alumina por spray-pirólise sob pressão atmosférica com temperatura de deposição variando entre 240 e 440 °C. As soluções precursoras utilizadas foram 0,05 M de acetilacetonato de alumínio diluído

em duas partes de água deionizada e duas partes de metanol e cloreto de alumínio diluído no mesmo solvente da solução de acetilacetato. Análises de raios-X indicaram que os filmes produzidos possuem natureza amorfa para todas as temperaturas de deposição. Os espectros de excitação da fotoluminescência para emissão fixada em 405 nm, mostram dois picos localizados em 281 e 371 nm, sendo o último de maior intensidade. Os espectros de emissão fotoluminescentes obtidos usando comprimento de onda de 371 nm apontam picos centrados em cerca de 405 nm e as amostras depositadas a 380 °C apresentaram maior intensidade a despeito das depositadas a 240, 320 e 440 °C. Como as energias correspondentes a 281 e 371 nm são 3,35 e 4,43 eV, respectivamente, e portanto menores que a energia necessária aos fótons para vencerem o *gap* da alumina (maior que 5 eV), atribui-se a defeitos na estrutura o motivo da luz estar sendo absorvida nas energias mencionadas. Os elétrons gerados pelos fótons podem estar sendo capturados por níveis excitados, associados com íons de alumínio, possibilitando a fotoluminescência (Ortiz *et al.*, 1999).

Ainda que a alumina intrínseca possa apresentar luminescência, para a construção de *displays* planos são necessários materiais que emitam em faixas mais estreitas e bem sintonizadas como as emissões obtidas pelos elementos de terras-raras.

Filmes finos de alumina dopados com quase todos os elementos de terras-raras conhecidos produzidos por diversas técnicas de deposição foram reportados. Destacam-se filmes de alumina dopados com cério (Aono *et al.*, 2001), (Falcony *et al.*, 1994), (Falcony *et al.*, 1992), térbio (Pivin *et al.*, 2002), (Ishizaka *et al.*, 2001a), (Ishizaka *et al.*, 2002), érbio (Ishizaka *et al.*, 2001a), (Ishizaka *et al.*, 2001b), (Kurokawa *et al.*, 1998), neodímio (Ishizaka *et al.*, 2001a), európio (Ishizaka *et al.*, 2002), (Ishizaka *et al.*, 2001b), (Kudrawiec *et al.*, 2002), (Kurokawa *et al.*, 1998), samário (Kurokawa *et al.*, 1998a), (Ishizaka *et al.*, 2001c), gadolínio (Ishizaka *et al.*, 2001c), praseodímeo (Ishizaka *et al.*, 2001c), túlio (Ishizaka *et al.*, 2001c) e disprósio (Ishizaka *et al.*, 2001c). A influência da dopagem da alumina por algumas terras-raras sobre a luminescência será discutida. As técnicas empregadas para a produção de filmes finos de alumina dopados com terras-raras são bastante variadas e as descrições de algumas técnicas relevantes serão abordadas no item 4.6.

A fotoluminescência de filmes finos de alumina dopados com cério produzidos pela técnica de deposição por spray-pirólise foi reportada por Falcony *et al.*. A solução utilizada para a deposição destes filmes foi o cloreto de Alumínio hexahidratado 0,05M diluído em água deionizada e o cloreto de cério foi adicionado como dopante em porcentagens atômicas na faixa de 0,1 a 10% at.. Os substratos utilizados foram lâminas de vidro e a temperatura variou entre 280 e 480 °C. A análise da fotoluminescência indica que as amostras excitadas a 300 nm apresentam picos de emissão centrados em torno de 365 e 395 nm. Com o aumento da concentração de dopante, os picos centrados em torno de 395 nm se tornam mais evidentes. A intensidade de luminescência dos filmes inicialmente aumenta com o aumento da concentração de dopante e em filmes preparados com soluções dopadas com 3% at. a intensidade atinge valor máximo, decaindo para maiores concentrações. O aumento da temperatura de substrato também influenciou fortemente a intensidade de luminescência, sendo a intensidade máxima para filmes depositados sob a temperatura de 280 °C. Os resultados indicam que a intensidade diminui com o aumento da temperatura de deposição e está diretamente relacionada à diminuição do cloro nas amostras, segundo análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A técnica de EDS também determinou que a quantidade relativa de íons cério nas amostras mantinha-se constante para filmes dopados em uma mesma concentração e produzidos em temperaturas diferentes. Como soluções de nitrato de alumínio e nitrato de cério foram utilizadas alternativamente para depositar filmes de alumina e nenhuma luminescência foi observada nestas amostras, concluiu-se que a luminescência do cério pode ser devida a transições entre os níveis 5d e 4f na molécula do cloreto de cério, daí a necessidade do excesso de íons cloro. Todavia, a razão pela qual os espectros de emissão se desviam para maiores comprimentos de onda ou menor energia com aumento da concentração de CeCl_3 não foi explicada (Falcony *et al.*, 1994).

O efeito da dopagem com térbio em filmes finos de alumina produzidos por spray-pirólise sobre a fotoluminescência e sobre a morfologia das amostras foi investigado por Falcony *et al.*. Filmes finos de alumina dopados com térbio foram obtidos a partir de soluções de cloreto de alumínio hexahidratado 0,1 M diluído em três partes de álcool isopropílico e uma parte de água deionizada. A dopagem foi realizada através da adição de 2 a 10% at. de cloreto de térbio na solução

precursora. A temperatura de deposição variou entre 270 e 450 °C e os substratos utilizados foram lâminas de vidro e lâminas de vidro recobertas por ZnO. Medidas de difração de raios-X indicam que as amostras não apresentam estrutura cristalina definida. Medidas por EDS apontam diminuição da quantidade relativa de cloro presente de 23,6 para 9 a/o com o aumento da temperatura de deposição de 270 para 450 °C. A quantidade de íons térbio permaneceu inalterada com a alteração da temperatura para uma dada concentração de dopante. A fotoluminescência das amostras foi realizada utilizando radiação de excitação fixada em 325 nm e os espectros para todas as amostras apresentam picos bem definidos em cerca de 490 e 550 nm relativos às transições do térbio, além de um pico largo em cerca de 430 nm. Para filmes recobertos com ZnO os espectros mostram-se mais definidos e os picos fixados em 490 e 550 nm apresentam-se mais intensos. Com o aumento da temperatura, os picos relativos às transições do térbio também se mostram mais intensos, como o aumento da temperatura está ligado à diminuição da quantidade relativa de cloro, concluiu-se que os como a saída dos íons cloro, aumenta a concentração de centros ativadores de luminescência, no caso os íons térbio. A fim de checar o motivo do aumento da intensidade dos picos em 490 e 550 nm para amostras depositadas sobre vidro recoberto com ZnO a despeito das amostras depositadas sobre vidro produzidas sob as mesmas condições de deposição, análise de EDS foram realizadas em um corte transversal das amostras e indicou que o ZnO age como uma barreira impedindo a difusão de íons térbio para o vidro (Falcony *et al.*, 1992).

A fotoluminescência de filmes de alumina dopados com térbio, produzidos pela técnica de sol-gel, foi reportada por Ishizaka *et al.*. Os espectros de emissão para comprimento de onda de excitação fixado em 260 nm são apresentados na Figura 9 (a) para filmes dopados com 10% mol. preparados sob várias temperaturas de tratamento térmico e Figura 9 (b) para amostras tratadas a 800 °C sob várias concentrações. Emissões típicas do nível 5D_4 referentes à emissão em torno de 540 nm são observadas em todas as amostras. Observa-se um aumento da intensidade de luminescência tanto para o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto para o aumento na concentração de dopante. A intensidade da emissão em $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ aumenta, refletindo a mudança do ambiente microscópico em torno do íon Tb^{+3} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Emissões em $^5D_3 \rightarrow$

7F_5 , em geral, são aniquiladas quando os íons térbio estão incorporados a matriz de vidros silicatos, todavia como mostra a Figura 9 (a), na presença da alumina, há um aumento da eficiência quântica destas emissões pela redução da relaxação cruzada entre os níveis 5D_3 e 5D_4 . Contudo, a emissão ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ em matriz de alumina aumenta com aumento da temperatura de tratamento térmico e diminui com o aumento da concentração indicando que um processo de *clustering* ou formação de *clusters* (ver item 4.3.2.1.) pode estar provocando a relaxação cruzada entre íons muito próximos (Ishizaka *et al.*, 2001 – A).

O *clustering* resulta em menores tempos de decaimento e em saturação da luminescência. Todavia reporta-se que os íons Al^{+3} podem colaborar dispersando os íons de terras-raras aumentando conseqüentemente o tempo de decaimento e a eficiência da luminescência (Kurokawa *et al.*, 1998, Ishizaka *et al.*, 2001c, Ishizaka *et al.*, 2002).

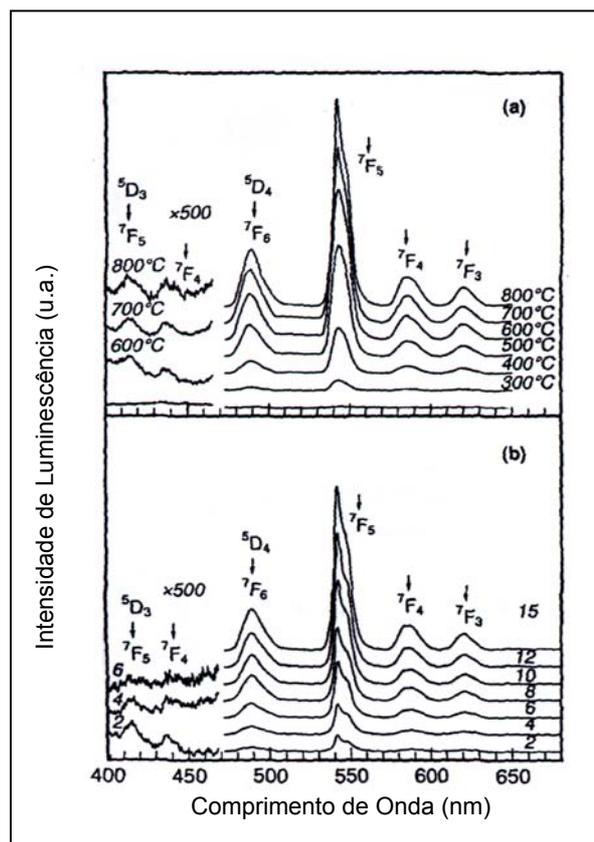


Figura 9 – Espectro de luminescência de filmes de alumina dopados com Tb^{+3} (a) 10% mol. tratados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800 °C (b) 15% mol. tratados a 800 °C. Comprimento de onda de excitação de 260 nm (Ishizaka *et al.*, 2001 – A)

As curvas de decaimento da emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ de filmes finos de alumina dopados com térbio produzidos por sol-gel foram avaliadas por Ishizaka *et al.*. As curvas de decaimento (intensidade de emissão x tempo de vida) para amostras dopadas com 2 a 15% mol. de Tb^{+3} tratadas a 800 °C apresentam queda exponencial e praticamente nenhum desvio de uma em relação à outra. Todavia para amostras dopadas a 10% mol. nas condições de como-depositadas e tratadas de 300 a 800 °C, as curvas apresentaram espalhamento sobretudo para as temperaturas de tratamento mais baixas (< 500 °C). O espalhamento observado para amostras tratadas sob temperaturas inferiores a 500 °C foi atribuído a presença de grupos OH^- em torno do Tb^{+3} devida a pouca cristalinidade da amostra. A Figura 10 apresenta a dependência do tempo de decaimento ou de vida sobre a concentração de Tb^{+3} e sobre as temperaturas de tratamento térmico. As perdas de massa obtidas por análise termogravimétrica TGA de uma alumina não-dopada também são apresentadas na Figura 10. Observa-se que o tempo de vida diminui suavemente com o aumento da concentração de dopante e aumenta significativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Uma mudança bastante acentuada no comportamento da curva de tempo de vida x tratamento térmico ocorre em cerca de 400 °C. Esta temperatura corresponde à desidratação observada na curva de TG para a alumina. A partir da temperatura de 400 °C, como foi observado na Figura 9 (a), a intensidade da emissão ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ aumenta. Este fato reforça a idéia de que esta transição é dependente do ambiente local. A perda de massa observada em cerca de 100 °C é devida à eliminação de água fracamente ligada e a perda a cerca de 250 °C é atribuída a desidratação da alumina. A perda de água continua com o aumento da temperatura, entretanto a perda é mais suave e é atribuída às ligações OH na alumina amorfa. Esta perda de hidroxila culminará na densificação da alumina e formação de *alfa* alumina em temperaturas superiores a 800 °C (Ishizaka *et al.*, 2001- A).

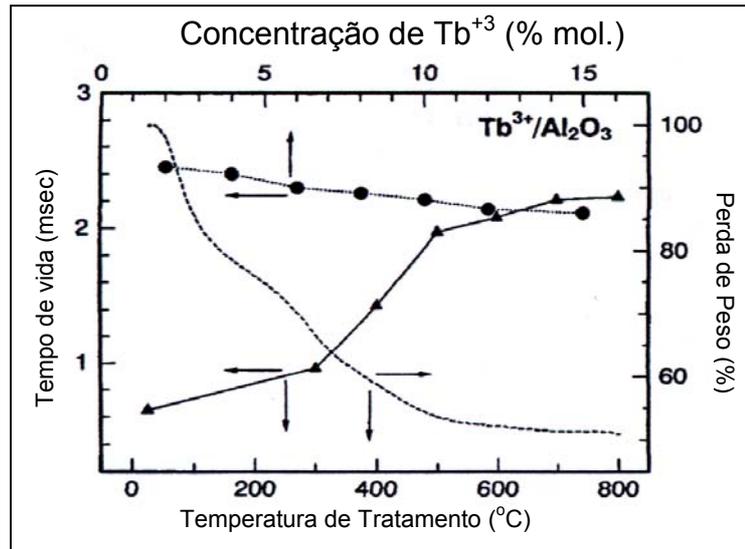


Figura 10 – Tempo de vida (eixo vertical esquerdo) das emissões 5D_4 dos filmes finos de alumina dopados com Tb^{3+} nas concentrações 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15 % mol. (eixo horizontal superior) e tempo de vida (eixo vertical esquerdo) para filmes de alumina dopados a 10 % mol. tratados a 300, 400, 500, 600, 700 e 800 $^{\circ}C$ (eixo horizontal inferior). Análise termogravimétrica (eixo vertical direito e eixo horizontal inferior) para filmes de alumina intrínseca (Ishizaka *et al.*, 2001 – A).

4.5.2. Propriedades Estruturais

A alumina na sua forma mais estável, a *alfa* alumina, apresenta estrutura hexagonal romboedral. Para alcançar esta fase, o hidróxido de alumínio que por sua natureza química pode possuir vários graus de hidratação, passa por uma seqüência de transformação de fases que basicamente consiste da perda da água. A Figura 11 apresenta a seqüência de transformação de fases para diferentes oxidróxidos e hidróxidos de alumínio precursores da alumina.

Observa-se no diagrama da Figura 11 que para temperaturas maiores que cerca de 1.100 $^{\circ}C$ sempre existe a fase *alfa* alumina. As fases *kappa*, *gamma*, *chi*, *rho*, *delta*, *theta* e *eta* são chamadas de fases de transição, não são consideradas formas polimorfas da $\alpha-Al_2O_3$. A seqüência de transformação de fases, portanto, não é um processo reversível, isto é, a forma α -alumina obtida a alta temperatura não pode ser convertida para uma fase de transição [Wefers e Misra, 1987; Halvarsson *et al.*, 1995 e van Vlack, 1973].

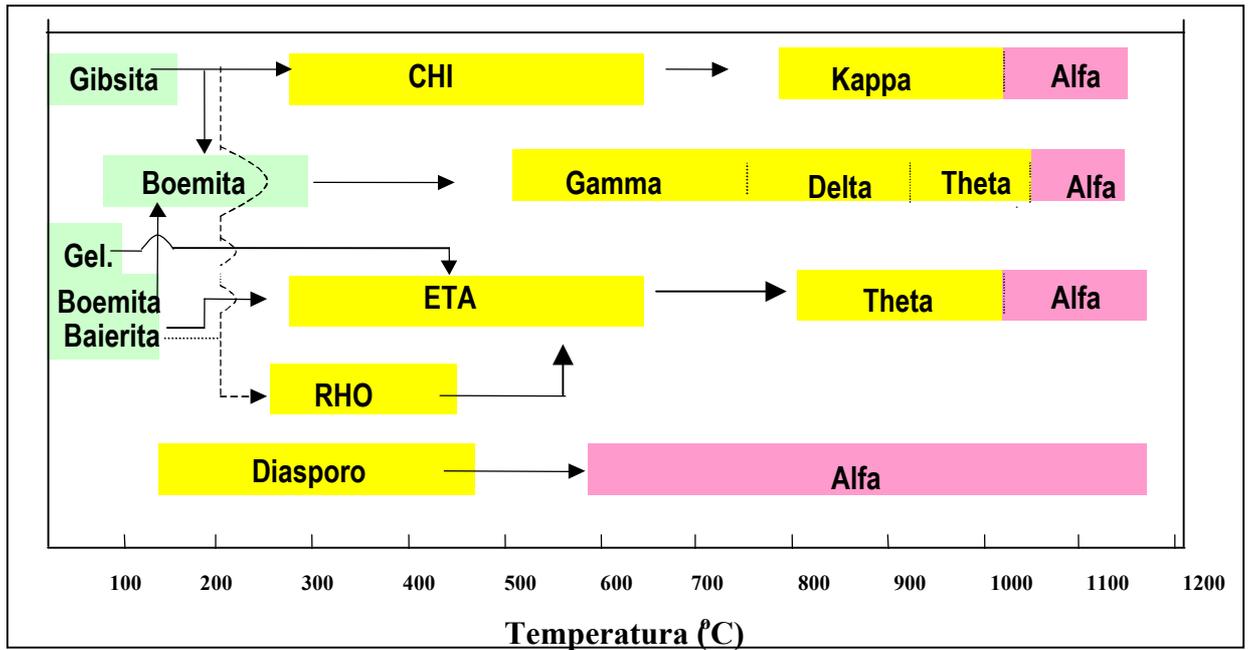


Figura 11 – Diagrama representativo da seqüência de transformação de fases dos hidróxidos e oxidróxidos de alumínio à α -alumina em função da temperatura [Wefers e Misra, 1987].

A estrutura da alumina *alfa* é composta por camadas de oxigênio, cujo raio iônico é 1,35 Å. Os interstícios entre estas camadas de oxigênio acomodam íons menores de Al^{+3} , cujo raio iônico é de 0,54 Å (Callister, 1991). Todos os íons de Al^{+3} estão coordenados, portanto, de modo octaedral com seis íons de oxigênio. A rede consiste, de maneira geral, de camadas alternadas de íons de oxigênio e de alumínio, sendo que os íons de alumínio preenchem dois terços dos interstícios octaedrais formados pelo oxigênio. As estruturas da alumina de transição, em geral apresentam estrutura cúbica, podendo assumir ou não a estrutura do espinélio. [Wefers e Misra, 1987 e Kotula et al., 1994].

A grande diferença entre os raios iônicos de terras-raras (em média 0,85 Å) e o raio do íon Al^{+3} indica que a substituição de um íon de terra-rara pelo íon Al^{+3} não deve ocorrer. Portanto os íons de terras-raras não entram na rede da alumina, permanecendo livres e hidratados. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a tendência é que estes íons se tornem parcialmente coordenados com os grupos OH da alumina. Com um aumento ainda maior da temperatura, se a matriz ainda não estiver totalmente densificada e portanto possuir finos poros, estes íons

irão se posicionar no interior da alumina ou entre os poros da alumina (Ishizaka *et al.*, 2001b, Ishizaka *et al.*, 2001a).

Filmes finos de alumina dopados com terras-raras nas condições de como-depositados apresentam estrutura amorfa sobretudo quando depositados por técnicas que utilizam baixa temperatura de substrato como spray-pirólise, sol-gel e deposição química por vapor (CVD) (Ishizaka *et al.*, 2002, Ishizaka *et al.*, 2001a, Ishizaka *et al.*, 2001b, Ishizaka *et al.*, 2001c, Kurokawa *et al.*, 1998a, Viana *et al.*, 1996, Falcony *et al.*, 1992, Falcony *et al.*, 1994). Filmes finos de alumina dopados com térbio foram obtidos pelo método de sol-gel utilizando como precursores o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o isopropóxido de alumínio. A difração de raios-X para as amostras obtidas a partir dos dois precursores indicou estrutura amorfa. Entretanto, os filmes utilizando o isopropóxido de alumínio como material precursor apresentaram uma cristalinidade um pouco maior. A luminescência para as duas amostras foi verificada e para as amostras obtidas a partir do cloreto observou-se maior intensidade de luminescência indicando que os centros luminescentes são mais sensíveis a defeitos estruturais (Kurokawa *et al.*, 1998b).

Filmes finos de alumina dopados com Er^{+3} obtidos pelo método de sol-gel apresentaram-se amorfos. O tratamento térmico a 500 – 600 °C levou a formação da *gamma* alumina, a 700-900 °C foi verificada a estrutura das aluminas *theta* e *chi* e a 1.100 °C foi atingida a estrutura da alumina *alfa*. Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TG) – Figura 10 - para amostras de alumina e para amostras de alumina dopada com érbio demonstraram que existem dois picos endotérmicos centrados em 100 e em cerca de 275 °C. O primeiro pico é devido à saída da água fracamente ligada e o segundo é devido a desidroxilação da alumina. Os picos exotérmicos que se estendem de 400 a 550 °C são atribuídos à decomposição do ácido acético utilizado no preparo das amostras. As curvas dos filmes dopados com Er^{+3} apresentam no último pico endotérmico um pequeno desvio para maiores temperaturas que parece ser devido à sobreposição da desidroxilação e da eliminação da água fortemente ligada ao redor destes íons. As curvas de TG mostram uma perda de massa significativa na faixa do pico exotérmico da curva de DTA. Estas curvas de TG indicam ainda uma pirólise completa a cerca de 600 °C, mas a perda de peso não é completa nesta temperatura e continua a maiores

temperaturas de maneira mais suave, o que é atribuído a lenta eliminação da água proveniente das ligações OH na alumina amorfa (Kurokawa *et al.*, 1998 – A).

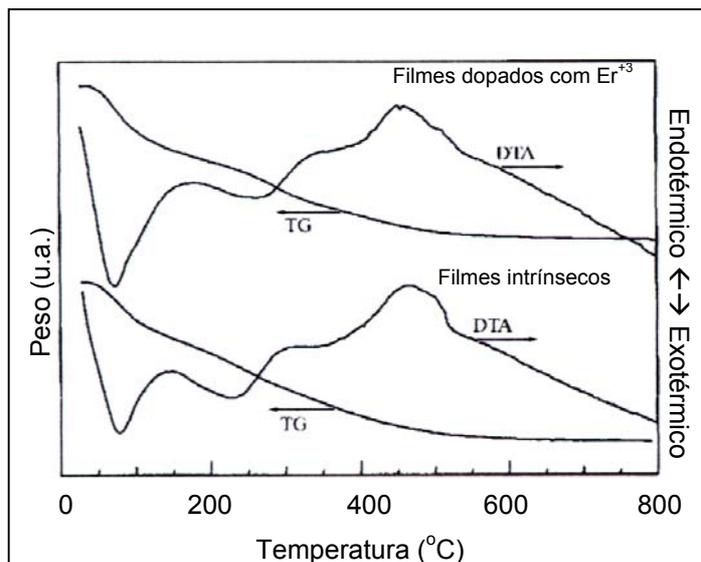


Figura 12 – Curvas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) para filmes finos de alumina intrínsecos e dopados com Er^{+3} (Kurokawa *et al.*, 1998 – A).

O efeito da dopagem com Ce^{+3} em filmes de óxido de alumínio depositados por spray-pirólise sobre a estrutura cristalina das amostras foi verificado pela técnica de difração de raios-X. Amostras na condição de como-depositadas não apresentaram estrutura cristalina definida para todas as concentrações de dopante avaliadas (1,2,3,4,5 e 10%), como também foi verificado por Terrones *et al.* através de microscopia eletrônica de transmissão e análise de figuras de difração (Terrones *et al.*, 1998). Contudo com tratamentos térmicos, a 750 e 1.200°C, foram identificados picos de difração de fases da alumina e do óxido de cério (CeO_2). Verificou-se ainda que para as amostras tratadas a 1.200°C os picos do óxido de cério tornavam-se mais intensos com o aumento da concentração de dopante (Viana, 2001).

Através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Falcony *et al.* observaram a transformação da morfologia de filmes finos de alumina dopados com térbio depositados por spray-pirólise produzidos sob diferentes temperaturas de deposição. Filmes depositados a 270 °C assemelham-se a um pó agregado sem estrutura cristalina. Amostras obtidas a 360 °C apresentam morfologia do tipo

ramificada com uma grande quantidade de porosidade. A morfologia das amostras depositadas a 450 °C apresentou aparência mais compacta. As mudanças da morfologia, devidas ao aumento da temperatura de deposição, estão relacionadas a uma melhor probabilidade de dissociação dos cloretos de térbio e alumínio a altas temperaturas de substrato durante o processo de deposição. Nenhuma mudança na morfologia foi observada com utilização de substratos distintos: vidro e de vidro recoberto com ZnO usado como barreira para impedir a difusão de íons (Falcony *et al.*, 1992).

4.6. Técnicas de Deposição

As principais técnicas de deposição empregadas para a produção de filmes finos fotoluminescentes são as técnicas de deposição química por vapor, como a deposição química por vapor metalorgânico (MOCVD), a deposição pelo método de sol-gel e a técnica de deposição por spray-pirólise.

Os processos de deposição química por vapor consistem na deposição de um material sólido, originado de uma fonte precursora gasosa, líquida ou sólida, sobre um substrato, que é usualmente aquecido a fim de promover a reação de decomposição. As principais vantagens em se utilizar este método estão na capacidade de se produzir uma grande variedade de filmes metálicos, semicondutores e compostos cristalinos ou amorfos, o controle da estequiometria dos filmes produzidos, baixo custo de equipamento e de operação (Ohring, 1991).

De maneira simplificada, um sistema CVD pode ser subdividido nas seguintes partes: sistema de alimentação de precursores; reator CVD; forno ou fonte de aquecimento do substrato e sistema de exaustão de gases resultantes do processo (Ohring, 1991). Dentre as técnicas de deposição química por vapor, a deposição a partir de substâncias metalorgânicas (MOCVD), o método de deposição por sol-gel e a técnica de deposição por spray-pirólise merecem destaque na produção de filmes finos de alumina.

A deposição a partir de substâncias metalorgânicas (MOCVD), chamadas “precuroras”, é utilizada sobretudo devido às baixas temperaturas necessárias, além do custo relativamente baixo de equipamentos e operação do sistema. Os

principais parâmetros empregados na deposição por MOCVD são: Temperatura do substrato, pressão na câmara e tempo de deposição.

Devido a estas características, o MOCVD é bastante utilizado para a produção de filmes finos de alumina, onde são avaliadas, sobretudo, suas propriedades estruturais e mecânicas (Haanappel *et al.*, 1994), (Haanappel *et al.*, 1995a), (Haanappel *et al.*, 1995b), (Haanappel *et al.*, 1995c), (Kim *et al.*, 1995), (Kuo *et al.*, 2001). As propriedades fotoluminescentes relacionadas com temperatura de obtenção de filmes finos de ZnO depositados por MOCVD foram investigadas por Fu *et al.*. A fotoluminescência destes filmes é fortemente influenciada pela temperatura de obtenção das amostras e pelas temperaturas de tratamentos térmicos. Embora os difratogramas de raios-X das amostras antes e após tratamento térmico não possuam diferenças quanto ao posicionamento dos picos, indicando que as estruturas permaneceram as mesmas, os espectros de fotoluminescência são bastante modificados (Fu *et al.*, 2002).

A técnica de deposição por sol-gel é realizada em paralelo ao denominado *dip coating*. Neste processo, uma solução geralmente orgânica é hidrolisada e peptizada por um ácido (clorídrico, acético, etc.) até formar um composto que possui uma viscosidade particular que lhe confere as características de um *sol*. O substrato é mergulhado neste sol, e tem sua superfície recoberta. Após este contato, é realizada a secagem e a seguir um tratamento térmico dos substratos visando à obtenção de óxidos (Lee *et al.*, 1993). Filmes de alumina depositados pelo método de sol-gel foram depositados e suas propriedades óticas, sobretudo a fotoluminescência, foram investigadas destacando-se como características de filmes finos produzidos por sol-gel, a alta homogeneidade, baixa temperatura de processamento e fácil controle da microestrutura das amostras (Lee *et al.*, 1993), (Kurokawa *et al.*, 1998a), (Kurokawa *et al.*, 1998b), (Özer *et al.*, 1999), (Kam *et al.*, 2001), (Ishizaka *et al.*, 2001a), (Ishizaka *et al.*, 2001b), (Ishizaka *et al.*, 2001c), (Ishizaka *et al.*, 2002), (Pivin *et al.*, 2002), (Kudrawiec *et al.*, 2002). Todavia, como a obtenção destes filmes exige a realização de um tratamento térmico posterior a secagem, análises devem ser realizadas antes do tratamento a fim de se conhecer a temperatura de formação dos óxidos. Após a secagem, o gel preparado para obtenção de filmes finos de alumina é submetido a uma análise termogravimétrica onde se observou uma grande perda de massa em cerca de 400 °C, sugerindo ser esta a temperatura necessária para a

realização do tratamento térmico a fim de serem obtidos os filmes finos de óxido de alumínio (Özer *et al.*, 1999).

O método de deposição por spray-pirólise envolve a pulverização de uma solução de compostos apropriados de um atomizador até um substrato aquecido com ajuda de um gás de arraste. Este método apresenta muitas variações e recebe, portanto várias denominações. Todas as versões reportadas apresentam características comuns tais como:

- Simplicidade;
- Qualidade dos filmes;
- Fácil controle da composição e microestrutura;
- Massa produzida elevada e
- Baixo custo.

Os principais parâmetros envolvidos nesta técnica são:

- *Temperatura de substrato* – T_s (°C)
- *Concentração da solução* – C (M)
- *Fluxo da solução* - ϕ_s (ml/min)
- *Pressão do gás de arraste* – P_g (Kgf/cm²)
- *Tempo de deposição* – t (min)
- *Distância entre bico atomizador e substrato* – d (cm)

Bohac reporta que um típico fluxo de gás de 3mL/min e um fluxo de solução de 5-20mL/min são comumente utilizados. A taxa de crescimento dos filmes varia em cerca de 100 nm/min até 500 nm/min (Bohac, 2000).

Na técnica de deposição por spray-pirólise, um spray formado por um gás e uma solução aquosa (acetatos, nitratos, cloretos, etc.) contendo cátions solúveis, incide sobre o substrato que se encontra sobre uma chapa aquecida por uma resistência elétrica. Quando o spray entra em contato com o substrato aquecido ocorre vaporização dos compostos voláteis e conseqüentemente uma decomposição térmica na superfície do substrato formando o filme fino (Ohring, 1991).

Pouco é conhecido sobre o mecanismo de formação dos filmes no substrato e a maioria dos experimentos limita-se a conhecer as soluções precursoras e o material formado. As reações químicas na superfície sólida são bastante complicadas e a maior dificuldade em determina-las é associada ao elevado

gradiente de temperatura na região do substrato, sendo, portanto difícil determinar a temperatura de crescimento do filme (Bohac, 2000).

Dependendo do tamanho das gotas e da temperatura do substrato, quatro processos de deposição (Figura 13), podem ser previstos (Bohac, 2000). Adotando-se G, L e S como estados gasoso, líquido e sólido respectivamente, tem-se : Se as gotas forem muito grandes, o solvente não é totalmente vaporizado durante o caminho até o substrato (processo I). As gotas líquidas (L) caem sobre o substrato e a temperatura na superfície diminui devido a vaporização do solvente. Após a vaporização ocorre a reação da fase condensada, onde a gotas coalescem para formar o filme. Os filmes resultantes deste processo são repletos de trincas e rugosos exibindo ainda, baixa adesão ao substrato; No processo II, os solventes são vaporizados quando as gotas estão bastante próximas ao substrato. Este processo leva a formação de depósitos rugosos (S) que se formam após a reação química; O processo III é o típico processo CVD, onde somente o precursor, sem o solvente, alcança o substrato na fase gasosa (G) dando origem a filmes densos e lisos (S). No processo IV, por outro lado, gotas muito pequenas são vaporizadas ainda longe do substrato e a reação química ocorre na fase gasosa antes do precursor alcançar o substrato. Os filmes resultantes são formados pela precipitação de um pó.

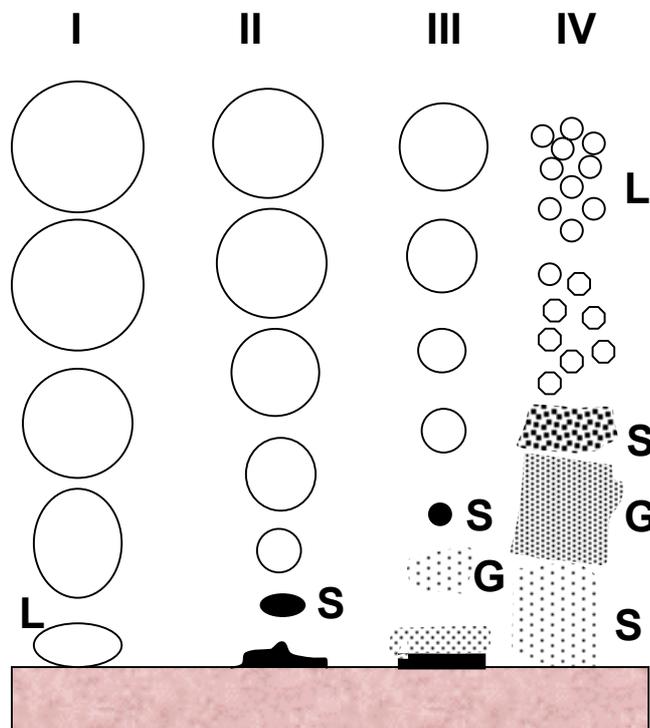


Figura 13 – Quatro processos de deposição por spray-pirólise (Bohac, 2000).

No entanto, através da atomização é muito difícil obter um spray com gotas de mesmo tamanho e determinar qual dos processos deve estar ocorrendo. Pelo fato das gotas do spray apresentarem tamanhos diferentes, até dois dos processos apresentados podem ocorrer simultaneamente (Bohac, 2000).

Filmes de óxidos com boas propriedades luminescentes foram produzidos por spray-pirólise tais como: ZnO (Falcony *et al.*, 1988); Al₂O₃ (Falcony *et al.*, 1992), (Falcony *et al.*, 1994), (Aguilar-Frutis *et al.*, 1998), (Viana e Paes, 2002), (Esparza-García *et al.*, 2003), (Gonçalves *et al.*, 2003), (García-Hipólito *et al.*, 2004) e Y₂O₃ (Esparza *et al.*, 1998), (Wang *et al.*, 2005), (Viana e Paes, 2005).

A Figura 14 apresenta um diagrama de blocos simplificado das partes constituintes de um sistema de deposição por spray-pirólise.

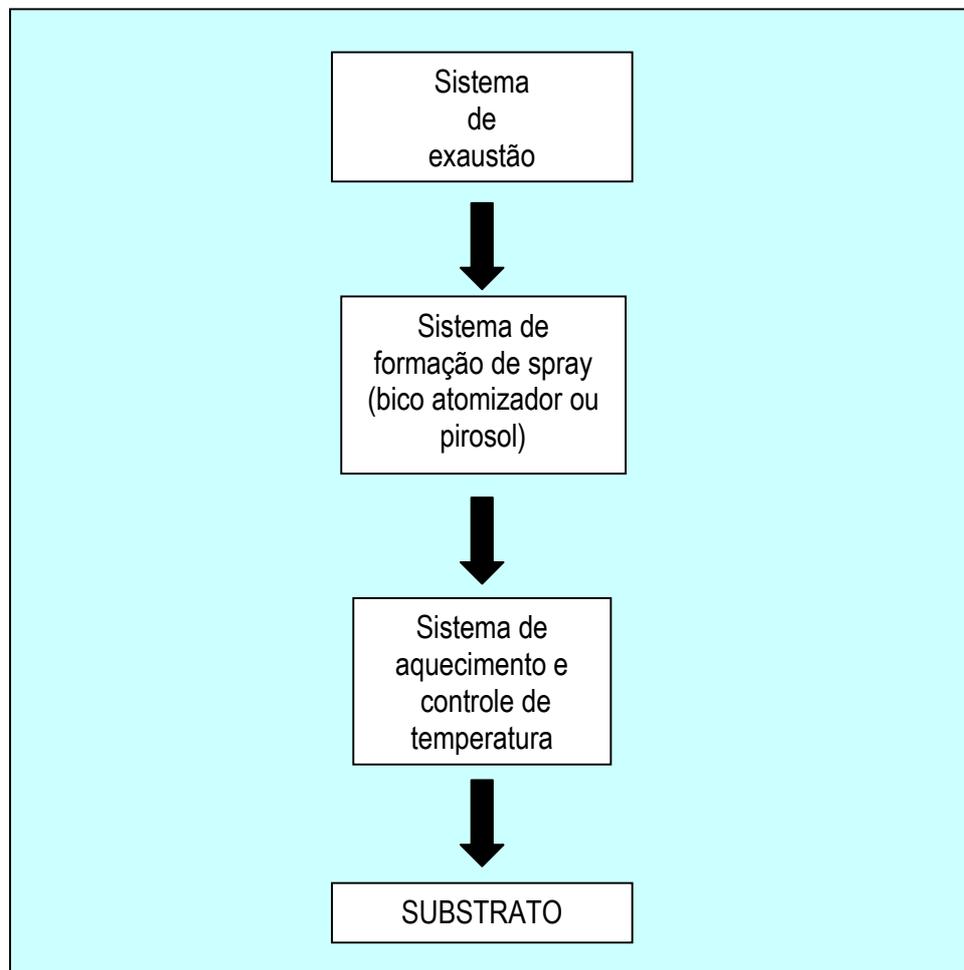


Figura 14 – Diagrama de blocos de um sistema de deposição por spray-pirólise.

Além destes parâmetros, a escolha da solução precursora a ser utilizada é bastante importante, uma vez que ela deve conter os cátions que farão parte do composto que constituirá o filme. Os solventes escolhidos também são relevantes. Geralmente, utiliza-se algum tipo de álcool misturado nas devidas proporções com água deionizada. A água tem como principal objetivo dissociar as moléculas do composto precursor e o álcool por outro lado facilita a volatilização dos compostos que chegam no spray ao substrato aquecido.

Filmes finos de ZnO e SnO₂ intrínsecos e dopados com terras-raras (Pr, Ce, Nd, Tb, Sm) depositados por spray-pirólise utilizando vidro como substrato apresentaram boas propriedades óticas e estruturais quando seus principais parâmetros de deposição foram devidamente controlados. Os resultados apontados por difração de raios-X indicaram que os filmes possuem melhor cristalinidade com aumento da temperatura de substrato e do tempo de deposição – que variou entre 5 e 90 min. Além disto, foi observada uma diminuição da espessura com o aumento da temperatura de deposição (cuja variação foi de 400 a 600 °C) e por outro lado, aumento da espessura com o aumento do tempo de deposição. A diminuição da espessura com o aumento da temperatura de deposição foi atribuída ao fato de que os compostos metálicos evaporam antes de alcançarem o substrato sob altas temperaturas e as reações ocorrem na fase vapor normalmente em baixa velocidade. Os filmes obtidos alcançaram transmissão ótica maior que 85% e de maneira geral, estes filmes apresentaram boa uniformidade e pequena rugosidade como foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo considerados bons candidatos para aplicação em luminescência (Abou-Helau *et al.*, 1997).

O método de deposição por spray-pirólise foi utilizado para a obtenção de filmes finos de óxido de alumínio intrínseco foi realizada por Aguilar-Frutis *et al.* (Aguilar-Frutis *et al.*, 1998), Ortiz *et al.* (Ortiz *et al.*, 1999), Ortiz *et al.* (Ortiz *et al.*, 2000)..

As propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes de óxido de alumínio depositados por spray-pirólise foram reportadas por Frutis *et al.*. Os filmes foram depositados a partir de uma solução precursora de acetilacetato de alumínio diluído numa solução de dimetilformamida sobre substratos de silício (100). A temperatura de deposição variou entre 450 e 650 °C. Foi observado que estes filmes

apresentaram-se transparentes, em qualquer faixa do espectro visível, e comparáveis, quanto a rugosidade, a filmes obtidos por outras técnicas mais sofisticadas. Os filmes apresentaram estrutura amorfa, avaliada através de técnicas de difração de raios-X, para todas as temperaturas de deposição (Aguilar-Frutis *et al.*, 1998).

A espessura e o índice de refração de filmes finos de óxido de alumínio dopado com Nd^{+3} e Er^{+3} foram determinados em amostras depositadas por dois tipos de deposição química por vapor a fim de serem comparadas a rugosidade e a cristalinidade das mesmas. Os métodos de deposição utilizados foram spray-pirólise e uma variação do CVD denominada injeção por fonte líquida (LSICVD). A principal característica do LSICVD é a injeção da solução através de um bico de injeção semelhante aos dos carros que possuem injeção eletrônica de combustível. Para os dois processos foram utilizadas soluções metalorgânicas e os substratos para ambas foram lâminas de silício (100). A faixa de temperatura para as amostras depositadas por spray-pirólise variou entre 300 e 560 °C e para as amostras depositadas por LSICVD, a faixa de temperatura variou entre 500 e 650 °C. Para a deposição por spray-pirólise utilizou-se pressão atmosférica enquanto para a deposição por LSICVD foi empregado vácuo de cerca de 5 hPa. Observou-se que para as duas técnicas empregadas, as amostras apresentaram baixa rugosidade, transparência e estrutura amorfa para todas as temperaturas de deposição utilizadas. Amostras dopadas também apresentaram estrutura amorfa na faixa de temperatura avaliada. O índice de refração para todas as amostras aumentou com o aumento da temperatura de deposição, embora que para as amostras depositadas por SP a espessura tenha sido cerca de 1,5 μm enquanto que para amostras depositadas por LSICVD a espessura medida foi de cerca de 0,6 μm (Deschanvres *et al.*, 1998).

As propriedades elétricas e óticas de filmes finos de alumina intrínseca depositados por spray-pirólise utilizando 0,05 M de acetilacetato de alumínio diluído em três partes de água deionizada e uma parte de metanol foram avaliadas por Ortiz *et al.*. A dissolução completa do acetilacetato de Al nesta solução só foi completa após a adição de 3 mL de ácido acético em um litro da mistura. A temperatura de substrato utilizada foi de 480 e 510 °C. Os substratos utilizados foram lâminas de vidro, de quartzo e de vidro recoberto com óxido de estanho

dopado com antimônio. A transmitância ótica destes filmes foi de cerca de 88% para o vidro comum e para o vidro recoberto na faixa de 400 a 900 nm. Estas medidas de transmitância ótica indicam que os filmes finos de alumina produzidos por spray-pirólise a 480 °C possuem uma elevada banda proibida de cerca de 6,2 eV ($\lambda = 200$ nm). Este elevado valor de transmitância ótica está associado com a alta qualidade ótica deste material que é uma importante característica para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Valores muito próximos ao valor obtido nas amostras produzidas por spray-pirólise foram observados para filmes de alumina produzidos por CVD nesta mesma temperatura (Ortiz *et al.*, 2000).

Filmes finos de óxido de alumínio dopado com térbio foram depositados por spray-pirólise na faixa de temperatura que variou entre 400 e 600 °C sobre lâminas de quartzo. As soluções utilizadas foram acetilacetato de alumínio para a solução precursora e acetilacetato de térbio para a solução de dopante. As medidas de intensidade de luminescência das amostras depositadas sobre diferentes temperaturas indicaram que a 450 °C a luminescência é mais intensa. Em filmes obtidos a partir de soluções preparadas com 5% at. de Tb observou-se maior intensidade de luminescência. Os autores, Esparza-García *et al.*, reportam que, baseados nas medidas de transmitância ótica, estes filmes de óxido de alumínio dopados com térbio depositados por SP possuem menos rugosidade e maior transparência que filmes preparados a partir de soluções de cloretos ou nitratos (Esparza-García *et al.*, 2003). Entretanto, é necessário observar que a maior transmitância (cerca de 88%), determinada pelos autores, foi medida em amostras depositadas na temperatura de 600 °C, na qual os filmes possuem menor intensidade de luminescência. Ainda neste trabalho, os autores afirmam, através de análise por microscopia de força atômica (AFM), que filmes finos depositados a 450 °C, com maior intensidade de luminescência observada, apresentam maior rugosidade, sendo esta da ordem de 14 Å.

Durante a formação de um filme depositado por spray-pirólise, a uniformidade pode ser bastante influenciada pela turbulência do spray, pelo fluxo de gás ao redor do substrato e pela formação de camadas na chapa aquecedora próximas ao substrato. Além disto, um dos parâmetros de maior importância para a uniformidade do filme, é a temperatura do substrato. Deve ser levado em conta ainda o fluxo do gás de arraste pois este parâmetro afeta o tamanho e a velocidade de distribuição

das gotas no spray afetando não somente a morfologia como também a dinâmica das reações de dissociação química (pirólise).

Com foi abordado na revisão bibliográfica, filmes de material óxido, como a alumina, dopados com cério depositados por spray-pirólise possuem potencial para aplicação como material emissor da cor azul em displays luminescente haja vista as propriedades apontadas para a alumina e para o cério, bem como as vantagens oferecidas pela técnica de deposição por spray-pirólise empregada neste trabalho.

CAPÍTULO 5 - METODOLOGIA

A metodologia de obtenção e caracterização de filmes finos de alumina dopados com cério obtidos nesta Tese é apresentada no fluxograma da Figura 15.

A fim de compreender os mecanismos da luminescência no óxido de alumínio dopado com cério, a caracterização ótica, feita através da medida da luminescência, foi realizada também em filmes de óxido de alumínio dopados com térbio. Da mesma forma foram realizadas medidas da fotoluminescência em filmes obtidos a partir de soluções de nitrato de alumínio. A metodologia para o preparo de amostras e para a medida da fotoluminescência para as amostras preparadas nas condições apontadas é, portanto similar a que será descrita para as amostras dopadas com cério.

Em seguida ao fluxograma será apresentada detalhadamente a seqüência para a obtenção das amostras e os métodos de caracterização a serem utilizados nas amostras. Adicionalmente, será descrita a técnica de perfilometria empregada para estimar a espessura média das amostras de filmes de alumina dopados com cério.

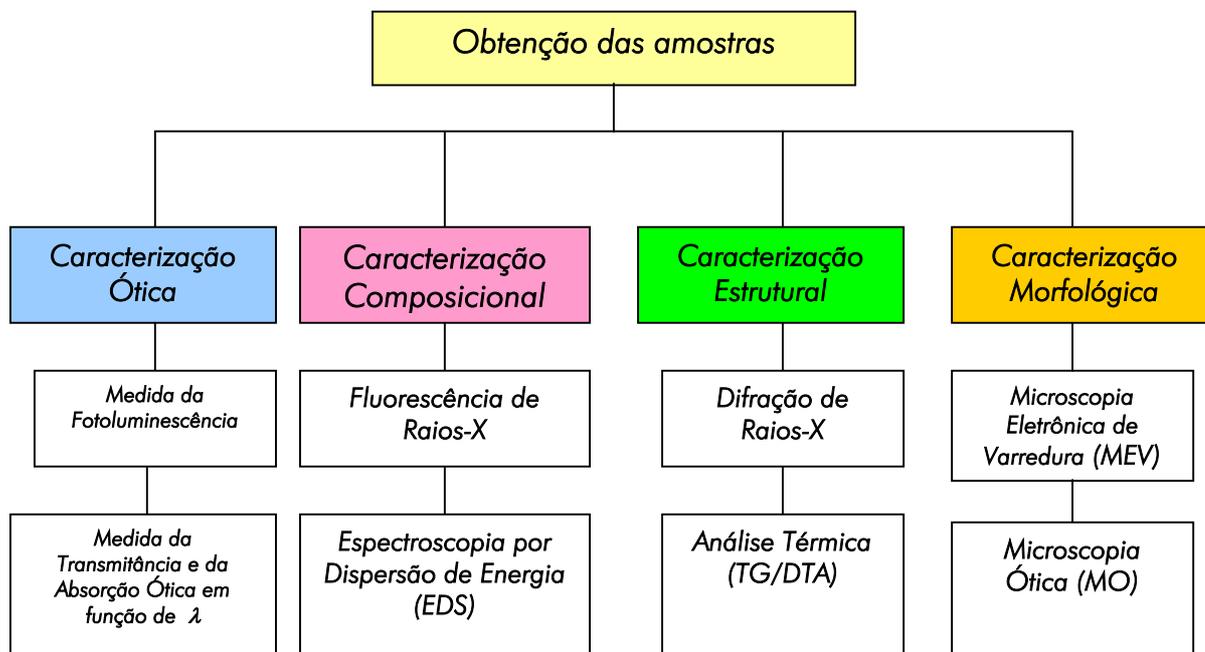


Figura 15 – Fluxograma da metodologia empregada na produção e caracterização de filmes de óxido de alumínio intrínsecos e dopados com cério e térbio depositados por spray-pirólise.

5.1. *Obtenção das Amostras*

O método de deposição por spray-pirólise foi empregado para a obtenção dos filmes finos de alumina intrínsecos e dopados com cério e térbio. Os substratos utilizados foram lâminas de vidro comum e lâminas de quartzo com ponto de fusão em cerca de 1.300 °C e que possui estrutura amorfa antes de ser tratado termicamente.

Quatro etapas de preparo das amostras podem ser ressaltadas: Corte dos substratos; Limpeza dos substratos; Preparo da solução a ser utilizada na deposição e Tratamento térmico posterior a deposição (opcional).

5.1.1. *Corte dos Substratos*

As lâminas de vidro e de quartzo foram cortadas por um disco diamantado em pequenas lâminas de 10 mm x 26 mm. O tamanho especificado acima foi necessário para a realização da caracterização ótica uma vez que os espectrofotômetros utilizados possuem cubetas de tamanho 10 mm x 10 mm.

O corte das lâminas foi feito de modo lento e sempre lubrificado com água a fim de evitar que o atrito do disco na lâmina não provocasse perdas de material – cavacos - e pequenas trincas nas bordas dos substratos.

5.1.2. *Limpeza dos Substratos*

A limpeza dos substratos é um processo que antecede a deposição dos filmes finos e teve como objetivo remover a gordura e pequenas partículas aderidas ao substrato a fim de garantir a aderência do filme no mesmo. A limpeza dos substratos utilizados na deposição por spray-pirólise seguiu a seqüência apresentada no fluxograma da Figura 16.

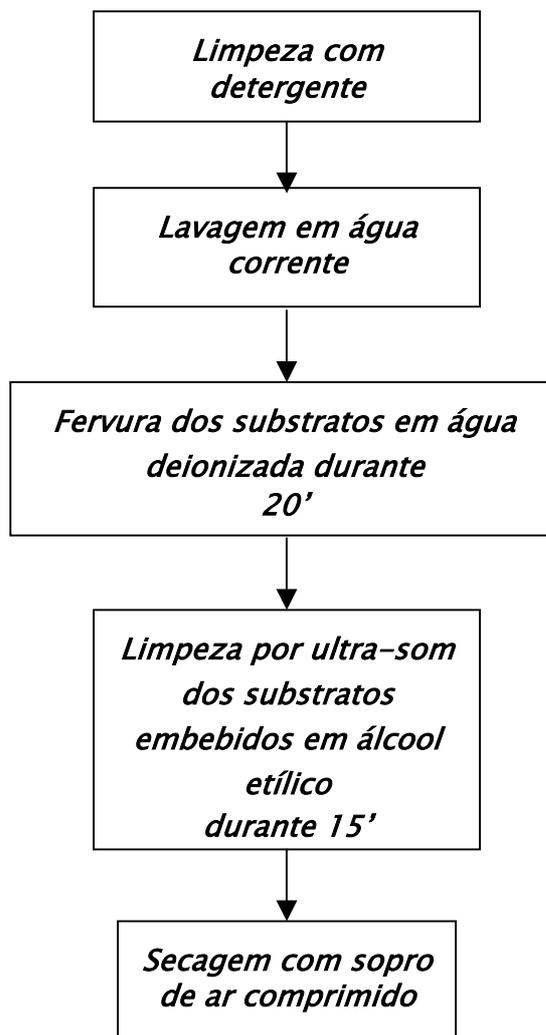


Figura 16 – Fluxograma das etapas de limpeza dos substratos utilizados na deposição por spray-pirólise.

5.1.3. *Preparo das Soluções*

As soluções foram preparadas a partir da mistura de 24,143 g de cloreto de alumínio hexahidratado com três partes de álcool isopropílico (750 mL) e uma parte de água deionizada (250 mL) obtendo-se uma solução 0,1 M do material precursor. A esta solução chamada precursora, foram adicionados os dopantes, cério ou térbio, através da adição de soluções de cloreto de cério heptahidratado 0,02 M ou cloreto de térbio hexahidratado 0,02 M, respectivamente.

A concentração do dopante na solução de cloreto de alumínio é dada em porcentagem atômica (% at.) e será determinada pelo volume da solução de dopante adicionada. Por exemplo, para o preparo de uma solução de cloreto de alumínio dopado com 1% at. de cério, tem-se que adicionar a 1.000 mL da solução precursora de cloreto de alumínio 50 mL da solução de cloreto de cério.

As soluções precursoras foram dopadas em 1, 2, 3, 4, 5, 7 e 10% at. De cério. Contudo, é importante observar que estas concentrações de dopante na solução não representam as concentrações de dopante encontradas nos filmes como reportam Falcony *et al.*, uma vez que no processo de deposição ocorre volatilização de compostos devido às temperaturas envolvidas serem consideradas elevadas para cloretos. Amostras de filmes finos de alumina produzidos por spray-pirólise preparadas com soluções dopadas com 3% at. de cério apresentarem, através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) 0,4% at. de cério (Falcony *et al.*, 1994). Portanto, esta diferença entre concentração de dopante no filme e concentração de dopante na solução deve ser considerada quando se deseja produzir filmes por spray-pirólise.

5.1.4. *Tratamento Térmico*

O tratamento térmico de amostras produzidas por spray-pirólise foi reportado em diversos materiais. A necessidade do tratamento térmico vem do fato de que as amostras como-depositadas, em geral, apresentam estrutura amorfa devida a baixa temperatura e/ou ao curto tempo de deposição. Além da mudança nas propriedades estruturais das amostras, foi investigada nesta Tese, a influência de tratamentos térmicos sobre a propriedade fotoluminescente. Neste trabalho, quando os tratamentos térmicos foram utilizados, foram realizados em forno tipo mufla, disponível no LAMAV/CCT/UENF, sob temperaturas fixadas em 300 °C durante oito horas em atmosfera ambiente.

5.2. *Deposição por Spray-pirólise*

A técnica de deposição por spray-pirólise consiste fundamentalmente na incidência de um spray formado pela solução de partida contendo íons de interesse

e pelo gás de arraste (ar comprimido, N₂) sobre um substrato aquecido que se encontra abaixo da saída do spray por um bico atomizador.

O esquema do sistema de deposição por spray-pirólise disponível no LAMAV/CCT/ UENF pode ser observado na Figura 17.

No recipiente (E) é colocada a solução química contendo o cátion de interesse. A válvula (D) controla o fluxo de solução que é admitido pelo bico atomizador (A) através de uma entrada superior (B). Através da entrada (C), o bico atomizador recebe o fluxo do gás de arraste que flui por uma linha de ar comprimido (H) obtido pelo compressor que é isento de lubrificação e possui um filtro de ar.

O fluxo de solução ao sair da extremidade do bico atomizador recebe um impacto do fluxo do gás de arraste em alta velocidade formando um spray que sai de forma cônica pela extremidade inferior do bico atomizador. Este spray desce e incide sobre um substrato (M) aquecido sobre a base (J).

A distância entre o bico atomizador e o substrato é controlada pelo deslocamento vertical do conjunto recipiente/válvula/bico atomizador ao longo do suporte (F).

A interrupção e a liberação da passagem do spray para o substrato é feita por uma movimentação horizontal adequada do obturador (G).

O aquecimento do substrato é realizado por um sistema que é constituído pela base aquecedora (J), resistor (L), tijolos refratários (K) lateral e inferior para isolamento térmico da base e do resistor. Todo o sistema é revestido lateral e inferiormente por uma caixa de alumínio.

O controle da temperatura do substrato é realizado através de ajustes na fonte AC (Q) regulável. A monitoração da temperatura é feita por um termopar (N) tipo cromel-alumel, ligado a um milivoltímetro digital (O).

Em resumo, o sistema de formação de spray consiste de bico atomizador, linha de entrada de gases que promovem a atomização (ar e/ou nitrogênio), válvula controladora do fluxo da solução. O sistema de aquecimento e controle de temperatura é constituído de uma resistência que promove o aquecimento de uma chapa de aço galvanizado onde ficam dispostos os substratos, controlador da temperatura e termopar. Os dois sistemas descritos acima são montados em uma capela por onde os gases voláteis são eliminados através do sistema de exaustão.

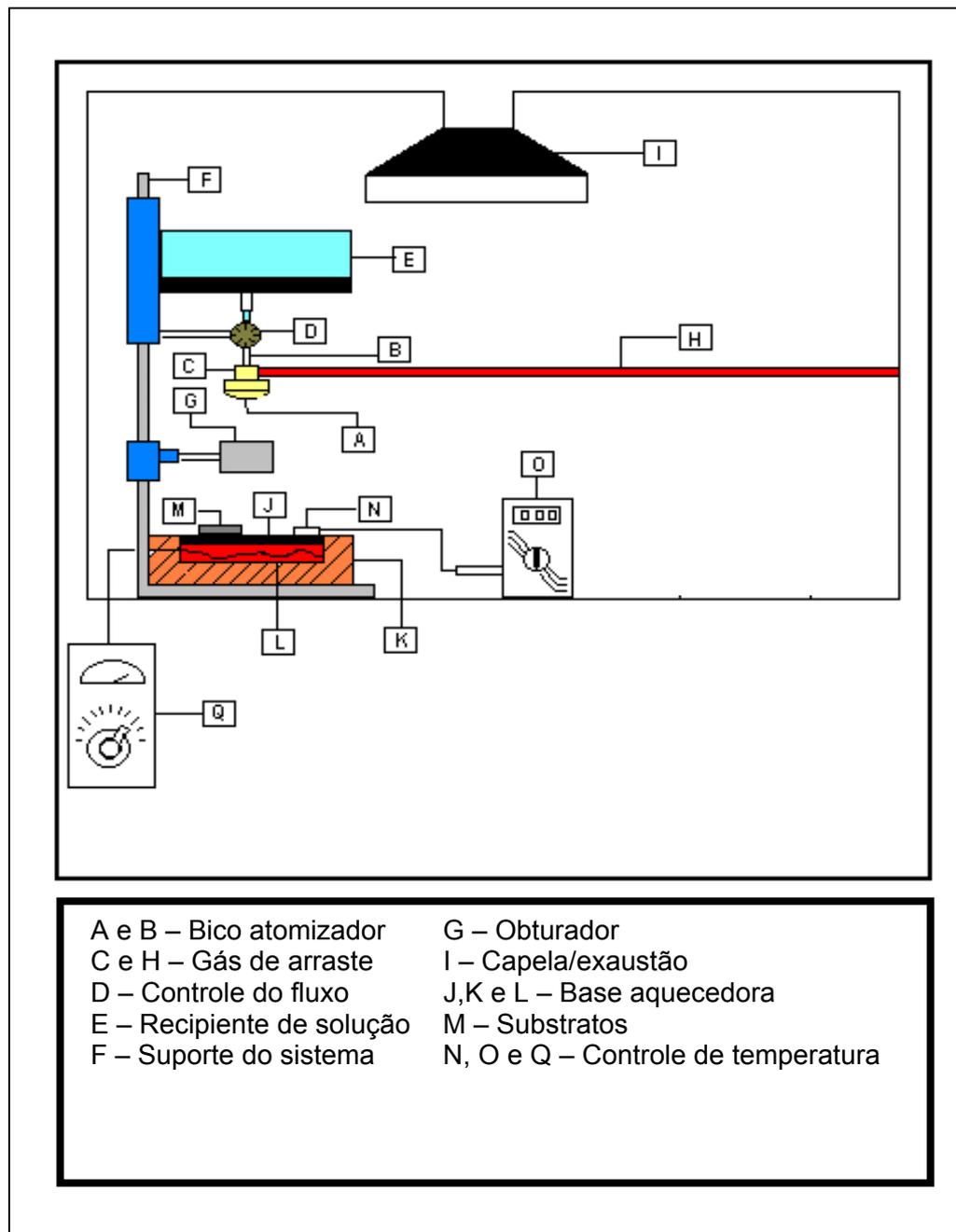


Figura 17 – Diagrama esquemático do sistema de deposição por spray-pirólise disponível no LAMAV/CCT/UENF.

Os principais parâmetros de deposição a serem utilizados para a deposição dos filmes finos de alumina foram:

- Temperatura de substrato (T_s): 300 – 500 °C em deposições de filmes dopados com cério e 300 °C em deposições de filmes dopados com térbio.
- Tempo de deposição (t): 5 – 10 min..
- Distância entre bico atomizador e substrato (d): 30 cm.
- Pressão do gás de arraste (P): 1,5 Kgf/cm².
- Fluxo de solução (F): 5 mL/min.

5.3. Caracterização Ótica

A caracterização ótica das amostras será dividida em: Medida da Fotoluminescência; Medida da Transmitância Ótica (T) e Absorbância (A) em função do comprimento de onda (λ).

5.3.1. Medida da Fotoluminescência

A luminescência dos filmes obtidos foi medida através do fluorímetro F-4500 da Hitachi, disponível no LQFPP/CBB/UENF. O diagrama esquemático deste equipamento pode ser observado na Figura 18. O porta-amostra indicado na Figura 18 possui 1,0 cm x 1,0 cm de base e as amostras devem entrar paralelamente à face deste a fim de que a luz incida perpendicularmente à amostra.

Duas medições distintas foram realizadas nas amostras. A primeira varredura foi feita fixando o comprimento de onda de emissão esperado. Este procedimento, que obtém um espectro de excitação, fornece o comprimento de onda adequado, por apresentar maior intensidade, para a excitação das amostras, além de indicar quantos sítios luminescentes contribuem para a emissão. Após a obtenção do espectro de excitação, foram realizadas as medidas da emissão fotoluminescente fixando-se o comprimento de onda de excitação.

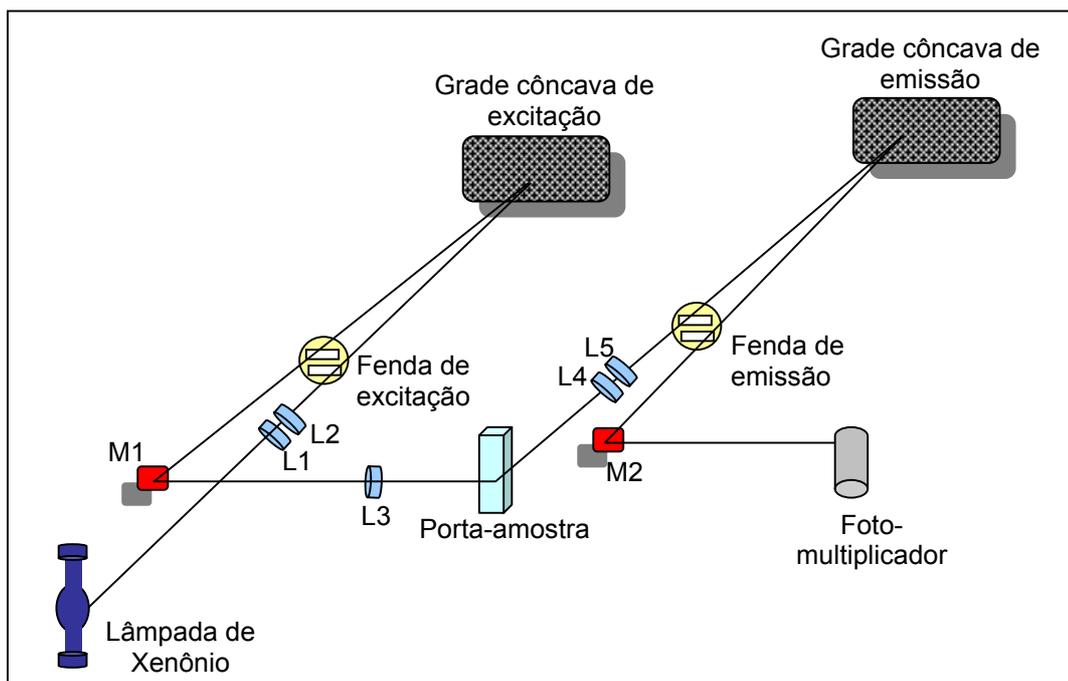


Figura 18 – Diagrama esquemático do Fluorímetro F-4500 da Hitachi disponível no LQFPP/CBB/UENF.

Os *slits* ou fendas de emissão possuem valores 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 nm e as fendas de excitação possuem valores de 1,0, 2,5 e 5,0 nm. Estes valores devem ser fixados de acordo com as características dos espectros e a intensidade de luminescência dos filmes produzidos. Para valores elevados de abertura das fendas, os espectros apresentam-se praticamente sem ruídos, entretanto, a intensidade de luminescência apresenta um aumento que muitas vezes excede o limite de detecção do equipamento. Fendas de excitação e emissão com valores mais baixos provocam muitos ruídos nos espectros de emissão, o que pode inclusive não permitir a visualização de um pico luminescente. Portanto, devem ser realizadas varreduras com diferentes parâmetros do instrumento a fim de serem escolhidos parâmetros ideais, buscando melhorar a relação sinal/ruído.

Quando os espectros de emissão ou de excitação possuem forma assimétrica indica que existem duas ou mais contribuições de emissão ou absorção, ou seja existe uma sobreposição de picos. Para se estimar a contribuição efetiva de cada pico de emissão ou excitação é necessário que se realize uma deconvolução em

duas ou mais gaussianas ou lorentzianas. Para cada contribuição é fixado um valor de comprimento de onda central e determina-se a partir destes valores, a área sob as curvas e seus respectivos valores de largura de pico a meia-altura. Nesta Tese todas as deconvoluções foram feitas por gaussianas por este método ser reportado com maior freqüência. Na Figura 19 pode ser observada uma deconvolução utilizando gaussianas do espectro assimétrico de um filme fino de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ (5%at.) (Viana, 2001). Observa-se na Figura 19 que o espectro de emissão foi decomposto em duas gaussianas cujos centros foram fixados em $x_{c1}=365$ nm e $x_{c2}=395$ nm. Os valores das áreas (A1 e A2) e das larguras de pico a meia-altura (w_1 e w_2) referentes a x_{c1} e x_{c2} são observados no quadro anexo a Figura 19. A curva envoltória representa a soma das gaussianas ($A_1 + A_2$) e seu valor é denominado de luminescência integrada.

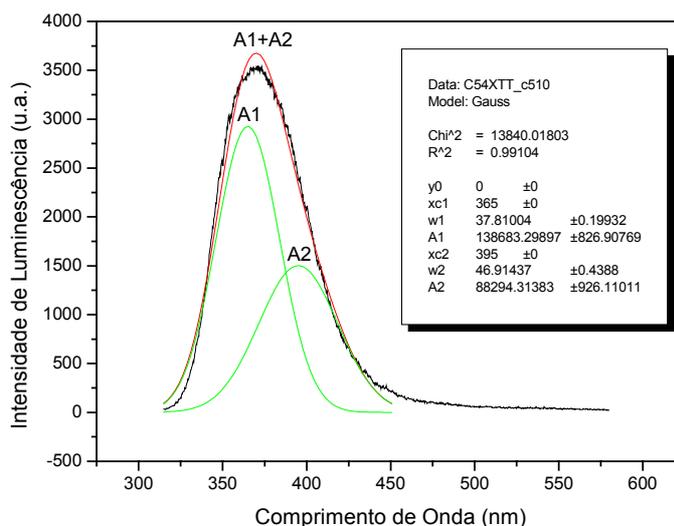


Figura 19 – Espectro de emissão da luminescência de um filme fino $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 5% at. na condição como-depositado com sua respectiva deconvolução em duas gaussianas representadas por A1 e A2 (Viana *et al.*, 2001).

5.3.2. Medida da Transmitância Ótica (T) e da Absorção Ótica (A)

Para a medida dos espectros de transmitância e absorção, o equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1601 PC que se encontra disponível no LCQUI/CCT/UENF. O esquema de funcionamento deste

espectrofotômetro pode ser observado no diagrama de blocos apresentado na Figura 20. A legenda da Figura 20 indica os principais componentes do espectrofotômetro feixe duplo: A – Lâmpada (alguns equipamentos possuem duas para as faixas do UV e do visível); B – Prisma; C – Lentes defletoras; D – Caminhos óticos passando pela cubeta contendo a amostra e pela cubeta contendo a referência ou o “branco” (no caso dos filmes, o substrato sem filme) e E – detectores.

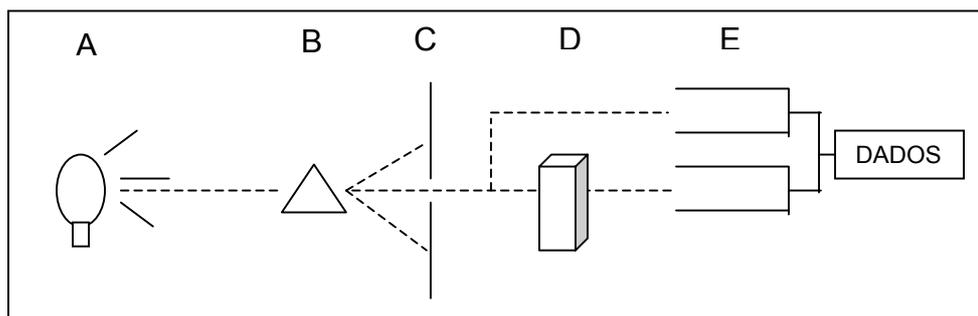


Figura 20 – Diagrama de blocos representado o esquema funcionamento do espectrofotômetro disponível no LCQUI/CCT/UENF.

Os valores de transmitância e de absorbância se relacionam através da Lei de Lambert-Beer e considerando as amostras homogêneas, a partir dos dados de transmitância obtidos foi possível determinar os valores de absorbância e portanto a curva de absorbância. A equação utilizada para a transformação dos dados foi:

$$A = (\ln(T)/100)/(-2,3) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde A: Absorção, T: Transmitância

Os valores dos *gaps* das amostras também puderam ser estimados relacionando os valores de absorção aos valores de energia da luz incidente, de acordo com a teoria de bandas:

$$(A \times h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad \text{(Eq. 3)}$$

Onde A: Absorção; $h\nu$: energia da luz (obtida pela eq. 1); B: constante; E_g : energia do *gap* e n que possui valor igual a 2 para transições de banda diretas.

5.4. Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das amostras teve como objetivo verificar a estrutura cristalina presente nas amostras nas condições de como-depositadas e tratadas termicamente e ainda avaliar a influência dos dopantes em diversas concentrações sobre a estrutura dos filmes. A observação estrutural foi realizada através de difração de raios-X (DRX). Uma complementação das análises por difração de raios-X foi realizada através da análise térmica das amostras.

5.4.1. Difração de Raios-X

A caracterização estrutural que visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes nos filmes de alumina será realizada empregando-se a técnica de difração de raios-X.

O difratômetro marca SHEIFERT, modelo URD 65 foi o equipamento utilizado para a determinação da estrutura cristalina das amostras. A radiação utilizada será a $\text{CoK}\alpha$ e a varredura nas amostras foi realizada na faixa dos ângulos (2θ) compreendidos entre de $5 - 80^\circ$. O passo de varredura foi fixado em $0,02^\circ$ e o tempo por passo foi de 1,0 s uma vez que estes valores mostraram-se ideais para detectar os possíveis picos presentes (Viana *et al.*, 2002). Na Figura 21 é apresentado um diagrama esquemático do difratômetro de raios-X utilizado nesse trabalho que se encontra disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF. A identificação das amostras analisadas foi obtida por comparação com os arquivos do padrão JCPDS (Joint Committee on Diffraction Standards).

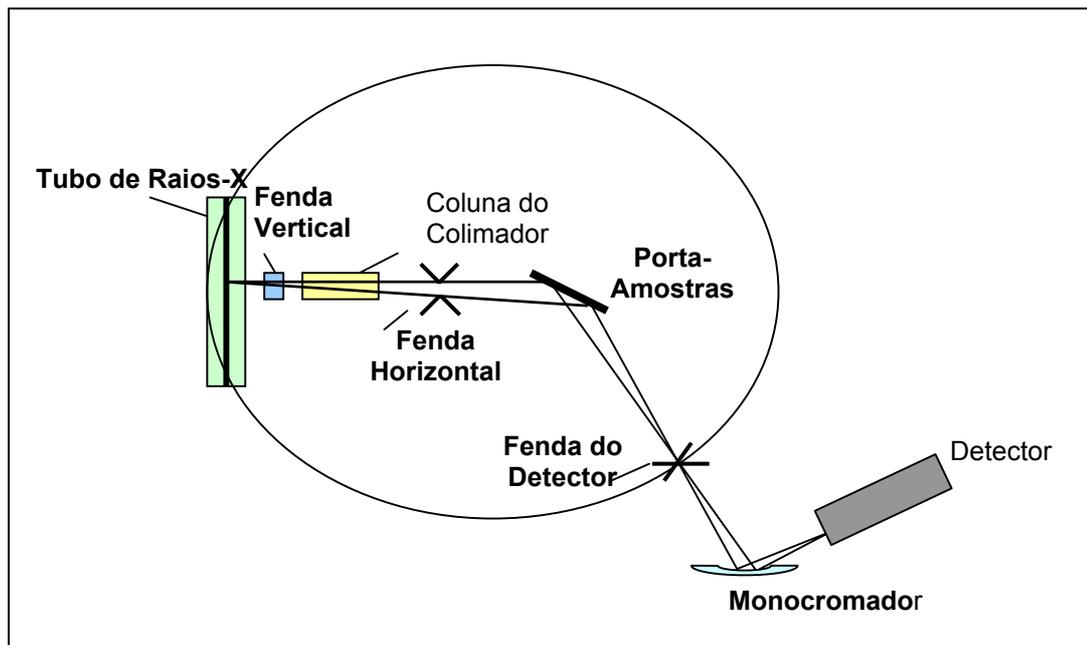


Figura 21 – Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X disponível no Laboratório de Ciências Físicas/CCT/UENF.

5.4.2. Análise Térmica

As técnicas de análise térmica são métodos em que as propriedades das amostras são monitoradas em função do tempo ou da temperatura enquanto a temperatura das amostras é programada. Os resultados gráficos obtidos são chamados de “curvas de análise térmica” .

A *termogravimetria* ou *análise termogravimétrica* (TG ou TGA, respectivamente) é um dos métodos específicos de análise térmica cuja propriedade analisada é a massa da amostra. Portanto esta técnica é empregada para avaliar as temperaturas nas quais ocorrem decomposições, desidratações e início da oxidação.

Um outro método específico de análise térmica, que pode inclusive complementar as análises termogravimétricas, é a *análise térmica diferencial* (DTA). Esta técnica avalia as pequenas diferenças de temperatura provocadas por reações exotérmicas ou endotérmicas e, portanto pode ser aplicada na análise das temperaturas de mudanças de fases e nas temperaturas nas quais ocorrem reações.

Os equipamentos utilizados para as diferentes técnicas de análise térmica são muito similares apresentando basicamente o arranjo observado no diagrama esquemático de sistemas de análise térmica mostrado na Figura 22. Para a análise das amostras investigadas nesta Tese utilizou-se um analisador térmico TA Instruments modelo SDT 2060 empregando-se atmosfera ambiente.

O preparo das amostras consistiu em retirar até cerca de 25 mg do filme aderido ao substrato com uma espátula e coloca-lo em um recipiente, apropriado à análise térmica, denominado “panela”.

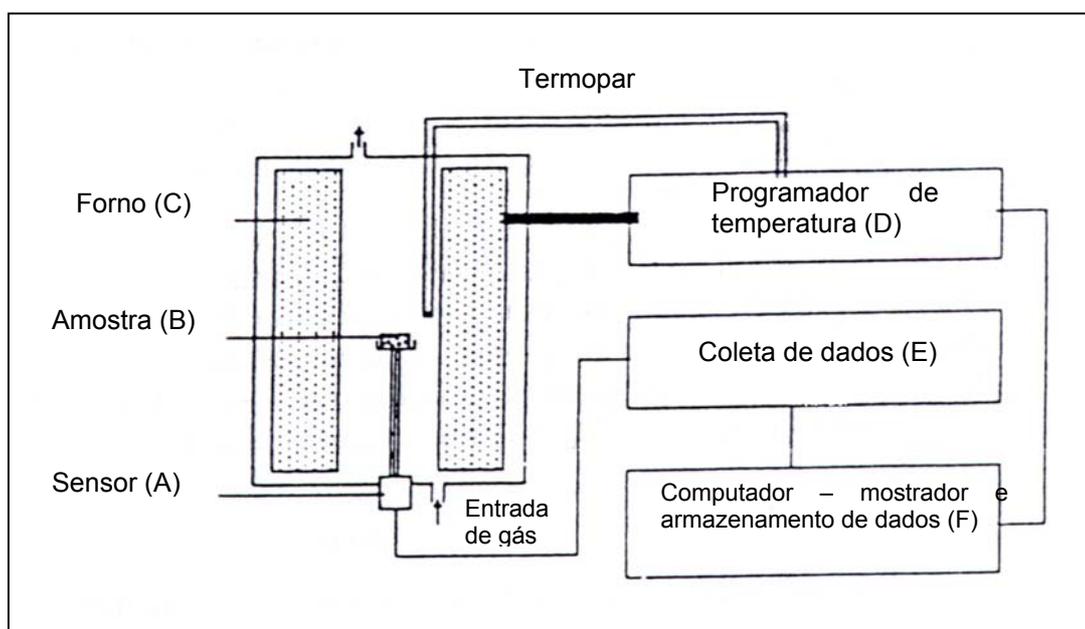


Figura 22 – Diagrama esquemático de sistemas de análise térmica (Haines, 1995).

As amostras (Figura 22– (B)) são colocadas em uma panela que é colocada em contato com o sensor (Figura 22 – (A)) que mede uma propriedade particular. Uma vez posicionada no forno (Figura 22 – (C)), a atmosfera ao redor da amostra é estabelecida. Esta etapa é muito importante porque ajuda na avaliação ou na prevenção de reações indesejadas que podem ser provocadas pelo ar ou outros

gases reagentes. O forno é controlado por um *controlador de temperatura* (Figura 22 – (D)) e é determinado por um operador o aumento (ou diminuição) da temperatura do forno. Os dados são coletados por um sistema de sensores (Figura 22 – (E)) e após um processamento computacional são mostrados em uma janela ou armazenados (Figura 22 – (F)) como curvas de análise térmica.

5.5. Caracterização Morfológica

5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a realização de uma microscopia de varredura utiliza-se, em princípio, qualquer interação entre um estímulo e a matéria, que resulte em uma resposta que pode ser captada por um sensor. No microscópio eletrônico de varredura (MEV), um feixe de elétrons com cerca de 20 keV é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que age como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são emitidos, dos quais destacam-se inicialmente elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de um tubo de raios catódicos, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela do tubo.

O MEV é utilizado para estudar a morfologia superficial das amostras com grande aumento. Quando acoplado a um espectroscópio, possibilita uma análise quantitativa e qualitativa dos constituintes, a denominada espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

O preparo das amostras é relativamente simples e consiste em etapas básicas como: limpeza do porta-amostras, preparo do material a ser analisado, aderência do material ao porta-amostras e metalização das amostras.

Amostras de materiais não condutores, como o óxido de alumínio, necessitam de um recobrimento condutor sobre a superfície para aterrar os elétrons que as atingem e evitar efeitos de carga que podem distorcer a imagem.

As técnicas de deposição de camada condutora comumente utilizadas são: recobrimento por deposição de ouro e recobrimento por vaporização de carbono.

A análise morfológica e composicional através do MEV foi realizada utilizando um microscópio de varredura JEOL modelo JSM 6460LV disponível no PEMM/COPPE/UFRJ.

As amostras foram recobertas por um filme de carbono uma vez que se objetivou a determinação das quantidades relativas dos elementos investigados. A fixação das amostras no porta-amostras foi feita com cola de prata.

5.5.2. Microscopia Ótica

A microscopia ótica (MO) ou fotônica, apesar de ser tradicional, ainda é uma técnica muito poderosa no estudo da microestrutura dos materiais. O preparo das amostras não é muito complexo e a operação é relativamente simples. O aumento pode chegar a até cerca de 1000 x, o que se associa a uma resolução da ordem de microns.

Amostras finas, como os filmes, podem ser avaliadas pela luz transmitida, enquanto que amostras opacas devem ser analisadas utilizando a reflexão.

A utilização da MO não chega a ser competitiva com a microscopia eletrônica mas sim complementar. A microscopia ótica foi empregada nesta Tese com o objetivo de se realizar uma avaliação prévia às análises por microscopia eletrônica de varredura. Além disto, no caso dos filmes, a análise não necessitou de alteração das características da amostra.

Nesta Tese foram feitas imagens da morfologia das amostras utilizando um microscópio Zeiss modelo Neophot 32 acoplado a uma câmera filmadora, disponível no LAMAV/CCT/UENF. O aumento utilizado foi de 200X e foi empregada a técnica de campo claro e luz polarizada, uma vez que esta última técnica acentua contrastes estruturais pelo fato de que a estas diferenças alteram o plano de polarização do feixe luminoso incidente.

5.6. Caracterização Composicional

5.6.1. Fluorescência de Raios-X (XRFS)

A espectrometria por fluorescência de raios-X (XRFS) é uma técnica de análise dos elementos presentes que detecta a presença e a concentração de vários elementos através da medida da radiação secundária (fluorescência) emitida pelo material que fora excitado por uma fonte de raios-X.

A grande vantagem desta técnica de medida analítica é o fato dela não requerer preparo das amostras e portanto poder ser aplicada diretamente no filme.

Um diagrama esquemático do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva Shimadzu modelo EDX900 disponível no LECIV/CCT/UENF é apresentado na Figura 23, onde podem ser observados seus principais componentes como câmara de vácuo, porta-amostra, tubo de raios-X, detector e analisador da energia.

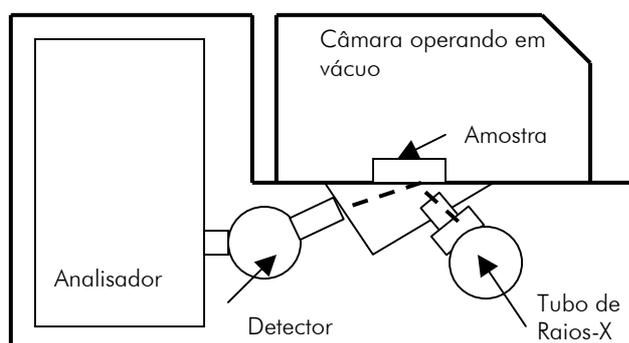


Figura 23 – Diagrama esquemático do espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva Shimadzu modelo EDX900 disponível no LECIV/CCT/UENF.

5.6.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de espectroscopia por dispersão de energia, tal como a XRFS, também está baseada na seleção da radiação que compõe o espectro de emissão gerado pela excitação por raios-X nas amostras. Esta técnica foi empregada quando a análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura foi realizada. Portanto, o equipamento utilizado foi o mesmo apresentado no item 5.5.

5.7. Medida da Espessura

A espessura das amostras de filmes de óxido de alumínio dopados com cério foi estimada pela técnica denominada perfilometria também conhecida como perfilometria. Esta técnica consiste em um sensor que percorre uma direção na amostra e ao passar por um degrau previamente formado, esta variação de altura é detectada e calculada.

Para a medida da espessura, as amostras foram preparadas do seguinte modo: Lâminulas de vidro foram fixadas com cola de prata sobre substratos com o propósito de se obter um degrau durante a deposição.

O perfilometro modelo DEKTAK disponível no Departamento de Física da PUC-RJ foi utilizado para a medida da espessura.

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para uma melhor compreensão, os resultados foram divididos em três partes. A primeira parte consiste na apresentação dos resultados obtidos na avaliação da influência da solução precursora na fotoluminescência de filmes de óxido de alumínio (6.1. Influência da solução precursora na fotoluminescência de filmes de óxido de alumínio dopados com cério).

Na segunda parte serão apresentados os resultados obtidos pela dopagem de filmes de óxido de alumínio com térbio sobre as propriedades fotoluminescentes (6.2. Filmes de óxido de alumínio dopados com térbio).

Na terceira parte serão apresentados os resultados obtidos da caracterização de filmes de alumina dopados com cério. Esta parte será então subdividida em caracterização composicional, morfológica, estrutural e ótica (6.3. Filmes de óxido de alumínio dopados com cério).

6.1. Influência da solução precursora na fotoluminescência de filmes de óxido de alumínio dopados com cério

Como foi apresentado na Metodologia (Capítulo 5), na produção de filmes por spray-pirólise, as soluções precursoras devem apresentar íons de interesse para a composição do filme. No presente caso, foram utilizadas soluções de cloreto de alumínio e cério para a formação de filmes de óxido de alumínio dopados com cério. Para a formação destes filmes também poderiam ser empregados outros compostos, tal como o acetilacetato de alumínio, como foi observado por outros autores (Ortiz *et al.*, 1999; Aguilar-Frutis *et al.*, 1998; Esparza-García *et al.*, 2003). Entretanto para a verificação das propriedades luminescentes nestes filmes, a solução precursora tem um papel bastante importante e pode influenciar de forma definitiva fazendo que a luminescência possa ou não ser observada.

Visando avaliar a influência do precursor sobre a luminescência de amostras de filme de óxido de alumínio dopado com cério foram preparadas as seguintes soluções:

- (a) Nitrato de alumínio 0,1 M dopado com cloreto de cério 0,02 M;
- (b) Nitrato de alumínio intrínseco 0,1 M;
- (c) Cloreto de alumínio 0,1 M dopado com cloreto de cério 0,02 M e

- (d) Cloreto de alumínio intrínseco 0,1 M.

Inicialmente, a medida do espectro de excitação do substrato utilizado nas deposições – vidro comum – foi realizada e indicou a presença de um pico centrado em 325 nm, portanto na avaliação dos espectros dos filmes, esta informação deve ser considerada.

Na Figura 24 pode ser observado o espectro de excitação destas amostras obtido fixando-se o comprimento de onda de emissão em 405 nm. Nos espectros (a), (b) e (d) foram observados picos de absorção de grande intensidade em cerca de 325 nm. O espectro (d) referente à absorção do cloreto de alumínio apresenta além do pico em 325 nm, outro mais largo e de menor intensidade centrado entre 250 e 300 nm. O espectro (c) relativo ao cloreto de alumínio dopado com cério apresenta um comportamento diferente do observado nos espectros das outras amostras. Os picos do espectro (c) estão centrados em cerca de 270 e 320 nm e uma melhor definição e compreensão destes valores será discutida na terceira parte deste capítulo que abordará a caracterização dos filmes de óxido de alumínio dopados com cério.

O espectro de emissão das amostras foi obtido fixando-se os comprimentos de onda em 325 e 300 nm. Na Figura 25 (a) são apresentados os espectros das amostras excitadas com 325 nm onde são observadas, exceto para a amostra (c), bandas de emissão bastante largas centradas em torno de 395 nm. A amostra (c) referente ao cloreto de alumínio dopado com cério apresenta um pico mais pronunciado e mais centrado em cerca de 360 nm. Fixando o comprimento de onda de emissão em 300 nm pode ser observado que as bandas de luminescência verificadas nas amostras (a), (b) e (d) excitadas com 325 nm não estão presentes (Figura 25 (b)). Por outro lado, o pico em 360 nm observado no espectro da amostra (c) não se altera com a excitação em 300 nm. Estes resultados indicaram que este comprimento de onda parece ser ideal para avaliar amostras depositadas sobre vidro uma vez que com este comprimento de onda não se observa influência do substrato no espectro de emissão.

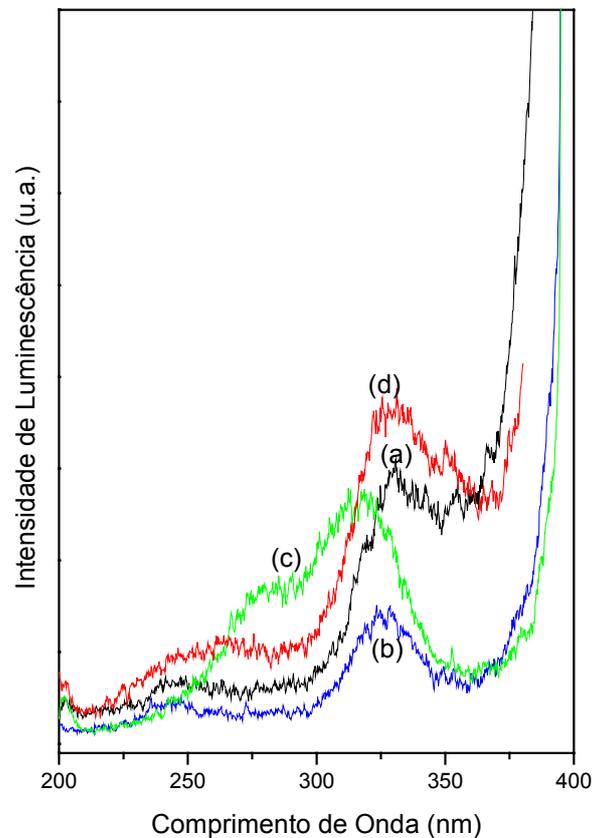


Figura 24 – Espectro de excitação de filmes preparados com (a) nitrato de alumínio dopado com cério, (b) nitrato de alumínio intrínseco, (c) cloreto de alumínio dopado com cério e (d) cloreto de alumínio intrínseco, todas as amostras depositadas em 300 °C. Comprimento de onda de emissão mantido em 405 nm.

Além disto, a análise destes resultados permitiu concluir que mesmo que a solução de nitrato de alumínio seja dopada com cloreto de cério não se observa luminescência. Portanto, embora seja o cério o emissor responsável pela luminescência, esta propriedade só é observada em presença de cloreto de alumínio e cloreto de cério. Duas possibilidades podem estar associadas a este fato. Uma delas consiste na necessidade de existir cloro em excesso na solução e conseqüentemente na composição do filme para assegurar o estado trivalente do cério, responsável pela luminescência, como foi apresentado por Falcony *et al.* (Falcony *et al.*, 1994).

A outra possibilidade está associada à presença em particular do íon nitrato. Assefa *et al.* também observaram que géis contendo íons nitrato não apresentavam luminescência embora contivessem íon cério no estado trivalente. Em concordância com este resultado, outros sistemas a base de lantanídeos mostraram que a presença dos íons nitrato próximos ao meio de coordenação dos íons lantanídeos são capazes de causar o *quenching* das emissões (Assefa *et al.*, 2004).

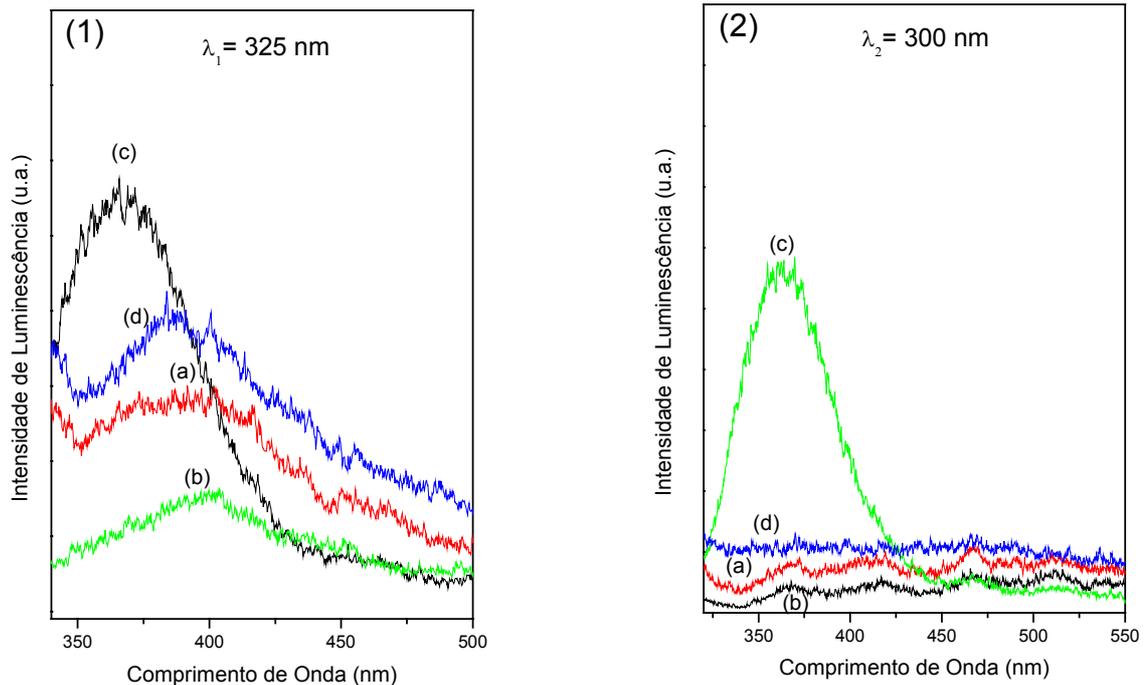


Figura 25. Espectros de fotoluminescência de filmes preparados com soluções de (a) nitrato de alumínio dopado com cério, (b) nitrato de alumínio intrínseco, (c) cloreto de alumínio dopado com cério (d) cloreto de alumínio intrínseco, todas as amostras depositadas em 300°C. Comprimentos de onda de excitação mantidos em (1) 325 nm e (2) 300 nm.

6.2. Filmes de óxido de alumínio dopados com térbio

Foram preparadas amostras contendo 0, 1, 3, 5 e 10% at. de térbio depositadas a 300 °C utilizando vidro como substrato. Inicialmente foram avaliadas as amostras na condição de como-depositadas. Os espectros de excitação das amostras com comprimento de onda de emissão fixado em 488 nm apresentaram

uma larga faixa de comprimento de onda entre 300 e 400 nm que se tornou mais pronunciada em cerca de 380 nm, ver Figura 26 (b). As amostras cujo espectro de excitação foi obtido através de comprimento de onda de emissão fixado em 542 nm apresentaram uma larga faixa de absorção que se estendeu entre cerca de 300 a 500 nm, todavia um pico definido centrado em cerca de 470 nm foi observado (Figura 26 (a)).

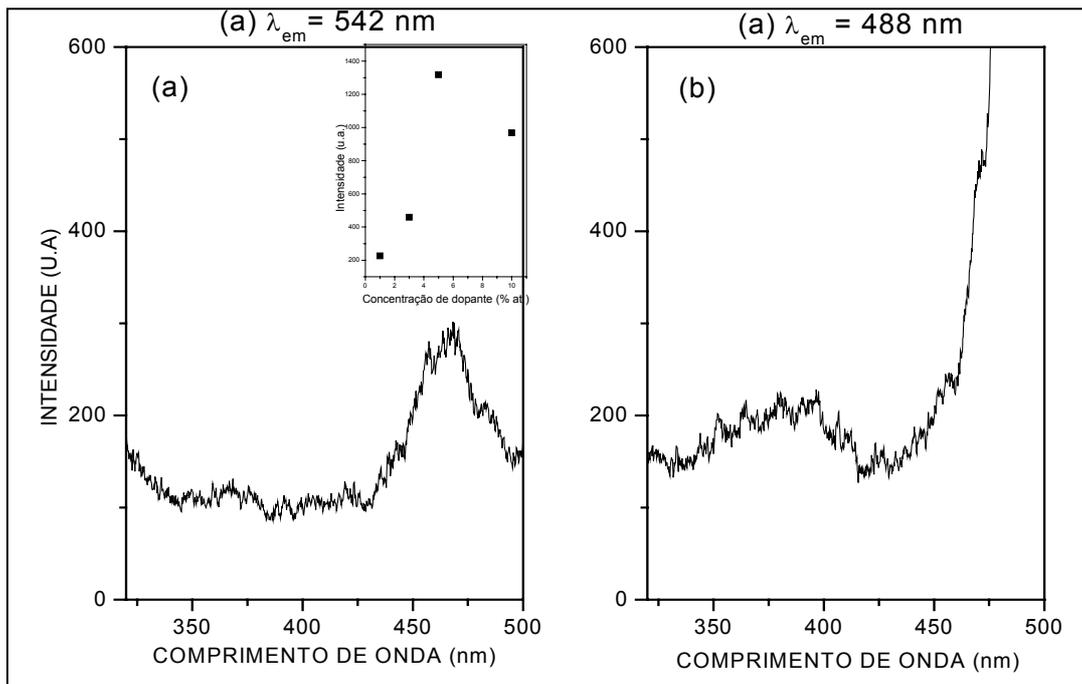


Figura 26 – Espectro de excitação para filmes finos de alumina dopados com térbio utilizando comprimento de onda de emissão fixado em: a) 542 nm e b) 488 nm. Inserido na figura (a) observa-se a variação de intensidade do pico em 470 nm obtido a partir da emissão fixada em 542 nm com o aumento da concentração de dopante na solução precursora.

Ainda com respeito aos espectros de excitação, foram observados que, a absorção em 470 nm obtida fixando-se o comprimento em 542 nm, aumenta com a concentração de dopante na solução precursora em até 5% at. e diminui quando a concentração de dopante passa para 10% at. como pode observado no quadro inserido na Figura 26 (a). A larga faixa de absorção centrada em 380 nm, para as emissões fixadas em 488 nm, não apresentou variação relevante com o aumento da concentração de térbio.

Os espectros de emissão foram obtidos a partir de comprimento de excitação fixado em 300 nm. Este comprimento de onda demonstrou ser ideal para serem observados os dois picos de emissão relacionados ao térbio, centrados em 488 e 542 nm, em um mesmo espectro de emissão. Além disto, este comprimento de onda possibilita checar outras possíveis emissões na amostra.

Os espectros de fotoluminescência de todas as amostras apresentaram dois picos bem definidos centrados em 488 e 542 nm, provenientes da emissão do térbio, como pode ser verificado na Figura 27. As amostras dopadas com 1 e 3% at. de Tb apresentaram além dos picos principais, um pico largo e de intensidade superior a observada nos picos em 488 e 542 nm, centrado em cerca de 353 nm. Com o aumento da concentração de dopante, o pico largo centrado em 353 nm diminuiu em intensidade com relação aos picos principais (488 e 542 nm).

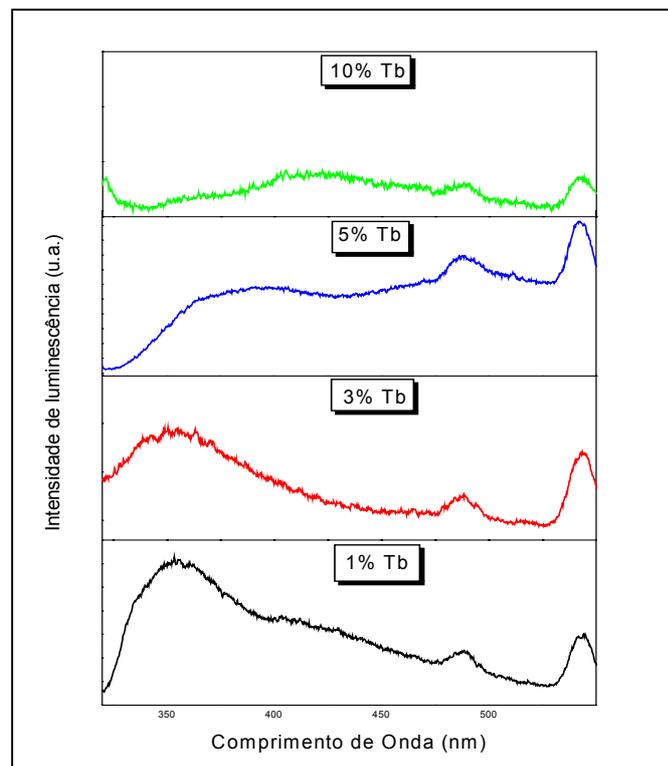


Figura 27 – Espectros de emissão fotoluminescente de filmes finos de alumina dopados com térbio nas concentrações 1, 3, 5 e 10% at na condição de como-depositados

Observa-se pela Figura 27 que em filmes de alumina com concentrações de 5 e 10% at. de Tb existe uma banda entre 405 e 430 nm presente no espectro de luminescência. Gonçalves *et al.* observaram que estas bandas tendem a se tornarem cada vez mais intensas com o tratamento térmico das amostras a 450°C por oito horas. Reporta-se ainda que para sistemas onde os íons Tb⁺³ estão homogeneamente distribuídos, emissões na faixa do azul atribuídas a transições do estado excitado ⁵D₃ para o estado relaxado ⁷F_J ocorrem em comprimentos de onda abaixo de 485 nm para baixas concentrações de térbio. Quando a dopagem aumenta além da concentração crítica para haver relaxação cruzada entre íons térbio vizinhos, a emissão no azul desaparece (Kao *al.*, 2002; Blasse, 1979).

A fim de checar os mecanismos de emissão fotoluminescente de filmes de alumina dopados com térbio, um tratamento térmico nas amostras foi realizado. As amostras foram submetidas a tratamento térmico a 300 °C durante oito horas sob atmosfera ambiente.

A análise da quantidade relativa de cloro e térbio nas amostras dopadas com 1, 3, 5 e 10% at. de térbio como-depositadas e tratadas termicamente a 300° por oito horas foi obtida por fluorescência de raios-X. Os resultados indicaram uma redução média da quantidade de cloro de 26 para 18% enquanto a quantidade de térbio aumentou, proporcionalmente, com o aumento da concentração de dopante.

A emissão fotoluminescente dos filmes tratados nesta condição apresentou, para todas as concentrações de dopante, um aumento significativo na intensidade dos picos centrados em 488 e 542 nm com relação às amostras como-depositadas. O gráfico da Figura 28 apresenta a variação da intensidade relativa aos picos centrados em 353, 405, 488 e 542 para um filme dopado com 1% at. de térbio e para os picos centrados em 430, 488 e 542 nm para um filme dopado com 10% at. de térbio, nas condições de como-depositados e tratados termicamente a 300°C durante oito horas. Como pode ser observado nesta figura, no filme dopado a 1% at. o crescimento da banda centrada em 353 foi muito pequeno considerando-se o significativo aumento dos picos principais, sobretudo, do pico centrado em 542 nm. No gráfico que compara a intensidade dos picos antes e depois do tratamento para a amostra dopada a 10% at. de Tb, nota-se que o tratamento térmico tornou mais intensos os picos centrados em 430, 488 e 542 nm.

O fato de após o tratamento térmico a intensidade de emissão das amostras produzidas nas concentrações 1, 3, 5 e 10% at. de Tb aumentar indica que amostras como-depositadas possuem mais moléculas de $TbCl_3$ em relação a íons Tb^{+3} . Com o tratamento térmico, foi observado que a quantidade relativa de cloro diminuiu consideravelmente, levando ao aumento relativo 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.

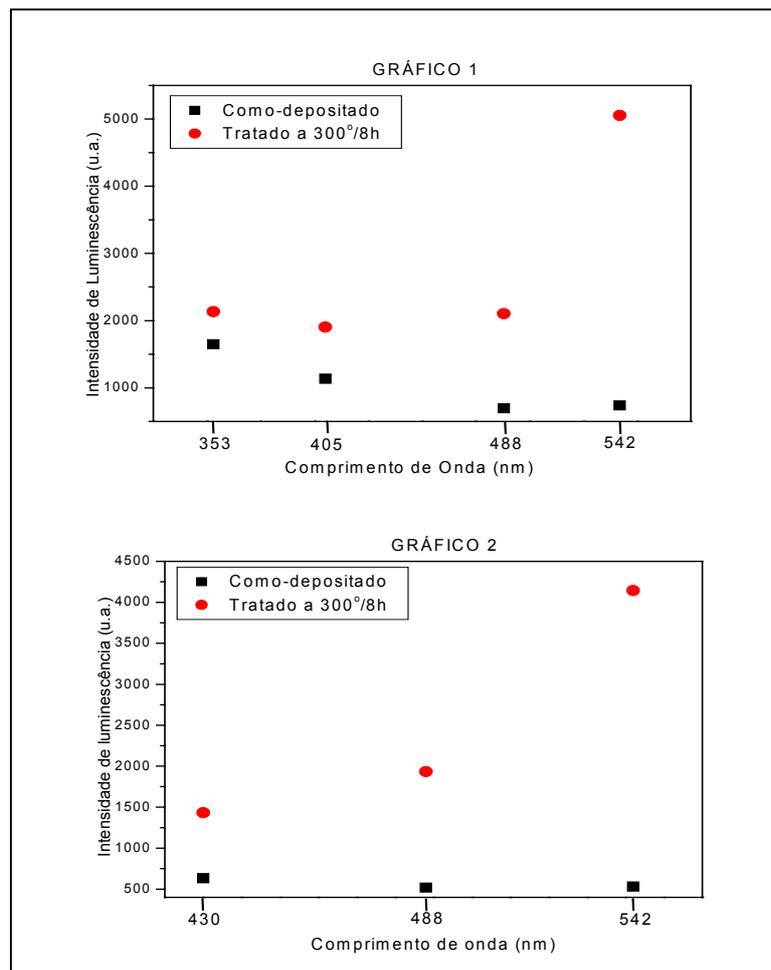


Figura 28 – Comparação de luminescência antes e após tratamento térmico dos picos (GRÁFICO 1) 353, 405, 488 e 542 nm para amostras dopadas com 1% at. de Tb e dos picos (GRÁFICO 2) 430, 488 e 542 nm para amostras dopadas com 10% at. de Tb.

6.3. Filmes de óxido de alumínio dopados com cério

6.3.1. Caracterização Morfológica

6.3.1.1. Microscopia Ótica

As análises da morfologia das amostras por microscopia ótica revelaram que de um modo geral as amostras apresentam muitas trincas em toda a superfície. Para todas as amostras avaliadas foi empregado um aumento de 200X para verificar apenas os aspectos gerais da superfície. Algumas análises foram realizadas empregando campo claro (CC) e a fim de ressaltar a presença de fases distintas foi utilizada luz polarizada (LP). A adição de dopantes, a temperatura de deposição e o tratamento térmico foram os parâmetros utilizados na avaliação da morfologia.

A Figura 29 apresenta a morfologia da superfície de um filme de alumina intrínseco depositado a 300 °C. Observa-se que 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. Estas trincas e a delaminação do filme também foram observadas em filmes de alumina depositados em aço inoxidável a 300°C pela técnica de MOCVD e são atribuídas a tensões internas de tração na parte externa do filme (Haanappel *et al.*, 1994). Observa-se ainda que toda a superfície possui um aspecto regular indicando homogeneidade da amostra.

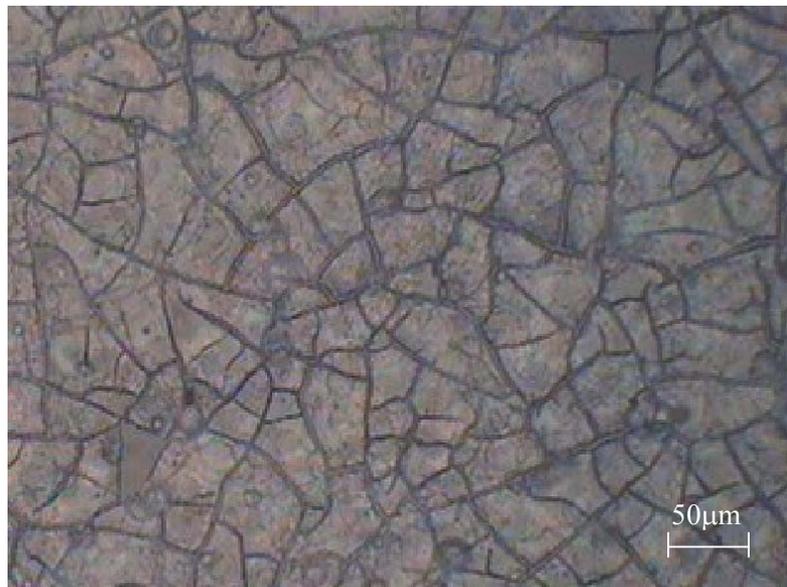


Figura 29 – Micrografia ótica, utilizando campo claro, da morfologia da superfície de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C. Aumento de 200X.

Nas Figuras 30 (a), (b) e (c) são observadas as superfícies de amostras dopadas com cério nas concentrações de 1, 3 e 10% at., respectivamente, utilizando luz polarizada.

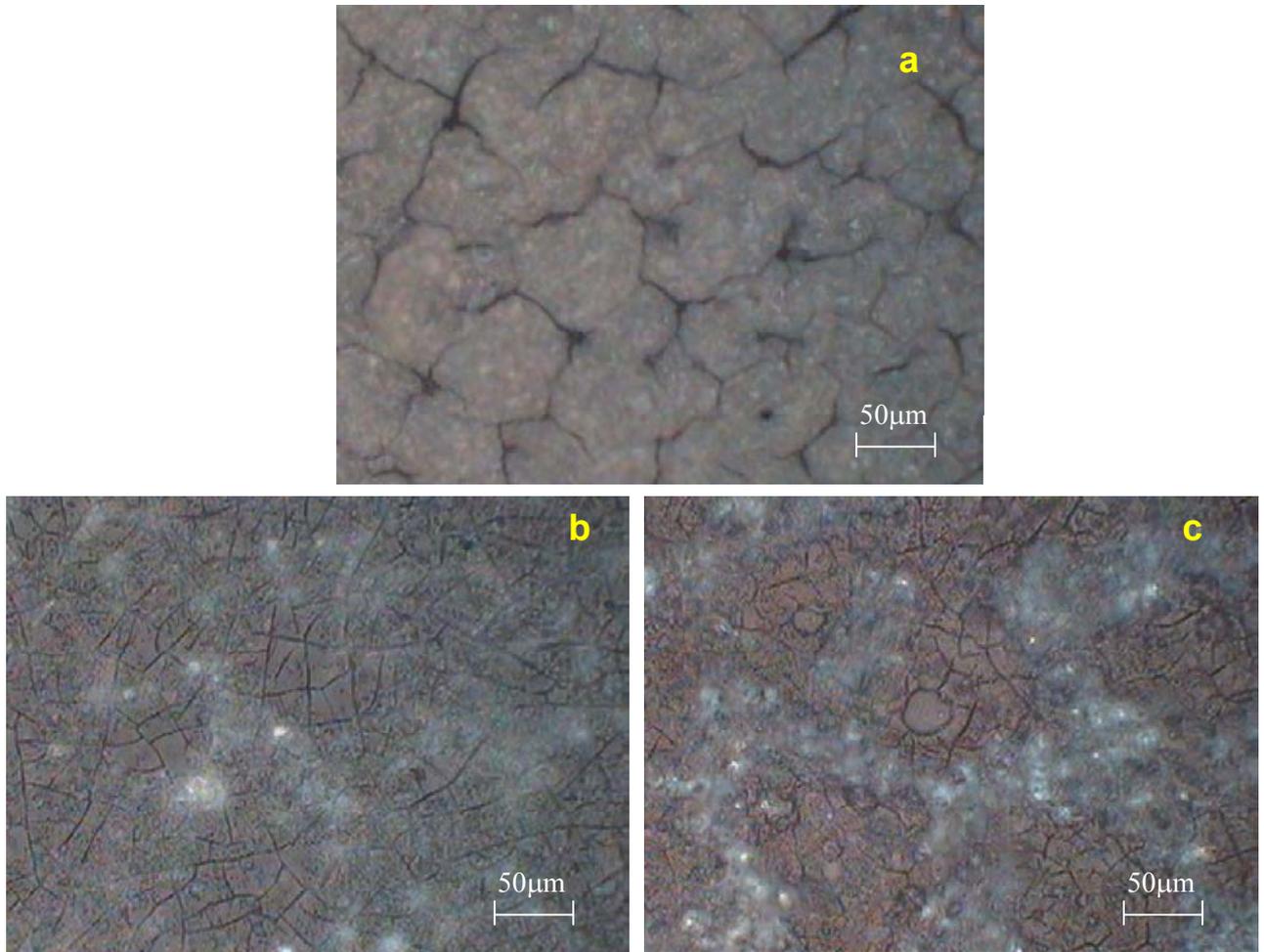


Figura 30 – Micrografias óticas, utilizando luz polarizada, de filmes de óxido de alumínio como-depositados a 300°C dopados com cério nas concentrações de (a) 1; (b) 3 e (c) 10% at. . Aumento de 200X.

Verifica-se na Figura 30 que através da análise utilizando luz polarizada foi possível observar regiões que possuem diferentes colorações. Os pontos que apresentam cores diferentes podem representar diferentes compostos ou fases na amostra. Na amostra dopada com 1% at. (Figura 30 (a)) observa-se uma região com menos trincas e morfologia diferente da observada para a amostra intrínseca (Figura 29). Nota-se ainda que a amostra dopada com 1% at. de cério possui pontos mais claros distribuídos por toda a região. Nas amostras dopadas com 3 e 10% at.

de cério (Figura 30 (b) e (c)) observa-se uma espécie de “nuvem” sobre a superfície que é maior na amostra dopada com 10% at. de cério. Nas amostras dopadas com 3 e 10% at. de cério observa-se ainda ao fundo das regiões mais claras uma matriz uniforme com presença de muitas trincas bastante semelhante a observada na Figura 29 (amostra intrínseca).

Os pontos mais claros, que nas amostras dopadas com 3 e 10% at. de Ce chegam a formar uma nuvem podem estar relacionados a cloretos não-dissociados durante a deposição. Por outro lado, como os cloretos são bastante higroscópicos, a presença de umidade na superfície não pode ser descartada uma vez que estas amostras foram mantidas em atmosfera ambiente após a deposição e não foram submetidas a nenhum tratamento térmico. Uma vez que o cloreto de cério é diluído somente em água deionizada, com o aumento da concentração deste dopante, o spray formado perde menos solvente antes de alcançar o substrato (já que o álcool isopropílico evapora em temperaturas mais baixas) e a decomposição das espécies no substrato torna-se menos eficiente.

O efeito do aumento da temperatura de deposição sobre a morfologia da superfície dos filmes dopados foi observado para filmes dopados com 5% at. de cério depositados a 350, 400 e 500°C. As micrografias da Figura 31 (a), (b) e (c) referentes as amostras depositadas a 350, 400 e 500°C, respectivamente indicam que o aumento da temperatura de deposição melhora o aspecto das amostras e parece influenciar na rugosidade das mesmas e ainda na diminuição das trincas que aparecem bastante finas. A análise da micrografia de topo destas amostras revela, portanto que para serem obtidos filmes de óxido de alumínio dopados com cério depositados por spray-pirólise com menos trincas são necessárias maiores temperaturas de deposição. Por outro lado, como será verificado no item 6.3.5.1.2 (Efeito da temperatura de deposição), o aumento da temperatura de deposição leva a diminuição do sinal luminescente.

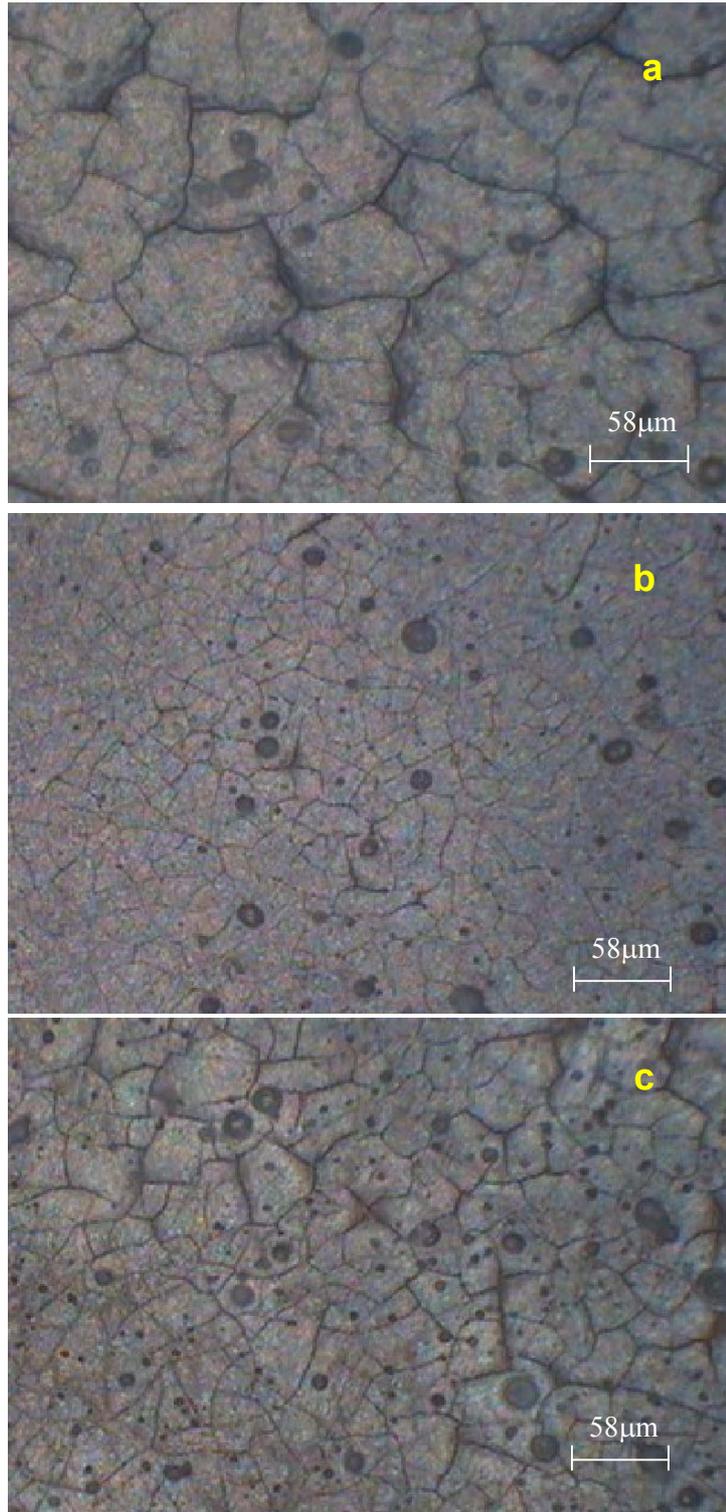


Figura 31 – Micrografias óticas da morfologia da superfície de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério e depositados a (a) 350°C; (b) 400°C e (c) 500°C. Aumento de 200X.

Através da Figura 31, pode ser observado ainda que com o aumento da temperatura de deposição, as “nuvens” observadas na Figura 30, atribuídas ao cloreto de cério e alumínio que não sofreram decomposição durante a deposição, não estão presentes. Verifica-se, portanto, que para filmes de óxido de alumínio dopados com cério depositados por spray-pirólise, a morfologia apresenta aspecto mais uniforme para temperaturas de deposição maiores que 350°C devido ao aumento da decomposição térmica da solução.

O aspecto dos filmes depositados em temperaturas maiores que 350°C apresenta semelhança com as amostras tratadas como ser observado na Figura 32 (a), (b) e (c), para filmes dopados com 1, 3 e 10% at. de cério depositados a 300°C e tratados na mesma temperatura durante oito horas no que diz respeito a curvatura do filme. Observa-se que o filme tratado, como nas amostras depositadas em temperaturas maiores que 350°C, curva-se de modo convexo. A mudança na curvatura do filme pode ser explicada pelo modelo – ilustrado na Figura 33 - que explica a geração de tensões internas durante o processo de deposição ou durante o processo de tratamento térmico de um filme. Se o filme está sobre tensões residuais de tração, o filme e também o substrato tendem a curvarem-se de modo côncavo. Se as tensões residuais no filme forem compressivas, filme e substrato curvam-se de modo convexo. As tensões térmicas são consideradas tensões residuais compressivas e dessa forma, o fato dos filmes de óxido de alumínio passarem a ter um aspecto convexo e portanto estarem sujeitos a tensões residuais compressivas, indica que as tensões intrínsecas da amostra são quase que totalmente relaxadas durante o tratamento (Haanappel et al., 1994), (Ohring, 1992).

Observa-se que com relação à morfologia observada nas amostras 1, 3 e 10% at. como-depositadas (Figura 30 (a),(b) e (c)), as amostras tratadas (Figura 32) apresentaram contornos menos angulares que as amostras como-depositadas, estruturas mais agrupadas e as regiões atribuídas às trincas tornaram-se mais largas. O tempo de permanência na temperatura do tratamento térmico propiciou a difusão das espécies iônicas presentes, tornando mais densas as regiões sem trincas fazendo com que estas se apresentassem mais próximas e as trincas mais largas. Portanto, uma vez que as trincas foram formadas no processo de deposição, o tempo de permanência na temperatura de tratamento térmico de 300°C não foi suficiente para elimina-las.

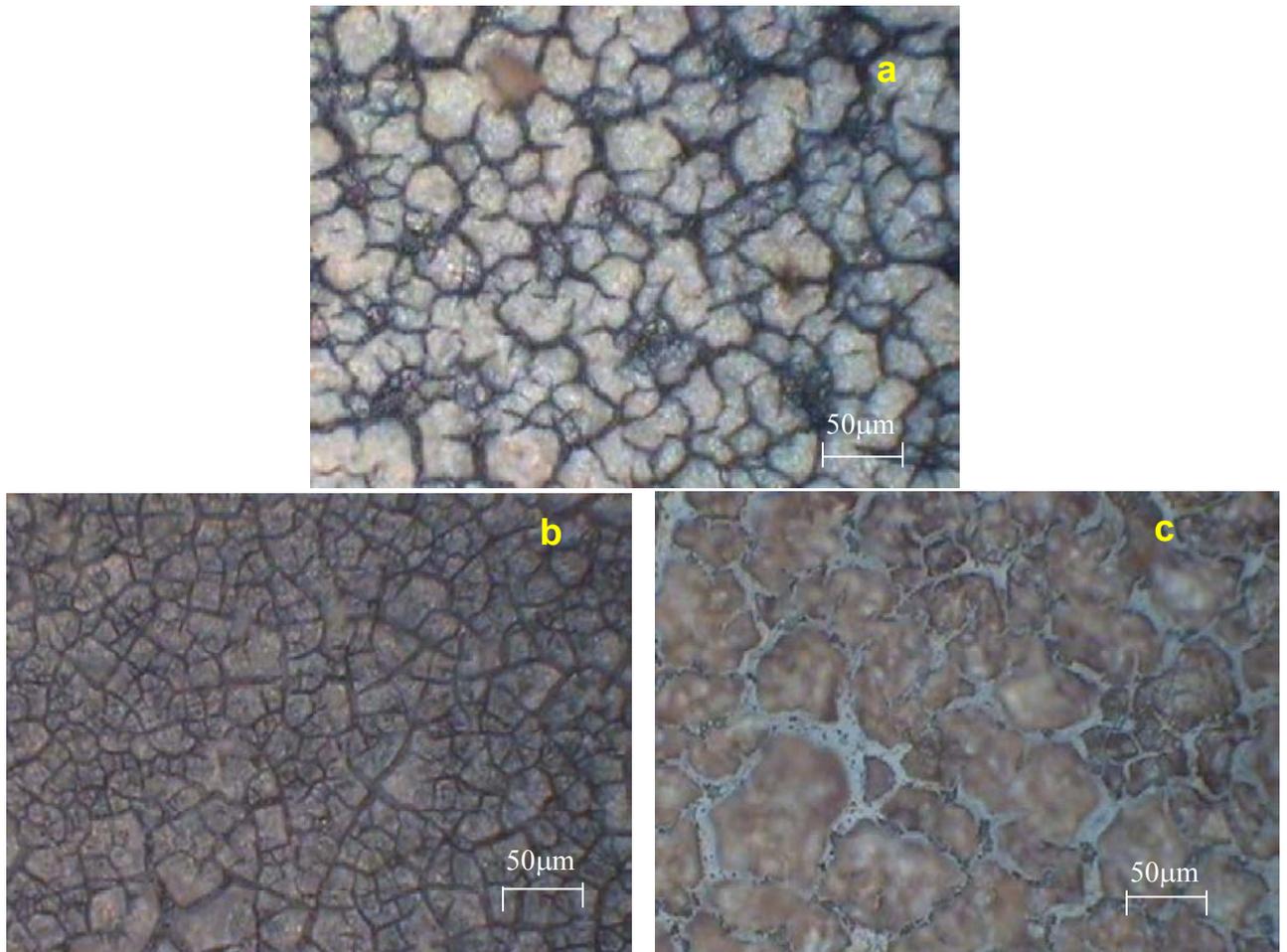


Figura 32 – Micrografias óticas obtidas com luz polarizada de filmes de óxido de alumínio tratados a 300°C durante oito horas e dopados com (a) 1; (b) 3 e (c) 10% at. de cério. Aumento de 200X.

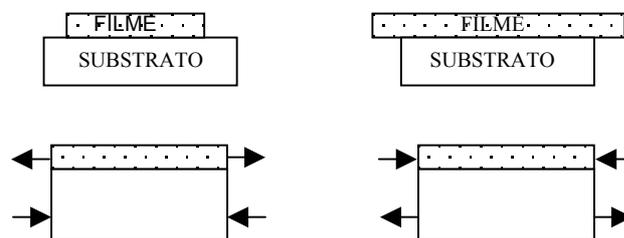


Figura 33 – Esquema do modelo que explica a geração de tensões internas no filme: (a) tensão residual de tração e (b) tensão residual de compressão (Haanappel *et al.*, 1994).

6.3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises por microscopia eletrônica de varredura revelaram que os filmes finos de alumina intrínsecos apresentam muitas trincas na superfície atribuídas ao processo de deposição e a tensões internas no filme, como pode ser observado na Figura 34 (a). Através de um aumento de 20.000X foi possível observar que dentro das regiões onde não é possível observar trincas na micrografia feita com aumento de 1000X, existem trincas menores e mais finas localizadas sobretudo próximas as bordas (Figura 34 (b)).

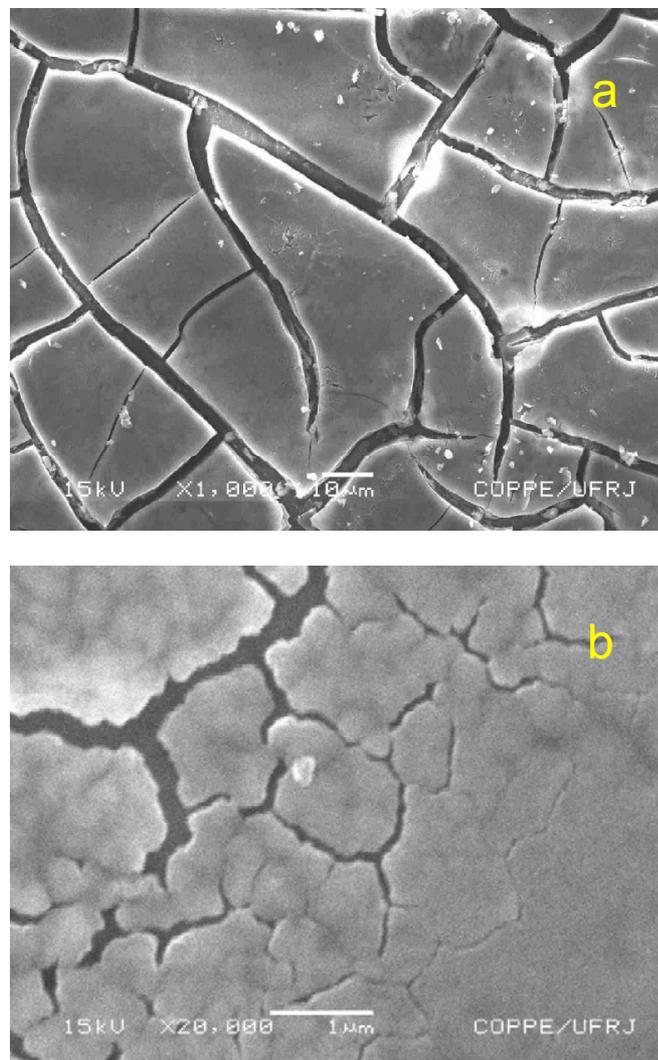


Figura 34 – Morfologia obtida por MEV de um filme de alumina intrínseco depositado a 300°C na condição de como-depositado utilizando aumento de (a) 1000X e (b) 20.000X.

Na Figura 35 (a) e (b) é observada a morfologia de um filme de alumina dopado com 5% at. de cério. Observa-se que em relação à amostra intrínseca, a morfologia da amostra dopada, com aumento de 1000X, apresenta aspecto mais rugoso e que além das trincas observam-se regiões onde existe delaminação ou desprendimento do filme do substrato. Através de um aumento em 5000X (Figura 35 (b)) foi possível observar a presença de trincas nas regiões mais internas da amostra, indicando que para a temperatura de deposição utilizada, 300°C, a espessura crítica para o surgimento das trincas é bastante reduzida.

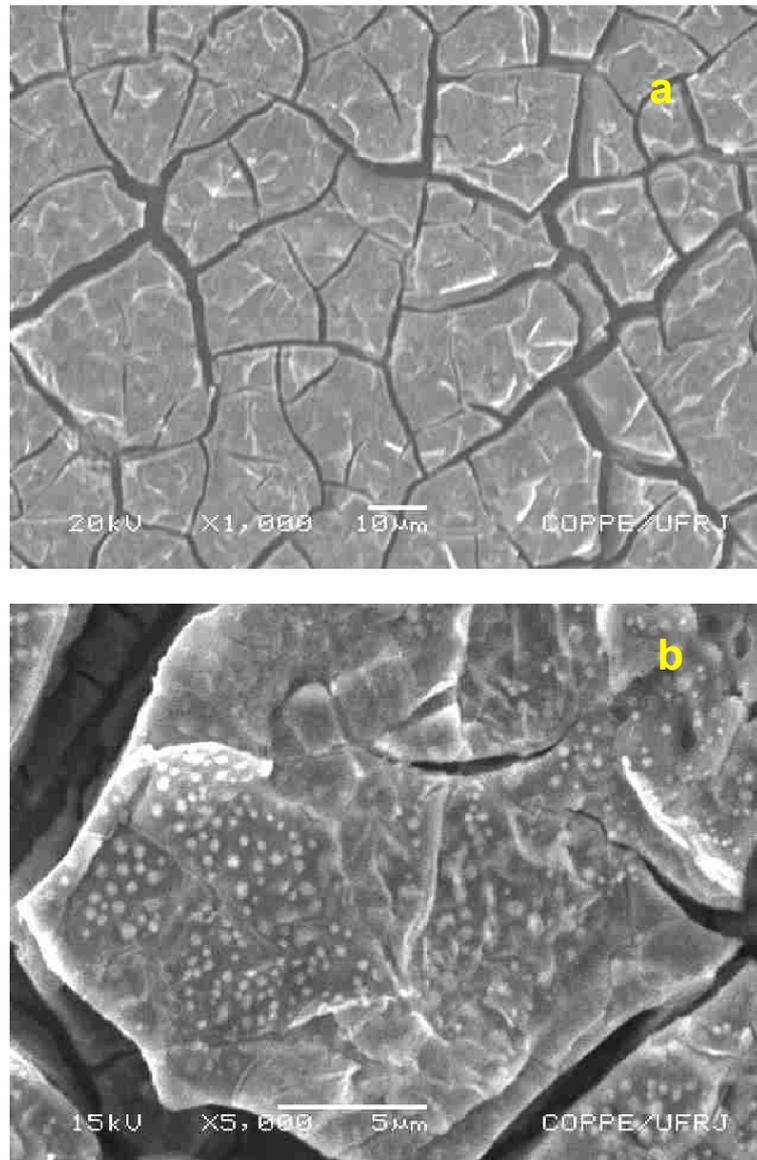


Figura 35 – Micrografia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C com aumentos de (a) 1.000X e (b) 5.000X.

Pode ser observada na Figura 36 (a e b), a morfologia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado a 300°C durante oito horas. Além do aumento da largura das trincas, como havia sido observado por microscopia ótica, observa-se nas amostras uma melhora com relação a rugosidade do filme, que após o tratamento apresentou-se mais liso (Figura 36 (a)). Ainda na Fig. 36 (a) nota-se, nas regiões mais próximas ao substrato, a formação de uma camada que também apresenta trincas. Com o aumento em 5000X fica mais evidente a mudança na morfologia provocada pelo tratamento térmico sobretudo com relação a rugosidade. O filme apresenta ainda pequenos pontos espalhados uniformemente por toda a amostra que também são observados nas amostras como-depositadas de filmes de óxido de alumínio dopados com cério (Figura 36 (b)) mas que não são observados em amostras de filmes intrínsecos e são portanto atribuídos a presença do dopante.

O dopante é adicionado, como foi apresentado em Metodologia (Capítulo 5), em solução contendo água deionizada enquanto o cloreto de alumínio é adicionado à água deionizada e ao álcool isopropílico. Partindo do princípio que o filme depositado por spray-pirólise se forma pela coalescência de pequenas gotas provenientes do spray (processo I - ver item 4.6) pode-se admitir que os pontos minúsculos observados são pequenas gotas que incidiram no filme quase no final da deposição e que devido a uma menor temperatura na superfície da amostra e também ao pouco tempo de permanência nesta temperatura não coalesceram. O fato dos pontos mais claros aparecerem nas amostras de maior concentração de dopante pode ser explicado pelo fato que nas gotículas do spray de soluções com maiores concentrações de cério existe menos quantidade de álcool que é um solvente mais volátil que a água e, portanto a dinâmica da decomposição térmica é diminuída. A presença das gotículas observadas na superfície de amostras dopadas como-depositadas com concentração de cério maior que 5% at. após o resfriamento, pode ainda ser explicada pela afinidade dos cloretos utilizados à umidade ou à água. Num breve experimento realizado com as soluções precursoras foi verificado que quando as soluções, de cloreto de alumínio, ou cloreto de cério ou a mistura dos dois, foram levadas a um aquecimento até cerca de 150°C durante oito horas, estas tornavam-se sólidas, após o resfriamento até a temperatura ambiente foi observado que as amostras voltavam para o estado líquido, embora mais concentradas. O

estado sólido permaneceu inalterado após um tratamento térmico na temperatura de 300°C durante 10 minutos.

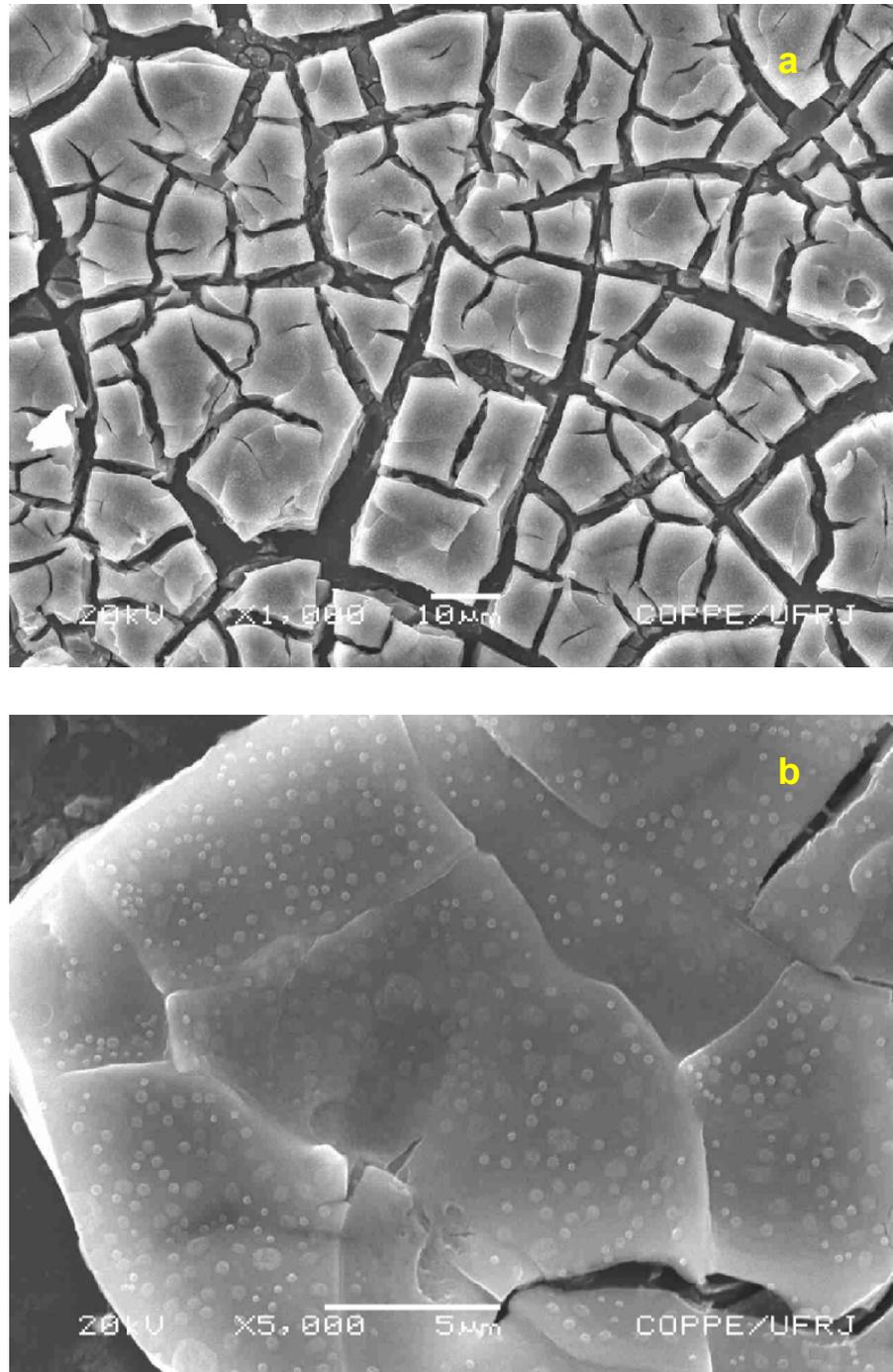
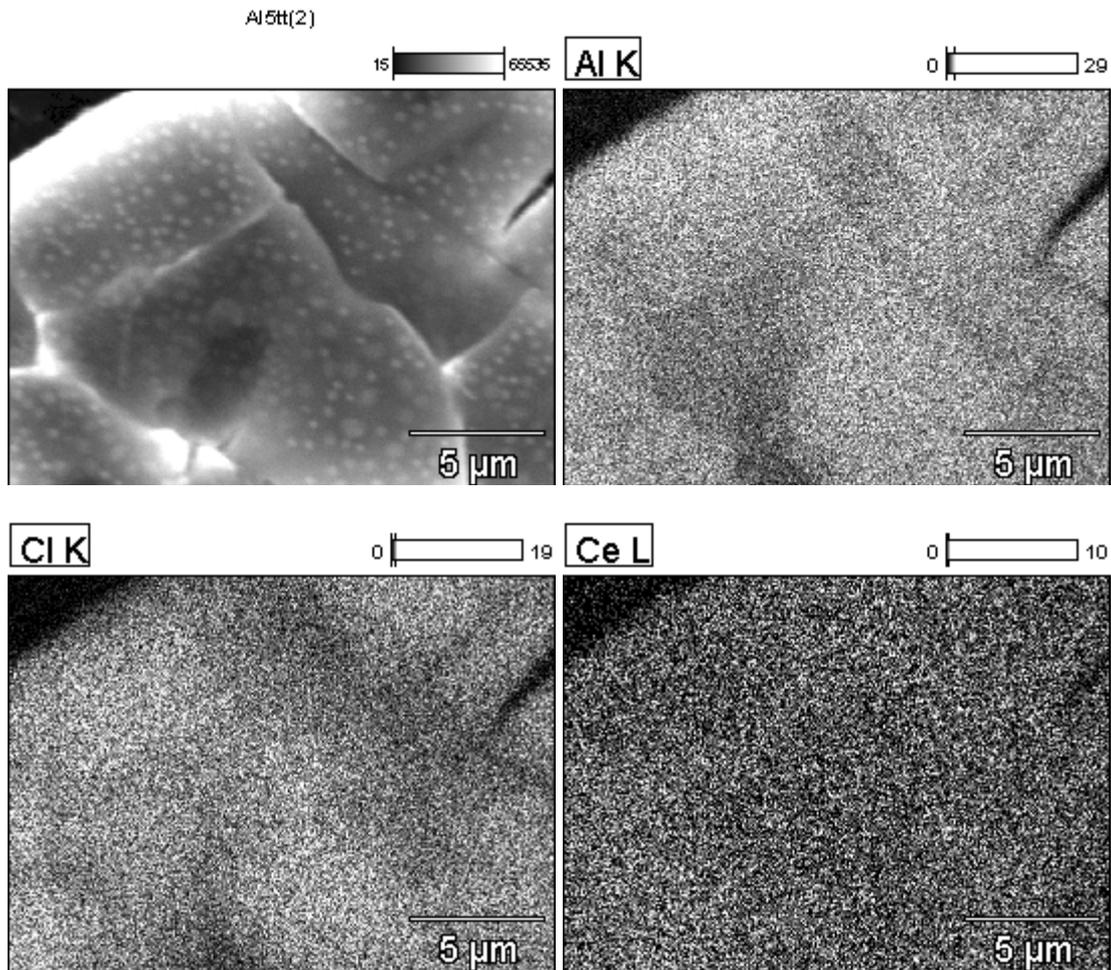


Figura 36 – Micrografia de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado termicamente na mesma temperatura durante oito horas com aumentos de (a) 1.000X e (b) 5.000X.



Data Type: Counts Accelerating Voltage: 20.00 Magnification: 6500.00

Figura 37 – Mapeamento dos elementos Al, Cl e Ce de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério tratado a 300°C durante oito horas na região apresentada (mostrada na Figura 36 (b)).

A fim de verificar a composição dos pontos claros observados nas micrografia obtidas por MEV, um mapeamento da região observada na Figura 36 (b) foi realizado fixando-se os elementos Al, Cl e Ce (Figura 37). Nesta região também foi realizada a determinação dos elementos presentes através do EDS acoplado ao MEV (Figura 38) onde foram observados todos os elementos presentes nas soluções, isto é, Al, Cl, Ce além de Si, O e C. O silício está presente no substrato, assim como o oxigênio que também pode fazer parte da composição de moléculas

no filme. E o carbono pode ser proveniente de contaminação das amostras. Observa-se que a quantidade relativa de alumínio presente é bastante elevada com relação aos outros elementos presentes, sobretudo em relação ao cério. Observa-se ainda que mesmo após oito horas de tratamento térmico a 300°C a presença do cloro é verificada na amostra. Como pode ser observado, os pontos mais claros em destaque na micrografia da Figura 36 (b) não são destacados no mapeamento indicado que provavelmente nestas regiões os três elementos estejam presentes e, portanto, não existe a formação específica do cloreto de cério, reforçando a hipótese de que estes pontos sejam resultado da baixa temperatura de deposição, como já foi discutido anteriormente.

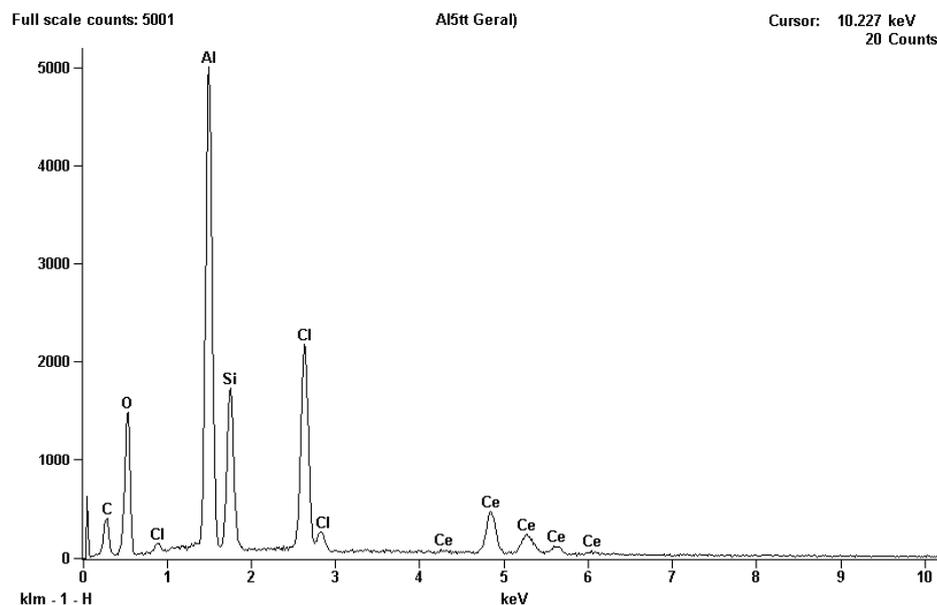


Figura 38 – EDS de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério tratado a 300°C durante oito horas (morfologia mostrada na Figura 36 (b)).

6.3.2. Análise térmica

Foram realizadas análises térmicas de filmes finos de alumina intrínsecos e dopados nas concentrações de 1, 5 e 10% at. de cério. A Figura 39 apresenta um termograma de um filme fino de alumina intrínseco depositado a 300 °C. Observa-se a presença de um pico endotérmico em 79,9°C paralelamente a perda de massa de cerca de 22,5% da amostras cuja taxa foi máxima em 82,6°C indicando provavelmente uma perda de água da superfície por evaporação. Ao decorrer do aquecimento ocorrem novas perdas de massa cujas taxas são máximas em 229,5, 684,3 e 785,3°C. A perda de massa com pico centrado em 229,5° C pode estar associada a perda de cloreto de alumínio, embora nenhum pico exotérmico ou endotérmico esteja associado. A perda de massa cuja taxa foi máxima em 684,3°C está associada a uma forte reação exotérmica evidenciada pelo pico em 686,7°C, que indica uma reação que pode ser de transformação de fases da alumina. Depois da reação exotérmica, outra perda de massa ainda foi verificada (em 785,3°C) sugerindo que pode existir em maiores temperaturas outra transformação de fase. De fato, a alumina passa por fases de transição, as chamadas aluminas de transição e após total desidroxilação é transformada para sua fase mais estável, a alfa alumina.

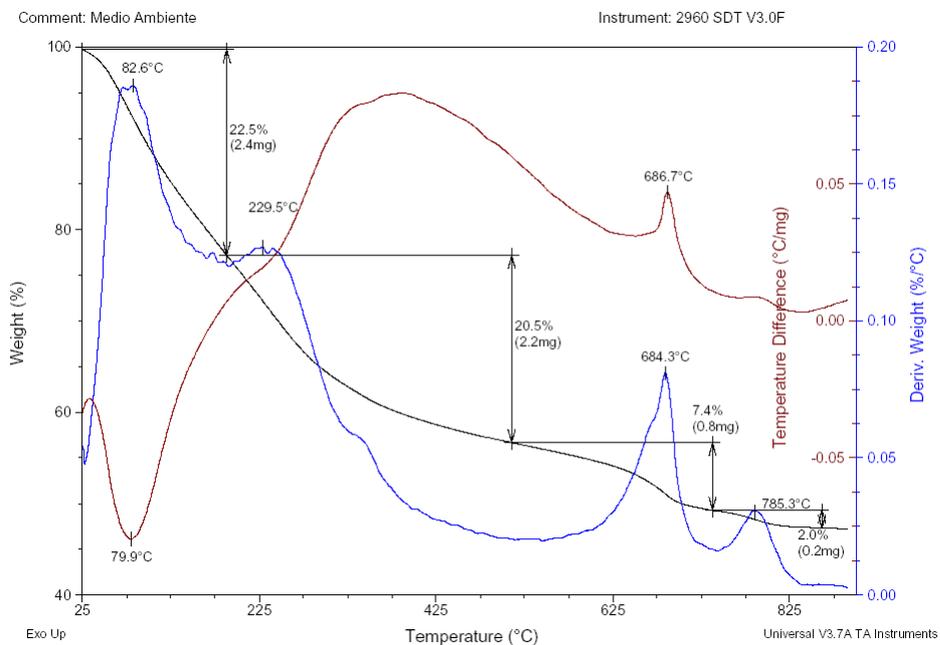


Figura 39 – Termograma de um filme fino de alumina intrínseca depositado a 300°C indicando as análises em TG, DTG e DTA.

Entre as amostras dopadas com 1, 5 e 10% at. de cério, o comportamento dos termogramas foi bastante similar, como pode ser observado nas Figura 40 (a), (b) e (c). O pico centrado em cerca de 229° observado na amostra intrínseca também está presente nas amostras dopadas, indicando mais uma vez uma possível volatilização dos cloretos de cério e de alumínio. No entanto, algumas diferenças com relação ao termograma da amostra intrínseca foram verificadas. Nota-se no termograma das amostras dopadas uma perda de massa cuja taxa é máxima em valores próximos a 400°C que se torna mais evidente com o aumento da concentração de cério. Estes valores não ficaram evidentes no termograma da amostra intrínseca, indicando que a introdução do dopante aumenta a taxa de perda de massa. Outra característica observada nos termogramas das amostras dopadas é a ausência do pico exotérmico em cerca de 686,7°C que foi observado na amostra intrínseca. Este resultado indica que nas amostras dopadas a transformação de fases da matriz para a alumina de transição não ocorre nesta faixa de temperatura possivelmente devido a presença do dopante.

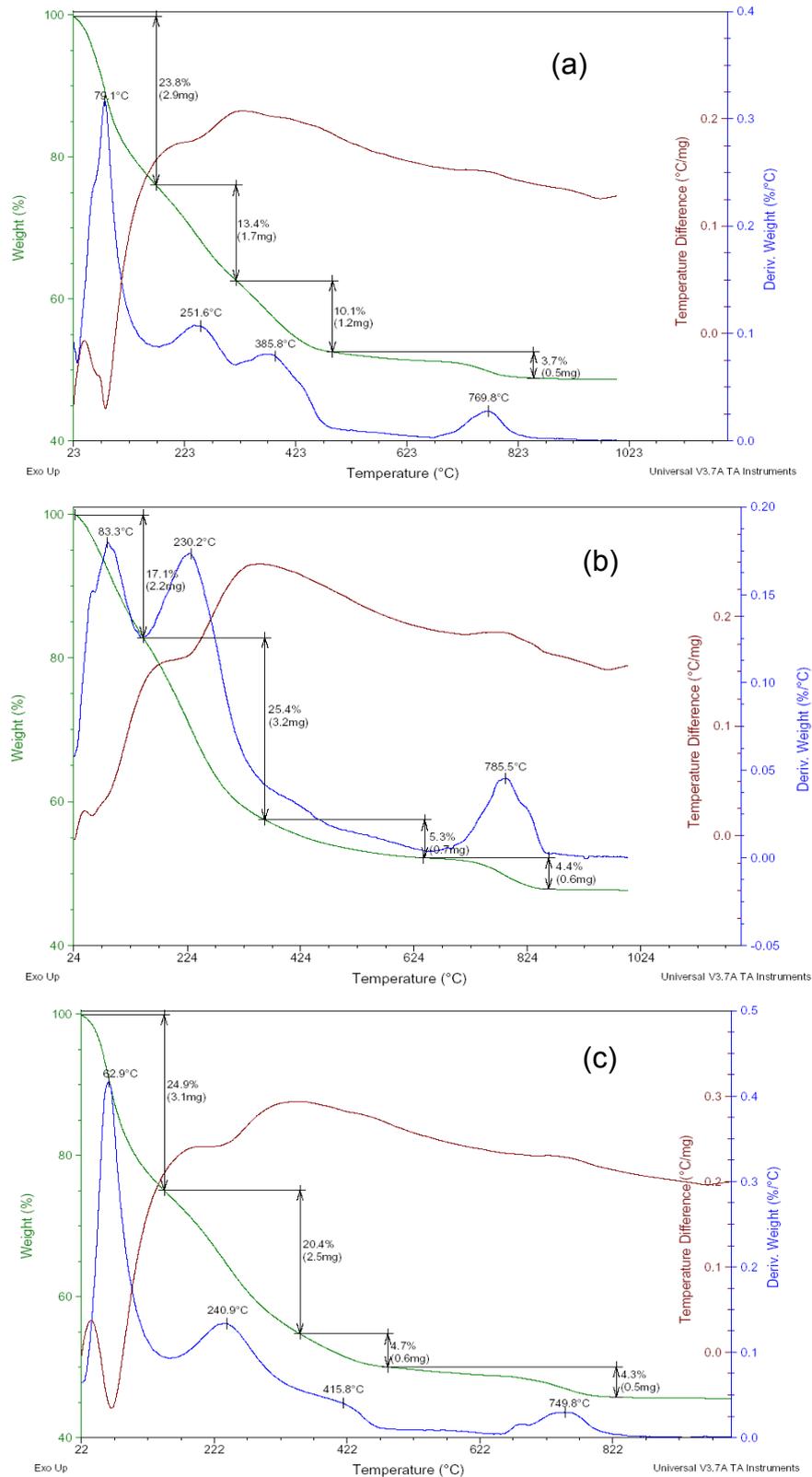


Figura 40 – Termogramas de filmes finos de alumina dopadas com (a) 1% at. de cério; (b) 5% at. de cério e (c) 10% at. de cério depositados a 300°C.

A análise térmica de uma amostra de filme de alumina dopado com 5% at. de cério foi realizada mantendo-se fixa a temperatura de 300°C durante duas horas a fim de verificar o efeito do tratamento térmico a 300°C na estrutura da amostra. Além da perda de massa em cerca de 59°C associada a um pico endotérmico próximo a esta temperatura, que também foi verificado em todas as amostras analisadas, observou-se em cerca de 300°C um pico endotérmico associado a uma perda de massa de cerca de 21,2%. Como o pico endotérmico em 300°C foi observado apenas na amostra em que a temperatura foi mantida fixa, pode ser concluído que o tempo de permanência a 300°C, e não somente esta temperatura é responsável pela perda de massa ocasionada pela desidroxilação e eliminação do cloro nos tratamentos térmicos (Figura 41).

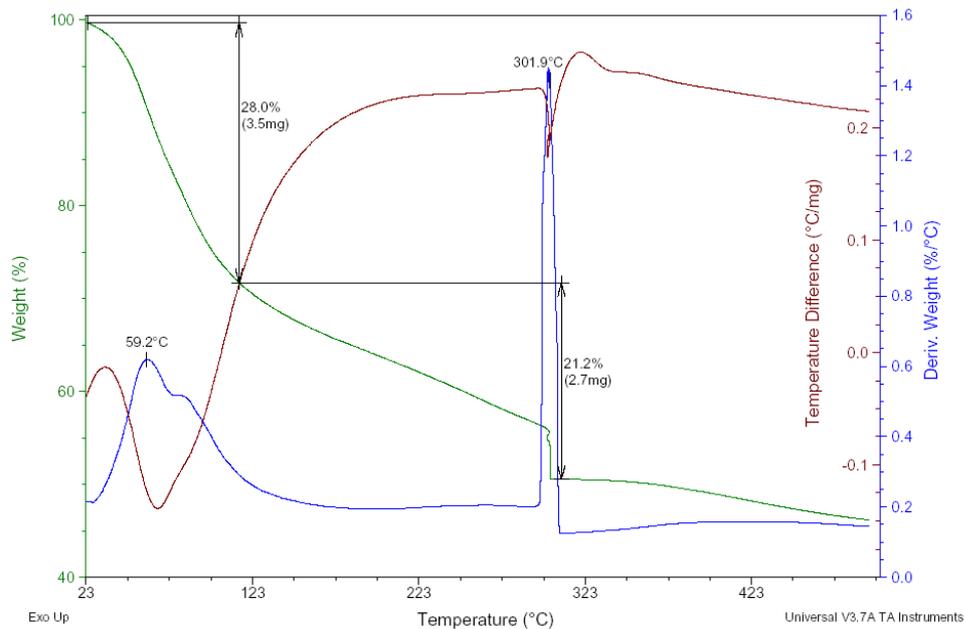


Figura 41 – Termograma de filme fino de alumina dopada com 5% at. de cério depositado a 300°C mantido durante a análise a 300°C durante duas horas.

6.3.3. Caracterização Composicional

A análise da composição elementar das amostras realizada por fluorescência de raios-X foi realizada inicialmente visando detectar todos os elementos presentes na amostras e por conseqüência também no substrato, uma vez que os raios-X empregados na análise tem elevado poder de penetração, ainda mais quando o

material em questão é um filme. Após a análise de todos os elementos, os elementos de interesse (cloro, cério e alumínio) para análise do comportamento da fotoluminescência destas amostras foram selecionados e a quantidade relativa entre eles foi determinada.

Na Tabela II são apresentados os elementos presentes em amostras como-depositadas de filmes de óxido de alumínio depositados a 300°C nas concentrações de 1, 3, 5 at. de cério na solução precursora.

Tabela II – Análise qualitativa e as quantidades relativas dos elementos presentes em amostras de filmes de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de 1, 3 , 5 at. na solução precursora.

<i>Elementos presentes (%)</i>	<i>1% at. Ce</i>	<i>3% at. Ce</i>	<i>5% at. Ce</i>
Al	71,69	65,84	63,703
Cl	14,373	16,99	20,28
Si	12,93	14,907	12,112
Ce	0,756	2,035	3,580
Sm	0,179	-	-
Cu	0,030	0,020	-
Zn	0,024	0,015	-
Pd	0,008	-	-
Cs		0,180	0,317

Como pode ser avaliado na Tabela II, as amostras contém elementos que não apresentam quantidades significativas e não são de interesse para a compreensão dos resultados (elementos abaixo do cério). O silício apresentado na Tabela II é proveniente do substrato utilizado. Nota-se que sua quantidade relativa de Si permanece praticamente constante para as diferentes amostras. Observa-se ainda na Tabela II um aumento na quantidade relativa de cério com o aumento da concentração de dopante na solução precursora. Entretanto, como também foi observado por outros autores (Falcony et al., 1994; Esparza-García et al., 2003; García et al., 2004), a quantidade de cério incorporada no filme é inferior à quantidade adicionada na solução. A quantidade relativa de alumínio diminui

sensivelmente com a adição de dopante, enquanto a quantidade de cloro tende a aumentar. Visando identificar apenas os elementos de interesse para análise dos resultados de luminescência, os elementos cloro, alumínio e cério foram selecionados no equipamento de medida e os resultados da análise são apresentados na Tabela III.

Na Tabela III observa-se que a quantidade relativa de cério aumenta com o aumento da concentração deste dopante na solução paralelamente ao aumento da quantidade relativa de cloro na amostra. A quantidade relativa de alumínio, contudo, diminui sensivelmente com o aumento da dopagem para amostras dopadas com até 7% at. de cério. Para as amostras dopadas com 10% at. de cério, a quantidade relativa de alumínio observada é bastante inferior e indica que em amostras de maior concentração de cério, a presença de cloreto de cério não-decomposto é maior. A decomposição dos compostos é diminuída em amostras com maior concentração de dopante porque a solução de dopante é preparada com utilizando apenas água deionizada como solvente, isto é, sem adição de álcool isopropílico. Ao aumentar a concentração de dopante, a quantidade de água em relação ao álcool também aumenta dificultando a decomposição dos compostos e a conseqüente volatilização.

Tabela III – Quantidades relativas de alumínio, cloro e cério presentes em amostras de filmes de óxido de alumínio dopados com 1-5, 7 e 10% at. de cério.

Concentração de cério na solução precursora							
Elementos presentes (%)	1%	2%	3%	4%	5%	7%	10%
Al	71,6	64,0	63,5	66,3	60,0	56,5	25,5
Cl	27,9	35,1	35,3	31,8	37,6	39,6	66,2
Ce	0,4	0,8	1,1	1,8	2,2	3,7	8,2

As quantidades relativas de Al, Cl e Ce foram avaliadas em filmes de óxido de alumínio dopados em 1, 5 e 10% at. de cério depositados na temperaturas de 350, 450 e 500°C. Os resultados indicaram que com o aumento da concentração do dopante na solução, as quantidades relativas de cério nas amostras também

apresentaram aumento paralelamente ao aumento da concentração de cloro enquanto a quantidade relativa do alumínio diminuiu, para todas as três temperaturas avaliadas. Avaliando o efeito da temperatura de deposição sobre as quantidades relativas dos elementos presentes observa-se que o cério, em particular, não apresentou variação significativa com o aumento da temperatura de deposição, sobretudo na amostra dopada com 1% at..

Tabela IV – Quantidades relativas de Al, Cl e Ce em filmes de óxido de alumínio dopados com 1, 5 e 10% at. de cério depositados nas temperaturas de 350, 450 e 500°C.

Ce (% at.) – T _S (°C)	Elementos presentes (%)		
	Al	Cl	Ce
1 – 350	66,29	31,83	1,86
1 – 450	69,65	28,58	1,76
1 – 500	66,41	31,59	1,99
5 – 350	47,68	35,75	16,56
5 – 450	33,45	33,97	32,56
5 – 500	63,19	18,56	17,95
10 – 350	25,44	50,49	24,06
10 – 450	39,66	30,46	29,87
10 – 500	43,03	25,23	31,73

Por outro lado, a quantidade relativa de cloro presente nas amostras parece ser mais sensível ao aumento da temperatura de deposição para as amostras com maior concentração de dopante. De fato, o dopante é adicionado na forma de cloreto e nas amostras de maior concentração de cério existe uma quantidade de cloro proveniente do cloreto de cério, proporcionalmente maior. Com o aumento da temperatura, as ligações eletrostáticas entre o cloro e o cério e entre o cloro e o alumínio tornam-se vulneráveis e os íons metálicos ficam susceptíveis a oxidação. Nesta estrutura sólida formada, os íons de oxigênio terão preferência em ligar-se com o metal mais eletropositivo, que neste caso é o cério. Portanto, os íons cloro

antes ligados ao cério serão os primeiros a deixarem a amostra com o aumento da temperatura e como a proporção de cloro proveniente do cloreto de cério aumenta significativamente com o aumento da dopagem (ver Tabela III), isto indica uma maior dependência com os valores da quantidade relativa de cério observados. Esta relação fica bastante evidente na razão entre as quantidades relativas de cério e cloro ($[Ce]/[Cl]$) que é apresentada no gráfico da Figura 42 obtido a partir dos dados da Tabela IV. Na Figura 42 observa-se uma relação $[Ce]/[Cl]$ quase constante para amostras dopadas com 1% at. de cério, enquanto nas amostras dopadas com 5% at. existe uma tendência ao aumento com saturação para maiores temperaturas. Já para amostras dopadas com 10% at. de cério, observa-se um aumento crescente da razão $[Ce]/[Cl]$ com o aumento da temperatura de deposição.

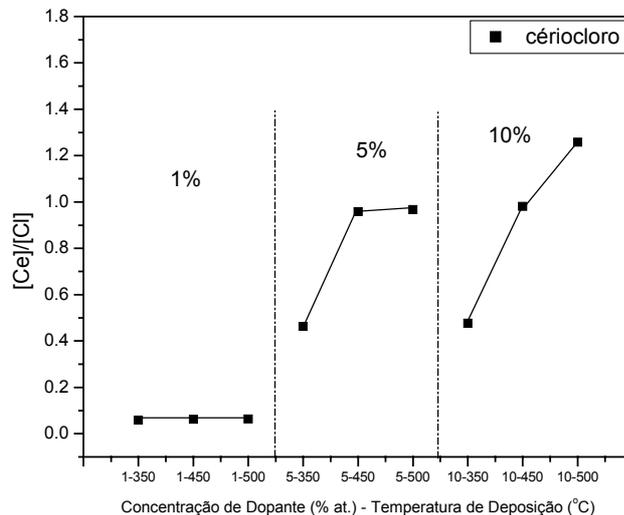


Figura 42 – Razão da quantidade relativa de cério pela quantidade relativa de cloro de amostras de filmes de alumina dopados com 1, 5 e 10% at. de cério depositadas a 350, 450 e 500°C.

6.3.4. Caracterização Estrutural

A difração de raios-X foi utilizada para determinar a estrutura cristalina das amostras. Contudo, os filmes de óxido de alumínio dopados com cério depositados a 300°C não apresentaram estrutura cristalina definida e portanto são considerados amorfos. O tratamento térmico a 300°C durante oito horas não foi suficiente para formar uma estrutura cristalina, e as amostras após o tratamento permaneceram amorfas. A caracterização estrutural foi então realizada em um filme preparado

apenas com cloreto de cério e em amostras de pó de cloreto de cério a fim de colaborar com a discussão dos resultados da fotoluminescência das amostras de óxido de alumínio dopado com cério. O difratograma do filme preparado a partir de uma solução de cloreto de cério depositado nas mesmas condições de filmes de óxido de alumínio dopado com cério, tratado a 300°C durante oito horas pode ser observado na Figura 43. Observa-se a presença de picos bem definidos, mais intensos nas direções (111), (200), (220) e (311) respectivos aos valores de 2θ iguais a 33,31°, 38,66°, 55,81° e 66,56°. Através do padrão JCPDS estes difratograma foi identificado como sendo da cerianite ou CeO_2 .

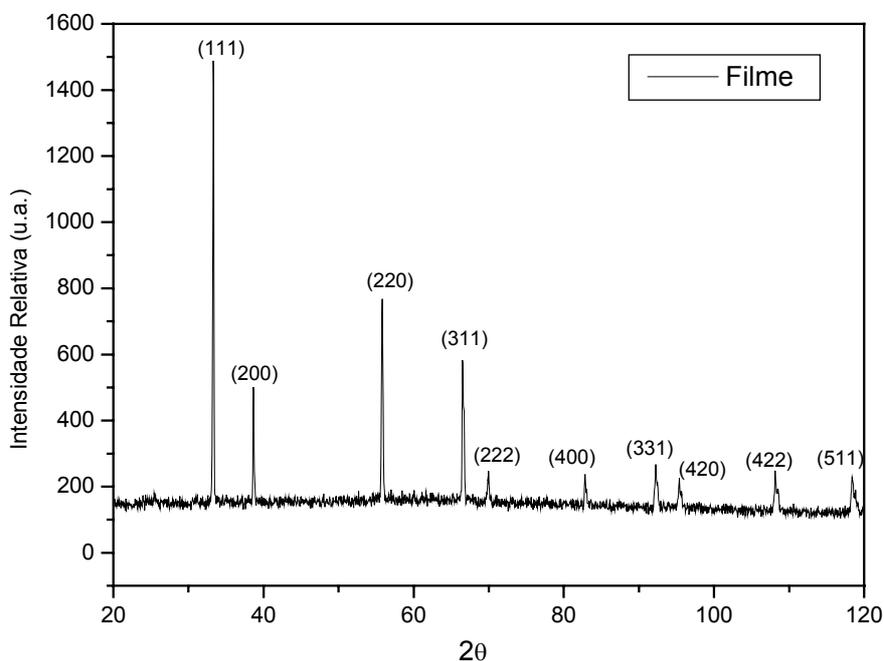


Figura 43 – Difratograma de raios-X de um filme de óxido de cério depositado a 300°C e tratado termicamente a 300°C durante oito horas.

As amostras dos pós precursores de cloreto de cério também foram investigadas com o objetivo de discutir a fotoluminescência das amostras de filmes de alumina dopados com cério. O pó de cloreto de cério é bastante higroscópico e rapidamente se torna viscoso em temperatura ambiente inviabilizando a análise por difração de raios-X. Entretanto, após um tratamento a 300°C durante duas horas, o pó, inicialmente branco, fica pastoso de cor metálica amarela-esverdeada e permanece no estado sólido. A análise por difração de raios-X desta amostra indica

a presença de óxido de cério, porém com picos de menor intensidade que a observada em amostra de filme tratado a 300°C durante oito horas (Figura 44).

O pó de cloreto de cério tratado a 300°C durante oito horas apresentou uma coloração amarela bastante intensa, também reportada por Assefa *et al.* (Assefa *et al.*, 2004) e o difratograma de raios-X indicou a presença de cerianite (CeO_2).

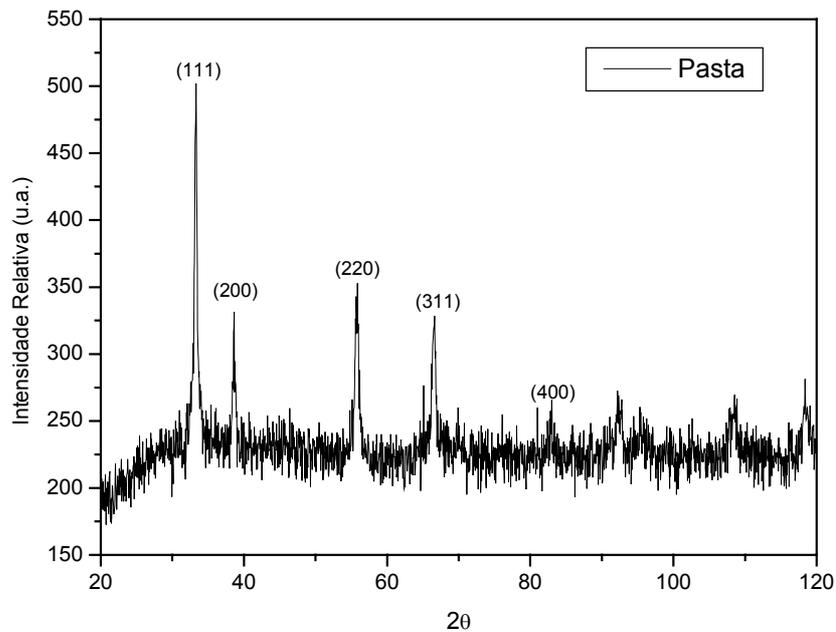


Figura 44 - Difratograma de raios-X de uma pasta de óxido de cério obtida após o tratamento térmico do pó de cloreto de cério a 300°C durante duas horas.

6.3.5. Caracterização Ótica

6.3.5.1. Análise dos espectros de excitação

A medida dos espectros de excitação em filmes intrínsecos e dopados foi realizada com a intenção de observar as espécies que absorvem e emitem nos comprimentos de onda de emissão fixados para a varredura. Para a obtenção dos espectros de excitação, estes comprimentos de onda de emissão foram fixados, para todas as amostras em, 365 e 395 nm, uma vez que estes valores são adequados para serem atribuídos a emissão do cério. A diferença entre os espectros de excitação fixados com estes dois valores foi apenas na intensidade dos espectros. Nas amostras como-depositadas, os espectros de excitação obtidos com o comprimento de onda fixada em 365 nm apresentaram maior intensidade,

enquanto que nas amostras tratadas, os espectros de excitação mais intensos foram os obtidos com emissão em 395 nm. Esta observação indica que nas amostras como-depositadas os centros que emitem em 365 nm estão em maior quantidade enquanto que após o tratamento térmico os centros que emitem em 395 nm preferencialmente são mais influentes.

Nas amostras como-depositadas os espectros de excitação apresentaram uma banda larga que pode ser decomposta em três gaussianas fixadas em 270, 300 e 320 nm, como pode ser observado na Figura 45 (a), no espectro normalizado pelo pico, para uma amostra como-depositada dopada com 4% at. de cério. O primeiro pico, centrado em 270 nm é sempre o mais intenso nas amostras como-depositadas e apresenta tendência a maiores valores de área com aumento da concentração de dopante na solução precursora (ver Figura 45 (b)).

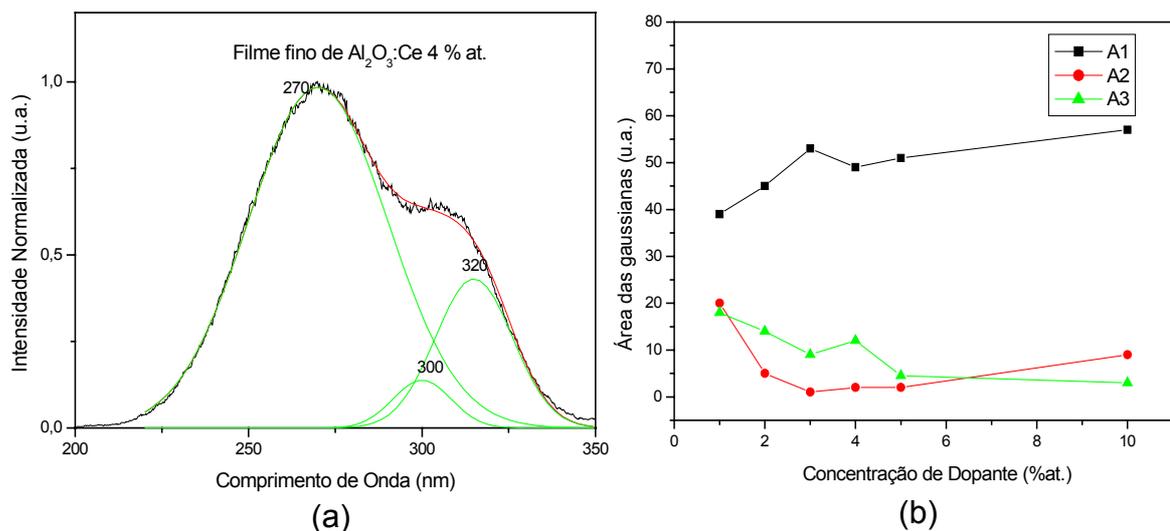


Figura 45 – (a) Espectro de excitação normalizado pelo pico de um filme fino como-depositado de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 4 % at. para $\lambda_{\text{em}} = 365$ nm. (b) Área das gaussianas obtidas da deconvolução de espectros de excitação de filmes finos de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ nas concentrações de 1 – 5 e 10% at. na condição de como-depositados. (A1: $x_c = 270$ nm; A2: $x_c = 300$ nm e A3: $x_c = 320$ nm).

Na Figura 45 (b) observa-se que para amostras dopadas com 1% at. de cério, os valores das áreas A2 e A3 são superiores aos observados para amostras de maiores concentrações, enquanto que o valor da área A1 apresenta o menor valor. Nota-se que nos filmes dopados com 1% at. de cério, embora a área A1 seja maior

em relação às áreas A2 e A3, esta área tem menos influência no espectro de excitação do que para amostras de maior concentração de cério. Como a absorção em 270 nm é atribuída ao CeCl_3 (ver Figura 46 (I)), este comportamento indica que em filmes de alumina dopados com 1% at. de cério a baixa quantidade de íons dopante permite uma melhor distribuição por toda a amostra favorecendo outras possíveis ligações que não somente a com o cloro.

O pico centrado em 270 nm, relacionado a A1, é atribuído ao íon Ce^{+3} ligado ao cloreto de cério haja vista que o composto $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que possui luminescência, apresenta predominância deste pico em seu espectro de excitação (Figura 45). Na figura 46 (a) são apresentados os espectros de excitação do pó de cloreto de cério hidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) utilizando 365 e 395 nm como comprimentos de onda de emissão. Observa-se que para λ igual a 365 nm, a intensidade é bastante elevada comparada a intensidade do espectro obtido com comprimento de onda fixado em 395 nm.

O segundo e o terceiro pico, centrados em 300 nm e 320 nm, respectivamente, podem estar relacionados a outros compostos que possuam Ce^{+3} como por exemplo, o hidróxido de alumínio. O hidróxido de alumínio – $\text{Ce}(\text{OH})_3$ – pode ser formado em meio aquoso através da reação $\text{Ce}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_{3(\text{aq})} + \text{H}_2(\text{g})$. Esta reação é provável haja vista que a diluição do cloreto de cério é feita em água deionizada. Outras coordenações mais ou menos prováveis também podem estar ocorrendo e gerando centros que absorvam nos comprimentos de onda mencionados acima.

A fim de observar a transição de fases pela qual o cloreto de cério pode passar devido com o aquecimento, tratamentos térmicos do cloreto de cério utilizado como dopante ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram realizados. Os cloretos foram tratados termicamente a 300°C durante duas horas e durante oito horas em atmosfera ambiente. As amostras tratadas durante duas horas apresentaram aspecto pastoso e o espectro de excitação destas amostras revelou uma banda de absorção simétrica centrada em cerca de 300 nm (Figura 46 (II)). A simetria da banda indica que existe apenas um centro que absorve e emite nos comprimentos de onda fixados (365 nm e 395 nm). A análise por difração de raios-X desta amostra (Figura 44) mostrou alguns picos de baixa intensidade da cerianite indicando início da transformação para esta fase. Além disto, o hidróxido de cério possui pico de

difração mais intenso posicionado em 2θ igual a $32,88^\circ$, e como pode ser visto pela Figura 44, este pico pode estar sendo sobreposto pelo pico mais intenso da cerianite centrado em $33,53^\circ$. As duas fases podem então coexistir nesta pasta, o que explica o sinal de absorção, ainda que fraco, comparado ao sinal do cloreto de cério hidratado. Por outro lado, o cloreto de cério tratado durante oito horas apresentou aspecto de um pó de cor amarela-clara que não apresenta luminescência e portanto não possui pico de absorção nos espectros de excitação para os comprimentos de emissão fixados em 365 e 395 nm (ver Figura 46 (III)).

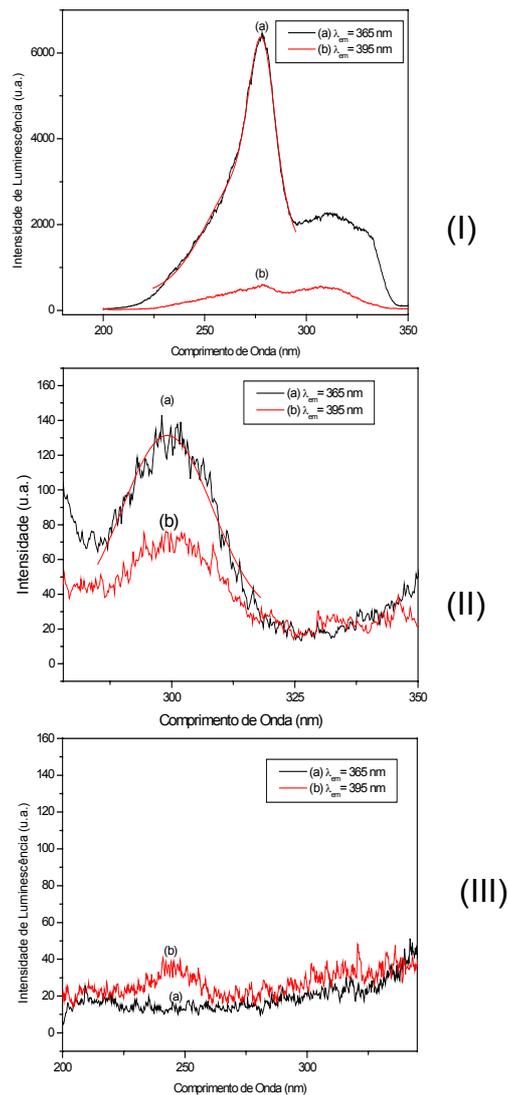


Figura 46 – Espectro de excitação de um pó de cloreto de cério (I) hidratado; (II) tratado a 300°C durante duas horas e (III) tratado a 300°C durante oito horas, utilizando comprimentos de onda de emissão fixados em 365 e 395 nm.

Após o tratamento térmico, os espectros de excitação modificaram-se com relação às amostras como-depositadas. Na Figura 47 (a) pode ser observado o espectro de excitação de uma amostra dopada com 4% at. de cério tratada a 300°C durante oito horas e sua deconvolução em três gaussianas fixadas em 270, 300 e 320 nm utilizando comprimento de onda de emissão fixado em 395 nm. Na Figura 47 (b) são apresentados os valores das áreas sob as gaussianas obtidas da deconvolução dos espectros de excitação das amostras tratadas a 300°C durante oito horas. Observa-se que a área A1, relacionada ao pico centrado em 270 nm (proveniente da absorção do cloreto de cério), apresenta valores menores que os observados para as áreas A2 e A3, referentes aos picos centrados em 300 e 320 nm, de modo contrário ao observado para as amostras como-depositadas. A diminuição da área sob o pico centrado em 270 nm é justificada pela perda sobretudo do cloro após o tratamento térmico, como já foi verificado através de análises de fluorescência de raios-X por Viana (Viana, 2001).

O modificação dos espectros de excitação também foi observado por Assefa *et al.* em géis preparados com $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Segundo estes autores, com o aumento da temperatura de tratamento dos géis, os espectros deslocam-se para maiores comprimentos de onda devido a mudanças na intensidade dos picos de absorção centrados em 264, 297 e 345 nm. Com o aumento da temperatura, o pico centrado em 264 nm tende a desaparecer enquanto o pico centrado em 345 nm torna-se cada vez mais pronunciado (Assefa *et al.*, 2004).

A temperatura de deposição também influenciou o comportamento dos espectros de excitação. Como mostra a Figura 48, para amostras depositadas em temperaturas acima de 350°C, os espectros de excitação (obtidos com comprimento de onda de emissão fixado em 395 nm) apresentam um aspecto bastante semelhante ao observado para amostras tratadas, isto é, as curvas apresentam predominância do pico centrado em 320 nm. Observa-se na Figura 48 (a), (b) e (c), para filmes de óxido de alumínio dopados com 1, 5 e 10% at. de cério, respectivamente, que o aumento da temperatura acentua ainda mais o pico centrado em cerca de 320 nm, deslocando os espectros para maiores comprimentos de onda.

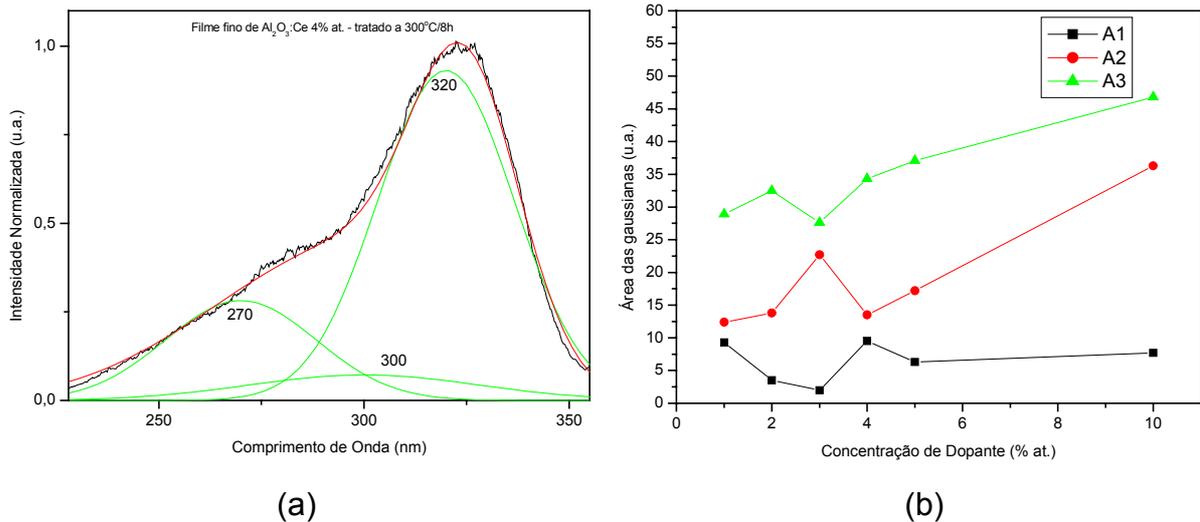


Figura 47 – (a) Espectro de excitação normalizado pelo pico de um filme fino de Al₂O₃:Ce 4 % at. tratado termicamente a 300°C durante oito horas com $\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm (b) Área das gaussianas obtidas da deconvolução de espectros de excitação de filmes finos de Al₂O₃:Ce nas concentrações de 1 – 5 e 10% at. tratados termicamente. (A1: $x_c = 270$ nm; A2: $x_c = 300$ nm e A3: $x_c = 320$ nm).

Baseado nos resultados apresentados por fluorescência de raios-X (item 6.3.3 – Tabela IV) onde é apresentado que a razão entre as quantidades relativas de cério e cloro (Ce/Cl) mantém-se praticamente constante para amostras dopadas com 1% at. de cério enquanto que para amostras dopadas com 5 e 10% at. de cério, ocorre aumento para temperaturas de deposição maiores que 350°C e portanto, pode ser concluído que a modificação dos espectros de excitação das amostras depositadas em temperaturas de 350 a 500°C resulte da perda do cloro e paralelamente dos centros que absorvem em 270 nm (cloreto de cério), como no caso das filmes tratados a 300°C.

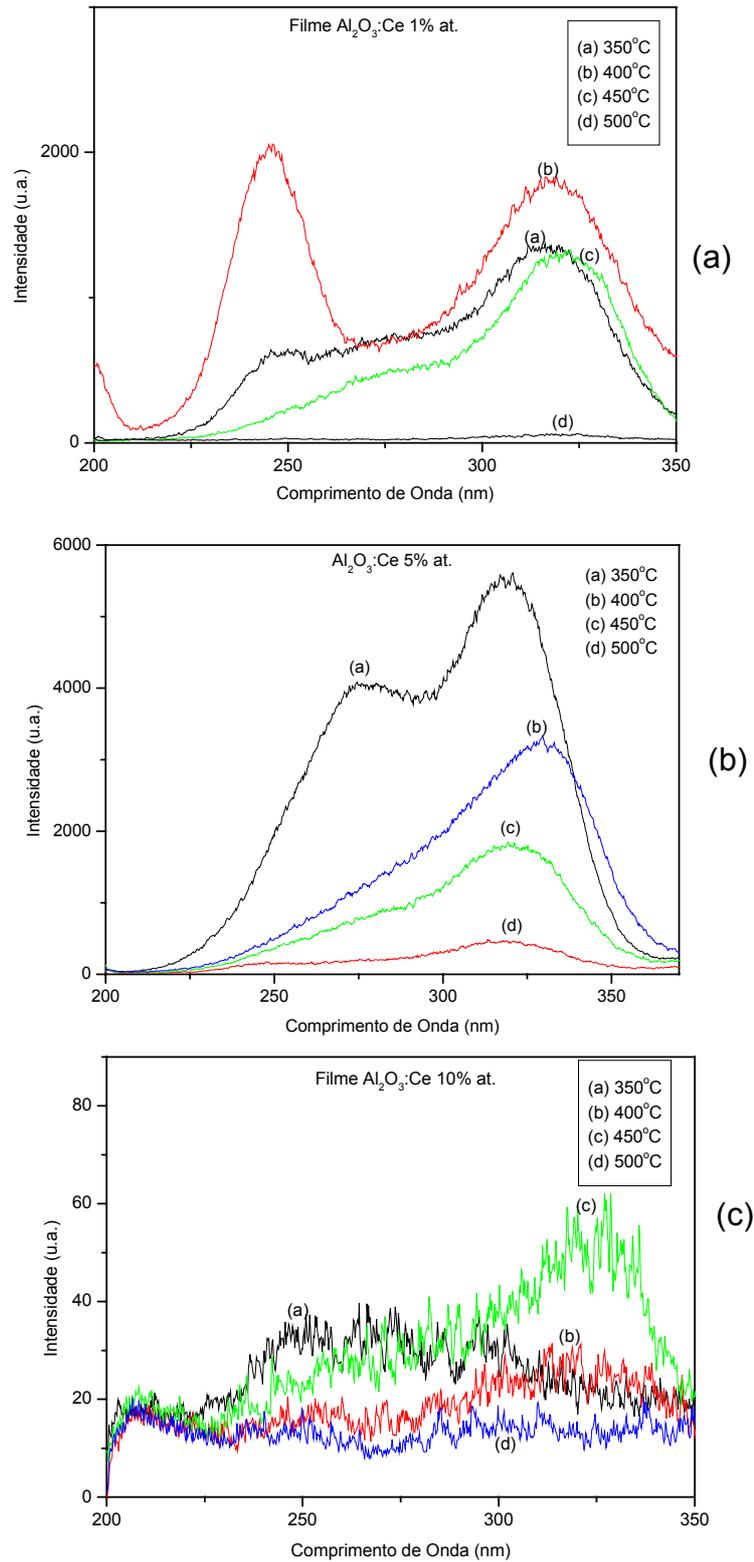


Figura 48 – Espectros de excitação de filmes de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de (a) 1; (b) 5 e (c) 10% at., depositados a 350, 400, 450 e 500°C. $\lambda_{em} = 395$ nm.

6.3.5.2. Absorção Ótica

A absorção ótica dos filmes foi realizada com a finalidade de serem observados tanto os centros que absorvem e emitem quanto os centros que absorvem e não emitem nenhuma radiação. Esta análise, embora tenha fornecido informações adicionais a análise dos espectros de excitação, foi difícil de ser realizada uma vez que era visada a absorção do dopante que se encontra nas amostras em baixas concentrações para a detecção do equipamento. Aliado a este fator, o espectrofotômetro possui arranjo instrumental apropriado para cubetas contendo soluções. Lâminas, como as que foram utilizadas como substrato, devido sua geometria provocam um espalhamento significativo da luz, reduzindo o sinal para detecção. Portanto, não foram obtidos resultados significativos para amostras de concentração menor que 5% at. de cério.

Na Figura 49 é apresentada a curva de absorção de um filme de alumina dopada com 5% at. de cério depositado a 300°C na condição de como-depositado. Observam-se duas bandas de absorção com centros em torno de 270 e 300 nm e ainda um pequeno pico centrado em 362 nm. Como este pico em 362 nm não foi observado nos espectros de excitação, pode ser concluído que pertence a uma espécie que absorve e não emite radiação. Por outro lado, as bandas centradas em 270 e 300 nm foram observadas nos espectros de excitação e mostraram pertencer aos centros que possuem Ce^{+3} .

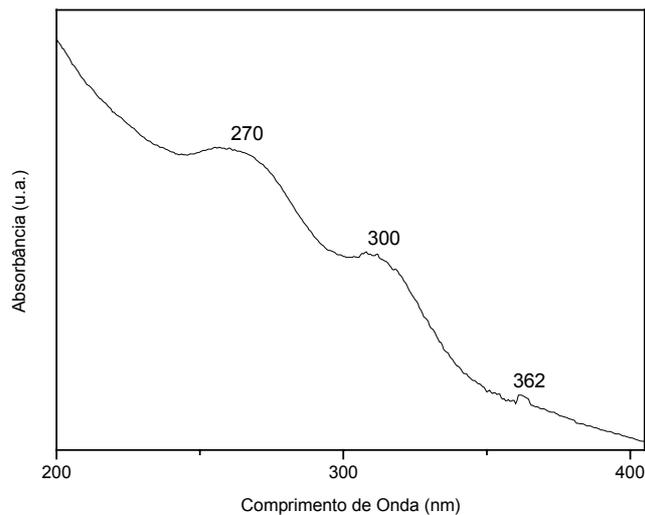


Figura 49 – Curva de absorção de um filme de alumina dopada com 5% at. de cério depositada a 300°C na condição de como-depositada.

A análise da curva de absorção de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério tratado a 300°C durante oito horas (Figura 50) indicou perda dos picos de absorção relacionados ao cério observados na curva da amostra como-depositada, analogamente ao que foi observado nos espectros de excitação desta mesma amostra. Este fato pode estar relacionado a oxidação do Ce(III), entretanto, a banda de absorção na faixa do UV do Ce (IV) relatada por García *et al.* (García *et al.*, 2001) e Assefa *et al.* (Assefa *et al.*, 2004) não é evidente na curva obtida..

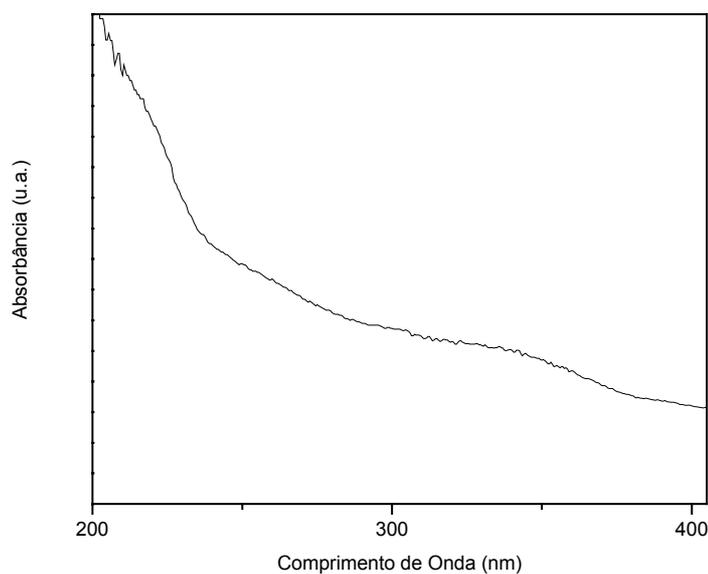


Figura 50 – Espectro de absorção de um filme de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositado a 300°C e tratado termicamente a 300°C durante oito horas.

As curvas de filmes de óxido de alumínio dopados com 5%at. de Ce depositados a 350, 450 e 500°C (Figura 51) apresentaram apenas pequenos picos discretos em cerca de 300 e 360 nm, como foi observado nas amostras como-depositadas (Figura 51).

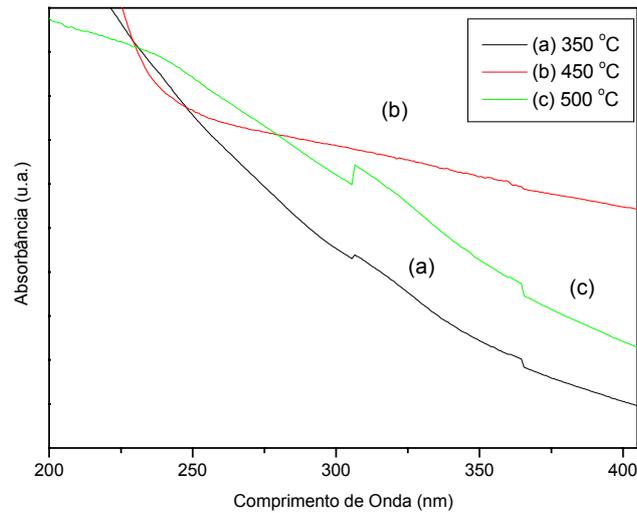


Figura 51 – Espectro de absorção de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério depositados a 350, 450 e 500°C.

O pequeno pico em cerca de 362 nm pode ser atribuído ao cério (IV) uma vez que este íon não apresenta luminescência e sua absorção não foi detectada nos espectros de excitação. Além deste íon apresentar uma forte absorção na região do UV (García *et al.*, 2001) sua presença é bastante provável uma vez que, como já foi abordado anteriormente, a temperatura é um parâmetro que resulta na oxidação do Ce(III). Assefa *et al.*, reportam que soluções contendo o íon cério tetravalente (Ce (IV)) apresentam forte absorção ótica em cerca de 350 nm, valor que se aproxima do valor observado na curva de absorção da Figura 51.

As medidas da absorção ótica nos filmes de óxido de alumínio não revelaram com bastante clareza a presença do Ce (IV) indicando que esta técnica pode não ser adequada para detectar pequenas quantidades de elementos.

6.3.5.3. Medida da transmitância

A curva de transmitância de uma amostra de filme de óxido de alumínio intrínseco depositado a 300°C em vidro na condição de como-depositado é apresentada na Figura 52. Observa-se que a transmitância máxima é de cerca de 59% para comprimento de onda de cerca de 440 nm.

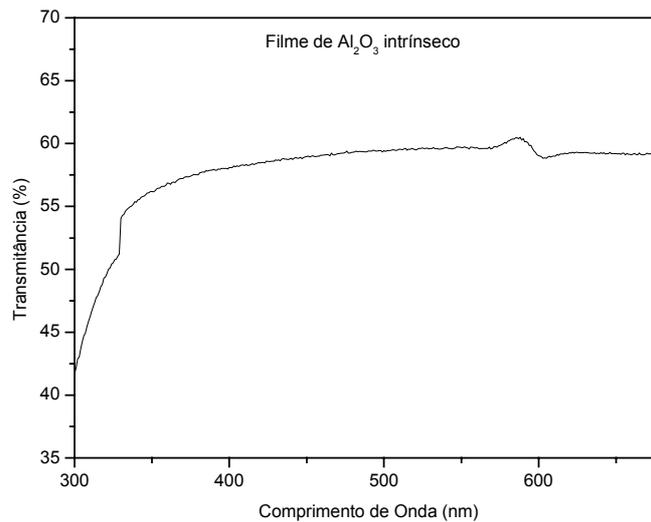


Figura 52 – Curva de transmitância de um filme de óxido de alumínio intrínseco depositado a 300°C utilizando vidro como substrato.

Como é apresentado na Figura 53, nas amostras dopadas depositadas a 300°C na condição de como-depositadas, foi observado um aumento da transmitância com o aumento da concentração de dopante para amostras até 5% at., sendo que para esta concentração verifica-se o valor de cerca de 80% de transmitância na faixa do visível. Para amostras com concentração de 10% at. de cério observou-se diminuição da transmitância. Além desta diminuição, foi observado que a curva de transmitância da amostra dopada com 10% at. de cério iniciavam em maiores comprimentos de onda, isto é, a transmitância em 290 nm nestas amostras era muito baixa para detecção do equipamento e por isto a varredura, particularmente nas amostras dopadas com 10% de cério, iniciou em 300 nm.

Nas amostras depositadas em vidro e tratadas a 300°C durante oito horas apresentaram diminuição da transmitância com relação às amostras tratadas.

Observa-se que as amostras dopadas com menor concentração de dopante apresentam maior transmitância com valores que chegam a cerca de 68,9% na faixa do visível. Da mesma forma como foi observado na varredura das amostras dopadas com 10% at. de cério como-depositadas, amostras dopadas com 10% at. de cério tratadas também apresentaram uma energia transmitida insuficiente para detecção quando a varredura foi iniciada com 290 nm e portanto, também para estas amostras a varredura iniciou em 300 nm. Observa-se ainda que as amostras dopadas com 4 e 5% at. também apresentam uma região ainda na faixa da radiação UV, onde a transmitância é bastante baixa. Este resultado pode indicar que tanto nas amostras dopadas com 10% at. de cério como-depositadas quanto nas amostras tratadas de maior concentração existe, na região do UV, uma forte absorção que diminui a transmitância. Assumindo que as espessuras das amostras tenham sido mantidas após o tratamento térmico, a diminuição da transmitância pode ser associada a formação de centros formados durante o tratamento térmico que absorvam mais a luz na faixa analisada. Sugere-se que estes centros formados sejam centros onde haja predominância dos íons Ce^{+4} , que como já foi mostrado no item 6.3.5.3 absorvem em cerca de 360 nm e estão presentes nas amostras como-depositadas em baixa quantidade e com predominância nas amostras tratadas.

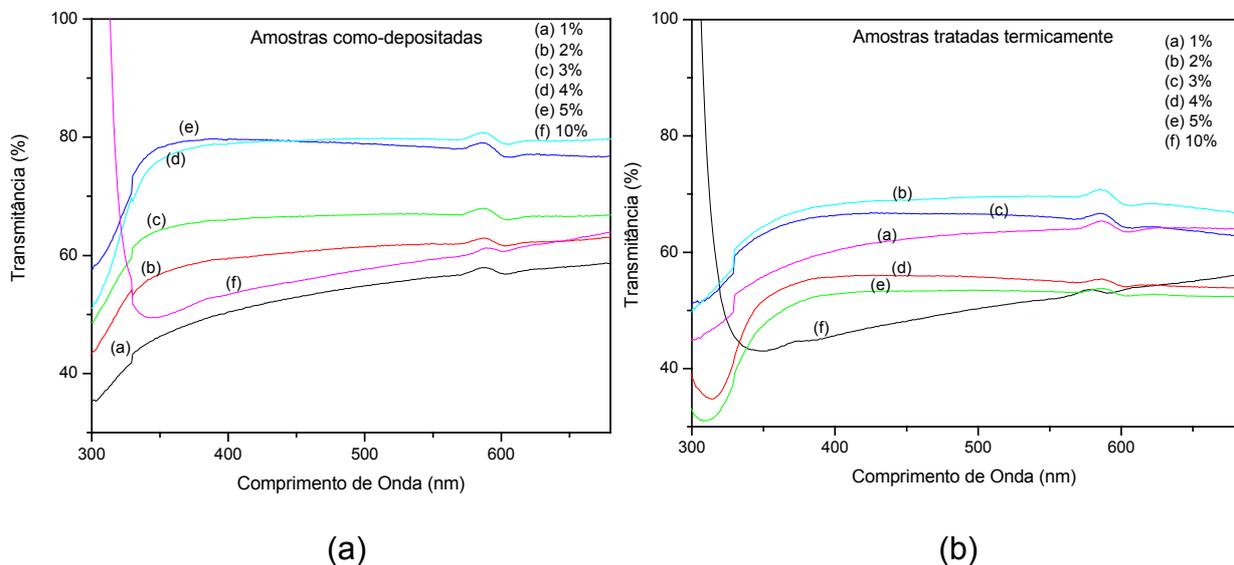


Figura 53 – Curva de transmitância de filmes de óxido de alumínio dopados com cério em 1-5 e 10% at. (a) como-depositados e (b) tratados a 300°C.

6.3.5.4. Determinação do *gap* ótico

A partir dos dados obtidos das curvas de transmitância o *gap* ótico das amostras pode ser calculado utilizando as equações (2) e (3) (item 5.3.2). Os filmes de óxido de alumínio intrínsecos apresentaram valor de *gap* que variou de 3,3 a 3,5 eV. Nos filmes de óxido de alumínio como-depositados dopados com cério nas concentrações de 1 a 5 e 10% at. os valores de *gap* determinados são apresentados na Tabela V.

Tabela V – Valor do *gap* ótico de filmes de óxido de alumínio como-depositados dopados com cério nas concentrações 1-5 e 10% at.

% at.	1	2	3	4	5	10
Gap (eV)	3,25	3,51	3,59	3,60	3,66	4,03

Os resultados apresentados na Tabela V indicam um pequeno aumento do *gap* com o aumento da concentração de dopante. O aumento do *gap* com a concentração de dopante concorda com o aumento da transmitância observada para estas mesmas amostras para concentrações de até 5% at. de cério. No entanto, verifica-se que para amostras como-depositadas dopadas com 10% at. de cério, ocorre diminuição da transmitância.

6.3.5.5. Medida da emissão fotoluminescente

Os filmes de óxido de alumínio intrínsecos, isto é, sem adição de cério, quando excitados com comprimento de onda de 300 nm apresentaram uma banda de luminescência com bastante ruídos na faixa do UV-Vis, como pode ser observado na Figura 54 (a). Ortiz *et al.* também observaram luminescência na faixa que compreende a cor violeta-azul em óxidos de alumínio intrínsecos preparados com cloreto alumínio e depositados por spray-pirólise a 380°C usando 371 nm como comprimento de onda de excitação e atribuíram a luminescência verificada a desordem estrutural do filme e também ao excesso de íons Al^{+3} na matriz (Ortiz *et al.*, 1999). Como foi apresentado no item 4.5.2 (Propriedades estruturais), até alcançar sua fase mais estável – a alfa alumina – o óxido de alumínio passa por várias transformações de fase que dependem da temperatura de processamento, nos estágios intermediários ou de transição, existem os hidróxidos e os oxidróxidos de alumínio, $Al(OH)_3$ e $AlOOH$, respectivamente. No caso das amostras como-depositadas, os íons Al^{+3} em excesso, isto é, que não formam o hidróxido ou oxidróxido de alumínio, podem estar gerando estes níveis de absorção dentro do hospedeiro (item 4.3.2).

A geração dos portadores através da excitação pode ocorrer diretamente da banda de valência para a banda de condução porque a energia de excitação (300 nm = 4,13 eV) é maior que a energia do *gap* ótico do filme de óxido de alumínio intrínseco em questão, cujo valor foi calculado (item 6.3.5.4) em 3,45 eV. Estes portadores gerados se recombinam resultando na emissão fotoluminescente observada, com espectros de baixa intensidade, uma vez que devida a desordem estrutural, a energia que atravessa a rede pode ser perdida na forma de fônons. A banda larga e assimétrica observada é devida a muitas contribuições distintas, ou seja, os portadores, podem se recombinar em vários centros luminescentes distintos e não apenas em um único. Com o tratamento térmico, a desordem estrutural tende a diminuir, entretanto as amostras ainda se mantêm amorfas como foi verificado por difração de raios-X. Porém, a diminuição da desordem indica que a energia é menos perdida através de fônons o que pode ser explicar o pequeno aumento da intensidade dos espectros de emissão com o tratamento térmico. Por outro lado, observa-se que o espectro das amostras tratadas (ver Figura 54 (b)) apresenta um

pequeno desvio para menores comprimentos de onda que sugere a perda ou a modificação dos centros de recombinação.

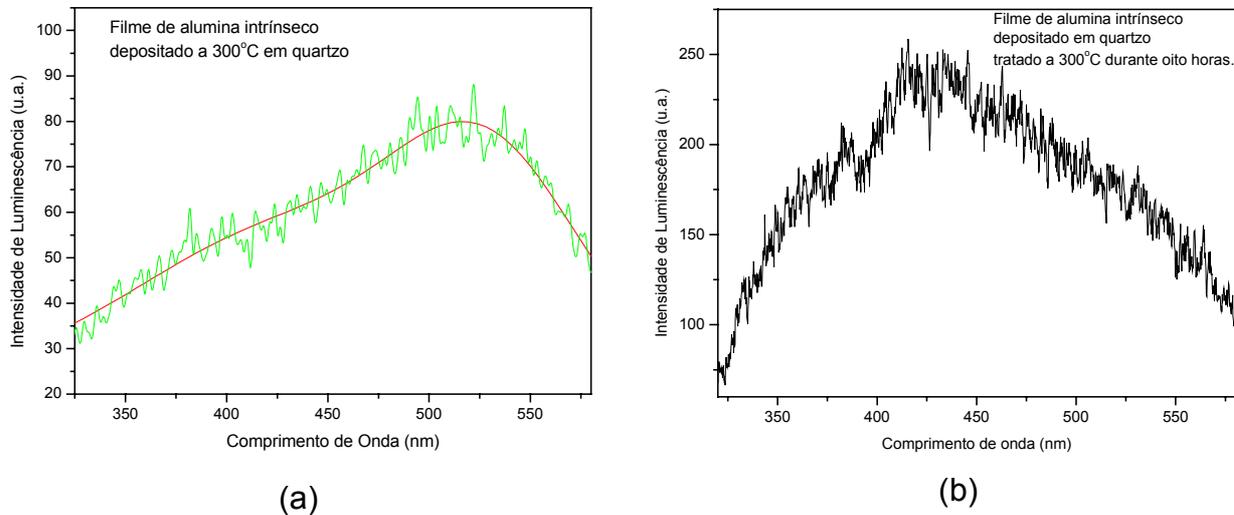


Figura 54 – Banda de luminescência de filme de alumina intrínseco depositado a 300°C por spray-pirólise (a) como-depositado e (b) tratado termicamente a 300°C durante oito horas.

Os filmes de óxido de alumínio dopados com cério quando excitados a 300 nm apresentam luminescência na região do violeta-azul (360 – 420 nm). Todos os espectros de emissão de amostras dopadas com cério apresentaram um aspecto assimétrico resultante da sobreposição das duas emissões próprias do nível $4f^1$ do íon cério: As emissões $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Os comprimentos de onda destas emissões foram fixados em 395 e 365 nm, respectivamente, para emissões do cério inserido como dopante em filmes finos de alumina. As áreas sob as gaussianas centradas nestes valores mostraram bastante variação, uma em relação à outra, de acordo com as condições de deposição, envelhecimento das amostras, concentração de dopantes e processamento térmico.

Será apresentado a seguir o comportamento fotoluminescente de filmes de alumina dopados com cério de acordo com variação da concentração de dopante, envelhecimento, tratamento térmico e temperatura de deposição.

6.3.5.5.1 – Variação da concentração de cério

Quanto à concentração de dopante, as amostras depositadas a 300°C na condição de como-depositadas apresentaram um aumento da intensidade com o aumento da concentração de dopante para filmes dopados com até 10% at. de cério. Como pode ser observado na Figura 55, o espectro de emissão da amostra dopada com 10% at. de cério apresenta a maior intensidade de luminescência enquanto as amostras dopadas com concentrações menores até 2% apresentam valores de bastante próximos seguidos pela amostra dopada com 1% at. de cério que apresenta valor de intensidade ainda menor.

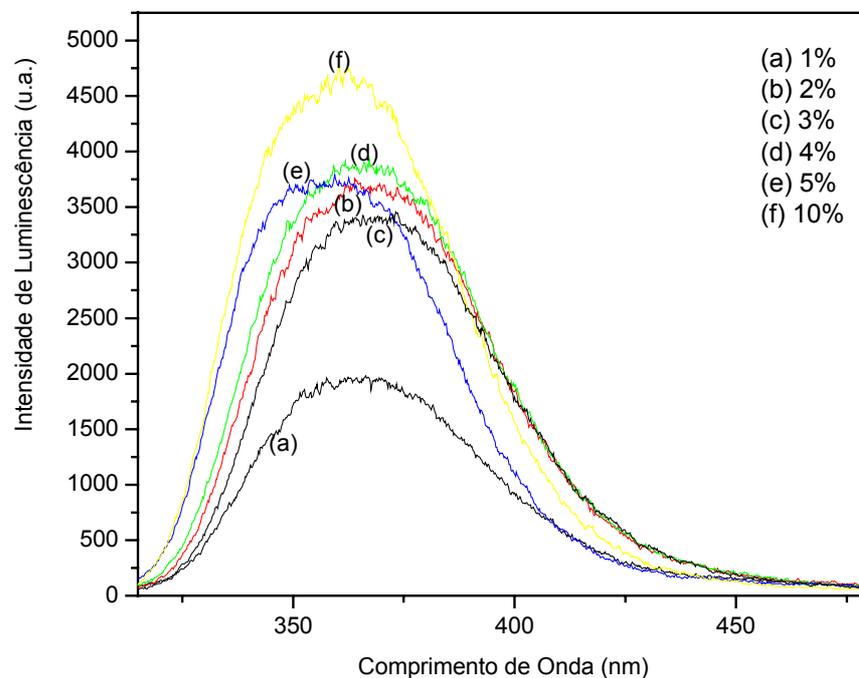


Figura 55 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com cério nas concentrações de 1-5 e 10% at. na condição de como-depositados.

Na Figura 56 podem ser observados os valores da área ou da luminescência integrada média sob as curvas de luminescência de filmes de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de 1-5, e 10% at.. A área média foi obtida a partir da medida da fotoluminescência de 14 amostras de cada concentração de dopante obtidas em uma mesma deposição. Como pode ser observado pela curva

da Figura 56, existe uma tendência ao aumento da intensidade com o aumento da concentração de dopante e, portanto, para estas condições de deposição, até a concentração de dopante adicionada não existe saturação do sinal luminescente.

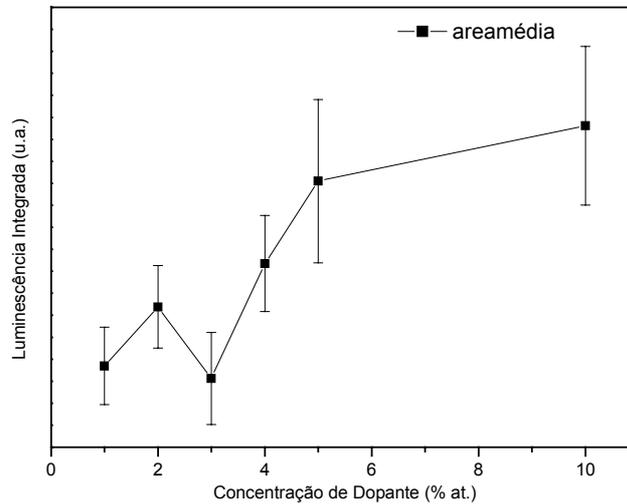


Figura 56 - Luminescência integrada média obtida dos espectros de 14 amostras de cada concentração de dopante – 1-5 e 10% at. de cério – depositadas a 300°C.

Ainda com relação aos espectros de emissão das amostras como-depositadas (Figura 55), observa-se que com o aumento da concentração de dopante, os espectros são desviados para menores comprimentos de onda. Realizando a deconvolução destes espectros em duas gaussianas com centros fixados em 365 e 395 nm foi possível determinar os valores das áreas sob as duas curvas e relaciona-los aos desvios observados.

Na Figura 57 podem ser observados os valores das áreas sobre as gaussianas centradas em 365 (A1) e 395 (A2) nm obtidas dos espectros fotoluminescentes normalizados pelo pico de amostras de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério nas concentrações de 1 a 5 e 10% at.. Observa-se que na condição de como-depositadas, as áreas dos picos centrados em 365 nm possuem maior intensidade enquanto as áreas sobre os picos centrados em 395 nm possuem valores mais baixos, indicando a predominância das emissões $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

A área A1 apresenta tendência a elevação com o aumento da concentração de dopante enquanto que, paralelamente, a área A2 diminui para maiores concentrações. Este resultado indica que com o aumento da concentração de dopante as emissões centradas em 365 nm tornam-se predominantes. Este resultado pode ser explicado pela presença crescente do cério (III) ligado ao cloro, formando cloreto de cério. Em baixas temperaturas de deposição, a energia térmica da superfície é provavelmente insuficiente para dissociar as moléculas iniciais e evaporar os solventes e gases residuais, como H₂O, HCl, Cl, etc como também observaram García-Hipólito *et al.*, para amostras de óxido de Al e Zn dopado com cério depositadas por spray-pirólise (García-Hipólito *et al.*, 2004). A baixa temperatura de deposição contribui, portanto para a permanência de moléculas de cloreto de cério na amostra.

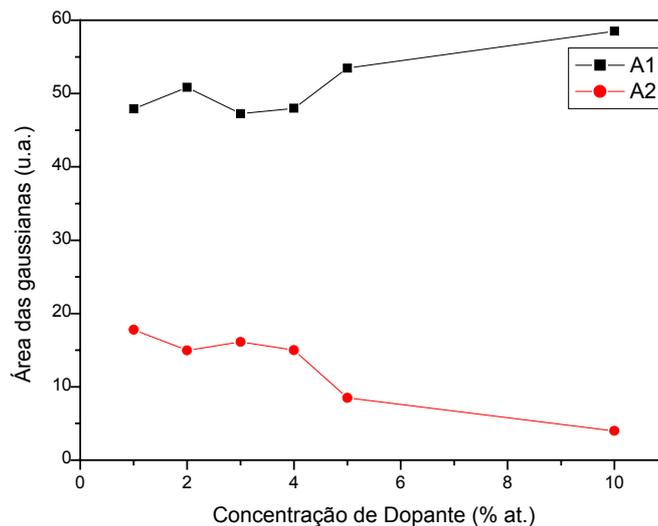


Figura 57 – Área sob as gaussianas centradas em 365 nm e 395 nm: A1 e A2, respectivamente, obtidas a partir da deconvolução dos espectros de emissão de filmes de Al₂O₃:Ce na condição de como-depositados.

Uma vez que o pó de CeCl₃.7H₂O apresenta espectro de emissão com aspecto assimétrico (Figura 58) e sua deconvolução apresenta duas gaussianas centradas em 345 e 365 nm, com predominância do último pico. Portanto, pode ser afirmado que os espectros de luminescência de filmes de alumina dopados com cério representam a emissão dos íons cério dispersos na matriz de óxido de

alumínio adicionalmente a emissão do cloreto de cério. Desta forma com o aumento da concentração de dopante existe um favorecimento nas emissões centradas em 365 nm e, portanto um deslocamento para menores comprimentos de onda. A permanência de moléculas de cloreto que não sofreram decomposição durante a deposição e permanecem no filme já foi discutida no item 6.3.1.2 (Microscopia eletrônica de varredura) onde foram apresentadas as morfologias de filmes como-depositados e tratados que apresentam pequenos pontos claros por toda a extensão da superfície da amostra Como foi apresentado na metodologia, a solução de cloreto de cério é preparada sem álcool isopropílico e a tendência portanto, é que a quantidade de álcool diminua nas soluções com maior concentração de dopante. A diminuição do álcool, que é mais volátil que a água, diminui a dinâmica da decomposição, favorecendo a permanência de moléculas de cloreto no filme formado.

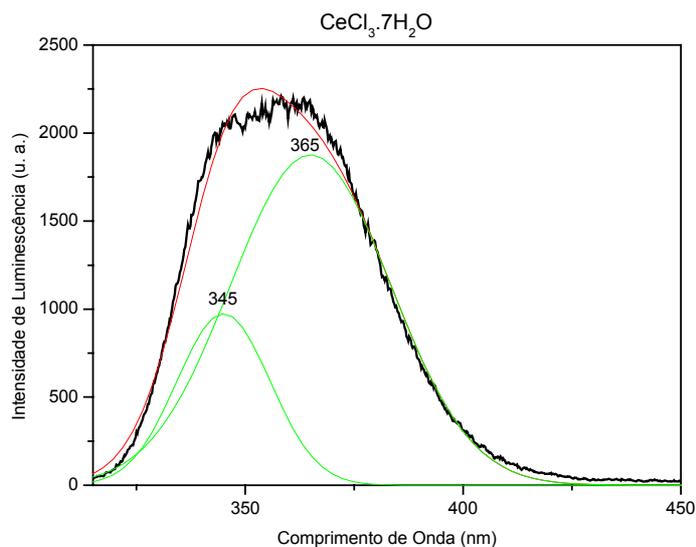


Figura 58 – Espectro de emissão do pó de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mostrando sua deconvolução em duas gaussianas centradas em 345 e 365 nm.

6.3.5.5.2. Efeito da temperatura de deposição

A fim de verificar a influência da temperatura de deposição sobre o deslocamento e intensidade dos espectros, foram depositados filmes de alumina dopados com 1, 5 e 10% at. de cério nas temperaturas de 350, 400, 450 e 500°C. De um modo geral, a intensidade de luminescência para amostras depositadas em

temperaturas maiores que 350°C foi menor que a observada em amostras depositadas a 300°C . Para as amostras depositadas nas temperaturas acima referidas, observa-se na Figura 59 (a), (b) e (c) que para amostras dopadas a 1, 5 e 10% at. de cério, respectivamente, existe um deslocamento dos espectros de luminescência para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de deposição. Quanto ao deslocamento dos espectros, observa-se que de um modo geral, estes deslocaram-se para maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura do substrato. Mais uma vez, esta observação aponta para a importância da luminescência da molécula de cério. Com o aumento da temperatura de deposição, a dinâmica das decomposições das moléculas de cloreto presentes na solução aumenta, diminuindo, portanto, a presença de cloretos no filme.

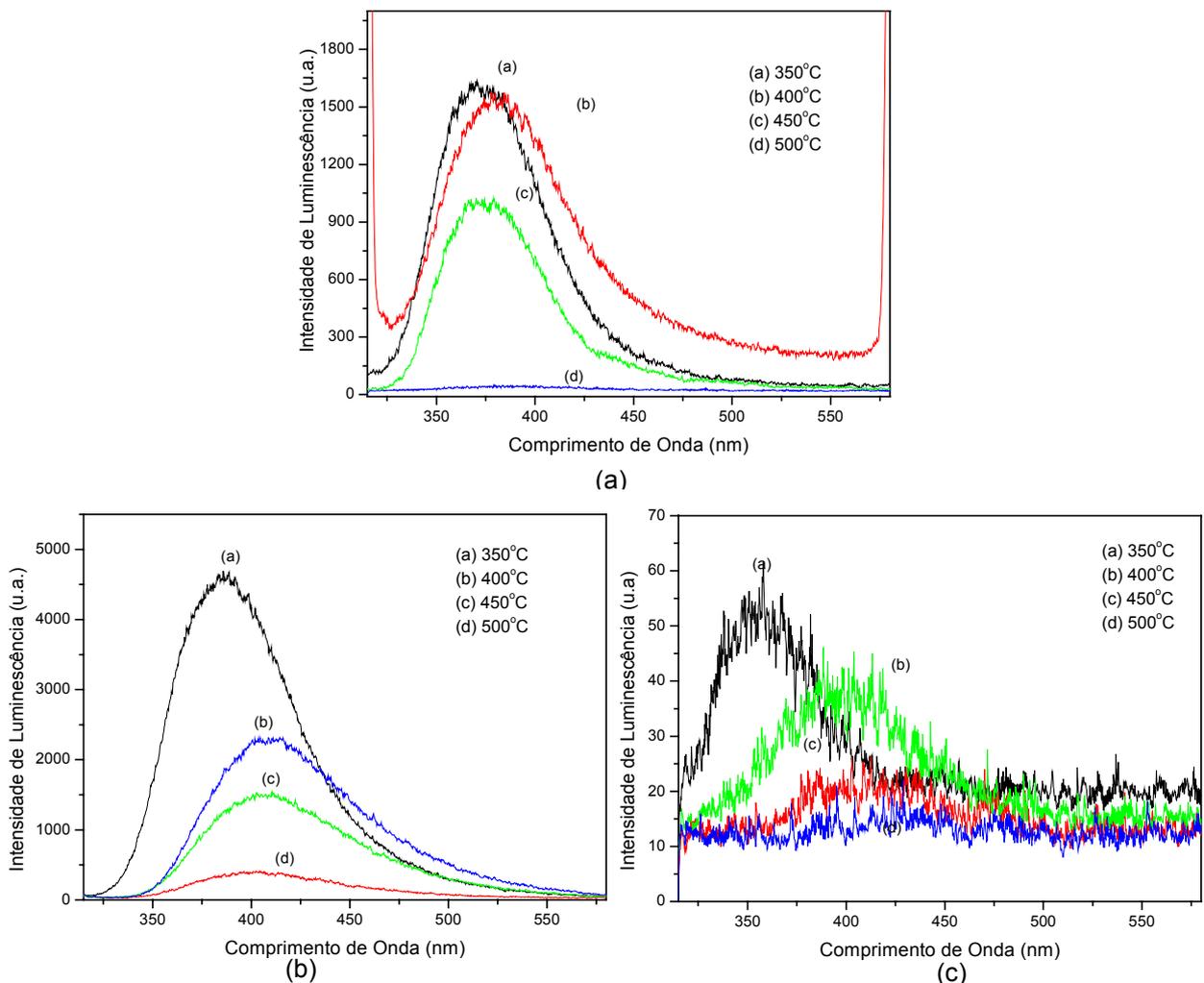


Figura 59 – Espectros de emissão de filmes de óxido de alumínio dopados com (a) 1%; (b) 5% e (c) 10% at. de cério depositados a 350 , 400 , 450 e 500°C .

Em amostras depositadas com temperatura de substrato maior ou igual a 350°C , observa-se que existe diminuição da intensidade da luminescência com o aumento da concentração de dopante como indica os gráficos da Figura 60 onde são apresentados os valores de luminescência integrada em função da concentração de dopante para cada temperatura de deposição avaliada. Observa-se que para as temperaturas avaliadas, as amostras dopadas com 5% at. de cério sempre apresentam intensidade máxima. O *quenching* observado para filmes com concentração maior que 5% at. pode ser atribuído a grande quantidade de íons Ce^{+3} dispersos na matriz que podem inicialmente podem gerar um *selfquenching*. Por outro lado, os íons Ce^{+3} isolados, isto é, que não estão ligados ao cloro ou a qualquer outro ânion, oxidam-se facilmente também contribuindo para a queda do sinal.

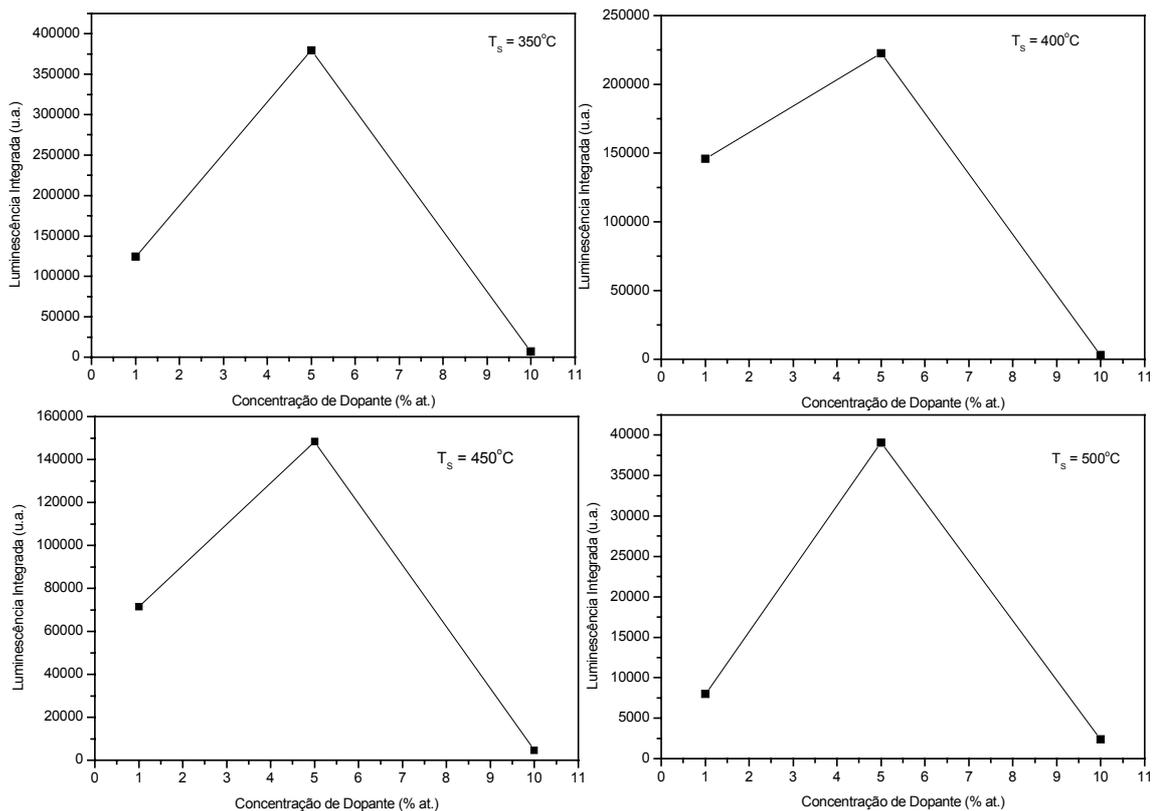


Figura 60 – Curvas da luminescência integrada em função da concentração de dopante para as temperaturas de deposição fixadas em 350 , 400 , 450 e 500°C .

6.3.5.5.3. Amostras envelhecidas

A influência do tempo decorrido entre a deposição e a medida da luminescência sobre a intensidade de luminescência e o comprimento de onda de emissão também foi avaliada.

Foram medidas amostras no mesmo dia da deposição e após 15, 30, 45 e 60 dias a data de deposição. Com relação aos espectros medidos no dia da deposição (amostras não-envelhecidas), os espectros medidos após 15 dias (amostras envelhecidas) apresentaram alteração em intensidade e no deslocamento dos espectros. Os espectros das amostras medidas após 30, 45 e 60 dias da data de deposição não apresentaram nenhuma modificação com relação aos espectros medidos após 15 dias indicando uma estabilização da intensidade de luminescência após este período.

As Figuras 61 (a) - (g) apresentam os espectros de emissão de amostras de óxido de alumínio dopadas com 1 a 5, 7 e 10% at. de cério não-envelhecidas (NENV) e envelhecidas por 15 dias (ENV). Observa-se que nas amostras medidas após 15 dias de deposição ocorreu um pequeno desvio das bandas de emissão para menores comprimentos de onda além da diminuição da intensidade dos picos. Uma vez que as amostras envelhecidas não foram submetidas a qualquer variação de temperatura e condições de atmosfera, pode ser admitido que a diminuição da intensidade esteja relacionada a uma perda espontânea dos centros luminescentes, sobretudo do cério ligado ao cloro proveniente da parte mais externa do filme. Este argumento pode ser reforçado pelo fato dos espectros de emissão não serem alterados em medidas realizadas após 30, 45 e 60 dias a data de deposição.

O deslocamento dos espectros das amostras envelhecidas para menores comprimentos de onda com relação às amostras não-envelhecidas também pode ser relacionado às contribuições das emissões $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$. A deconvolução dos espectros em duas gaussianas, centradas em 395 e 365 nm, indicou que as amostras envelhecidas possuem maior influência das emissões $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (ver Figura 61) da mesma forma que as amostras não-envelhecidas (ver Figura 57). Contudo, nas amostras envelhecidas, como mostra a Figura 62, com o aumento da concentração de dopante, observa-se que as áreas sob as gaussianas centradas em 365 nm tendem a diminuir com o aumento da concentração de dopante enquanto as áreas sob as gaussianas centradas em 395 nm tendem a aumentar. Ainda na Figura

62, observa-se que para amostras dopadas com concentrações maiores que 7% at. de cério existe uma tendência a aproximação dos valores das áreas sob as duas gaussianas indicando que nestas condições a influência das emissões é praticamente a mesma.

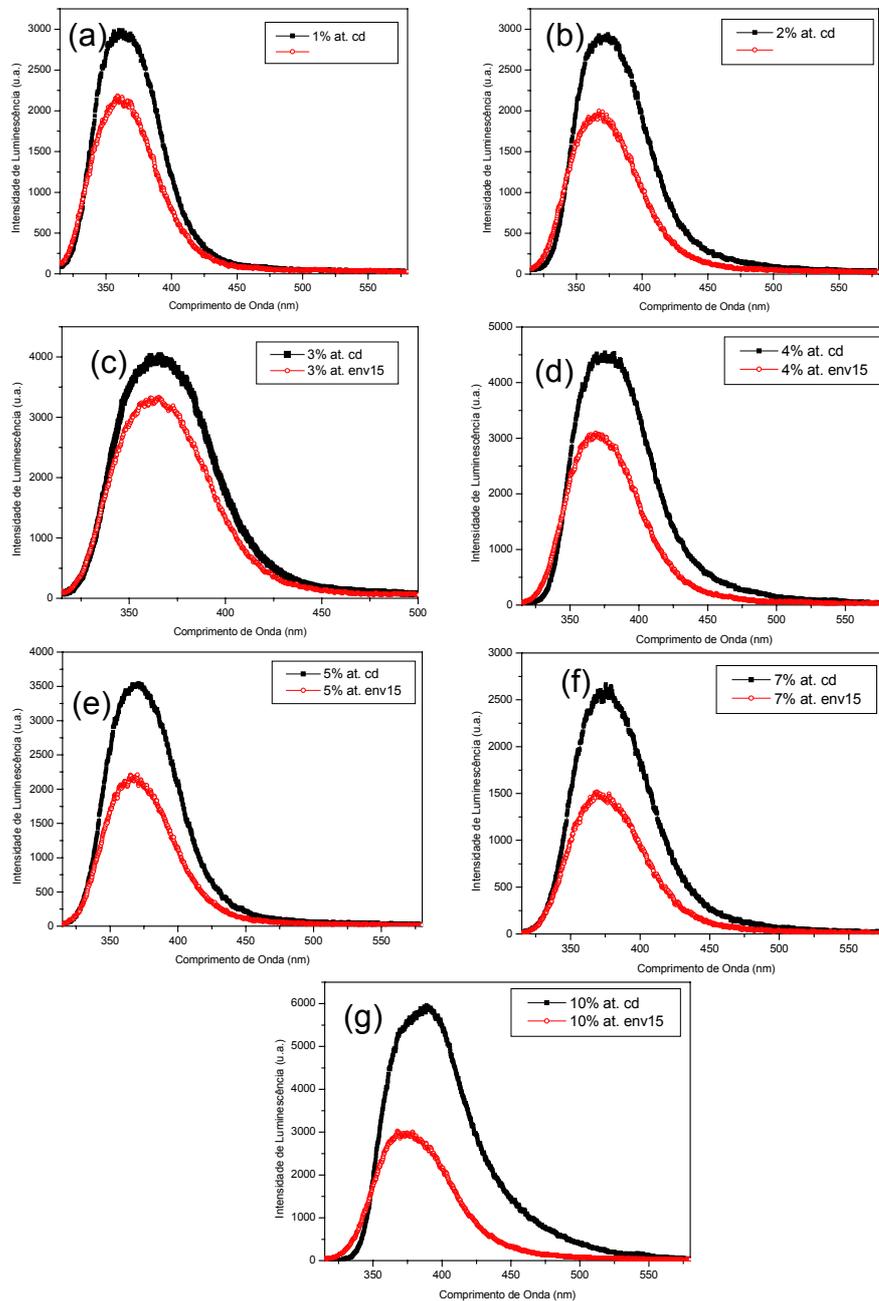


Figura 61 – Espectros de emissão luminescente de filmes finos de alumina dopados com (a) 1% ; (b) 2%; (c) 3%, (d) 4% , (e) 5%, (f) 7% e (g) 10% at de cério nas condições de não-envelhecidos (NENV) e envelhecidos (ENV 15).

O envelhecimento das amostras pode estar ocasionando a adsorção de moléculas presentes na atmosfera, como a $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Estas moléculas de água na superfície das amostras podem ficar ao redor dos íons Ce^{+3} e das moléculas de cloreto causando uma distorção na esfera de coordenação destas espécies e conseqüentemente levando a modificações do espectro de emissão (García-Hipólito *et al.*, 2004). O efeito nefelaxético pode, portanto estar contribuindo para o deslocamento destes espectros, uma vez que a presença de água, ou hidróxidos leva a uma diminuição da covalência entre as espécies resultando numa alteração da interação entre os elétrons. Portanto, as transições eletrônicas ocorrem entre níveis de energia cuja diferença é maior que a das amostras não-envelhecidas. Da mesma forma, ocorre com a emissão, se a energia para absorção é maior, a energia da emissão também será, o que explica o deslocamento dos espectros para menores comprimentos de onda.

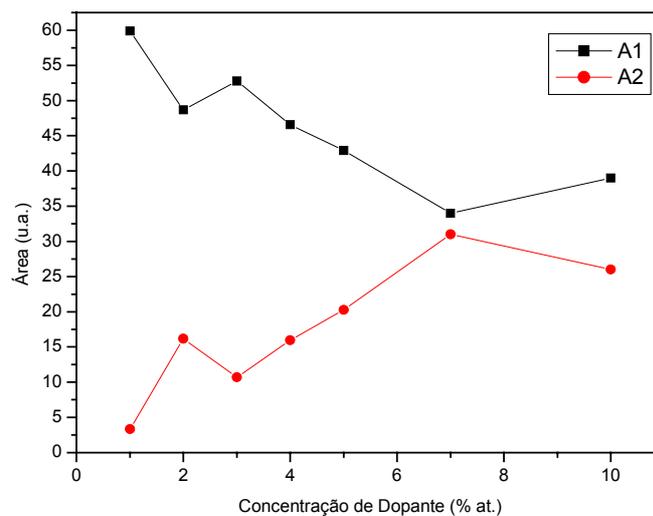


Figura 62 – Área sob os picos centrados em 365 (A1) e 395 nm (A2) para amostras envelhecidas por 15 dias em função da concentração de dopante.

6.3.5.5.4. Efeito de tratamentos térmicos

Tratamentos térmicos a 300°C durante oito horas foram realizados em amostras como-depositadas e envelhecidas. Para todas as amostras analisadas pode ser observado que o tratamento a 300°C diminui a intensidade de

luminescência e desvia as bandas de emissão para maiores comprimentos de onda. O desvio dos espectros para maiores comprimentos de onda foi tão significativo que a deconvolução por duas gaussianas fixando 365 e 395 nm como comprimentos de onda centrais não propiciou um bom ajuste principalmente nas amostras com maior concentração de cério que apresentaram os maiores desvios para maiores comprimentos de onda. A Figura 63 apresenta os desvios nos comprimentos de onda de emissão em amostras como-depositadas e envelhecidas tratadas a 300°C durante oito horas onde pode ser observado que os desvios para maiores comprimentos de onda aumentam com o aumento da concentração de dopante.

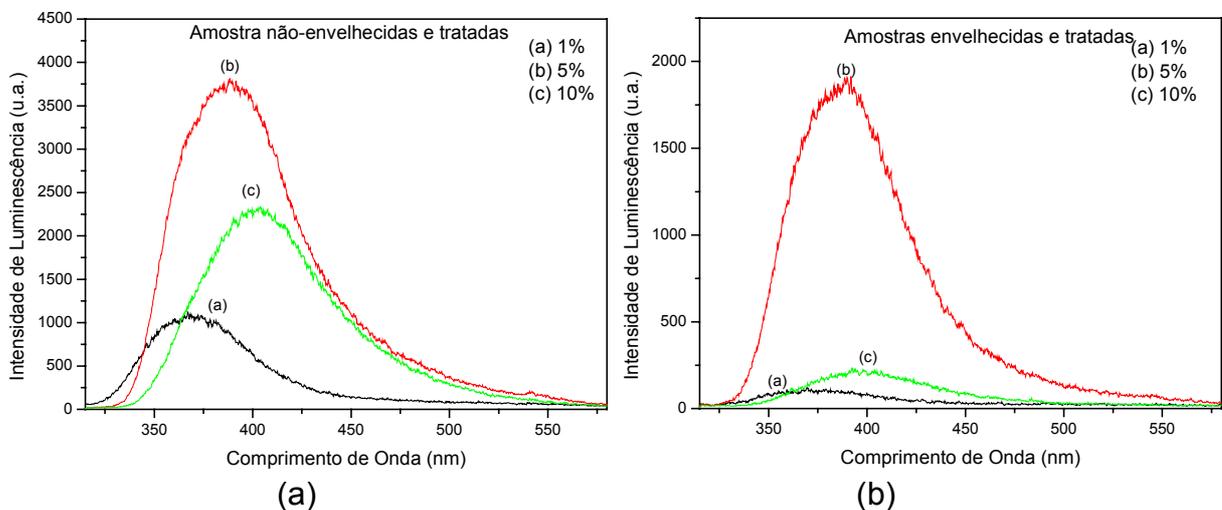


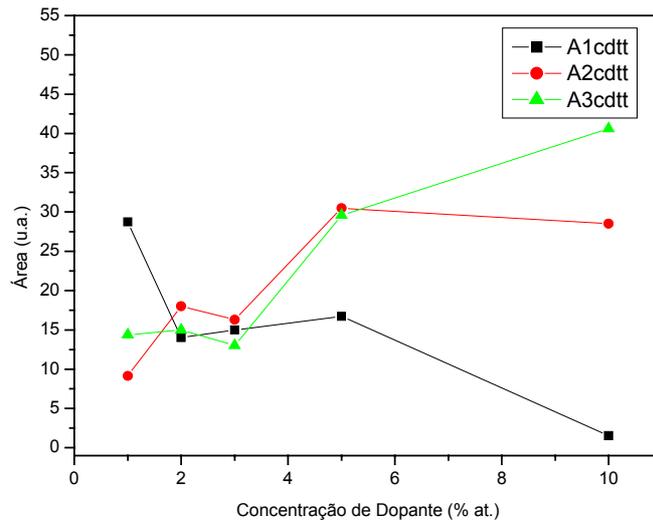
Figura 63 – Espectros de emissão de filmes de alumina dopados com cério em (a) 1, (b) 5, (c) 10 % at. nas condições de (a) como-depositadas e (b) envelhecidas, após tratamento térmico a 300°C durante oito horas.

Um ajuste com três gaussianas centradas em 365, 395 e 420 nm mostrou-se bastante adequado para os espectros das amostras como-depositadas e envelhecidas tratadas a 300°C. A Tabela VI apresenta os dados obtidos da deconvolução em três gaussianas dos espectros normalizados pelo pico das amostras como-depositadas e envelhecidas tratadas onde podem ser verificados os valores de área e largura de pico a meia-altura para três gaussianas centradas em 365, 395 e 420 nm. Observa-se que a áreas A1 tanto nas amostras não-envelhecidas tratadas como nas envelhecidas tratadas termicamente tendem a diminuir com o aumento da concentração de dopante. A área A2 apresenta uma

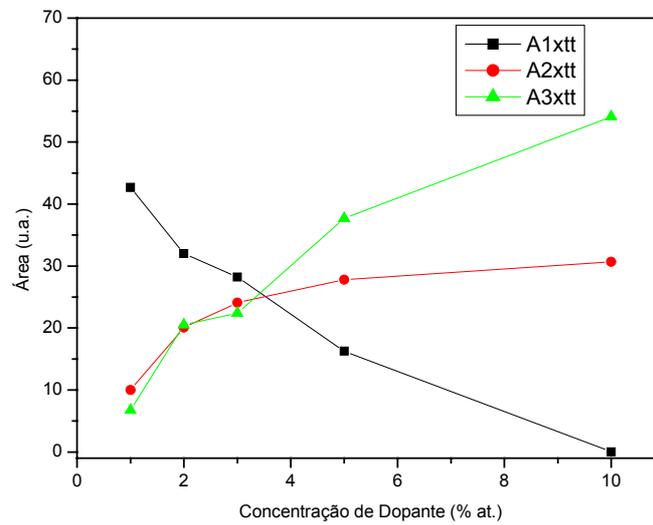
tendência a saturação, mais evidente nas amostras envelhecidas tratadas, enquanto que a área A3 tende a aumentar com o aumento da concentração de dopante tanto nas amostras não-envelhecidas tratadas como nas amostras envelhecidas tratadas. A largura de pico a meia-altura das gaussianas das fixadas em 365 nm apresenta valor de 75,5 para amostras dopadas a 10% at. de Ce não-envelhecidas enquanto que nas amostras envelhecidas dopadas a 10% at. de cério este valor é de 0,69. Este resultado indica que após o tratamento, a contribuição de A1 nas amostras não-envelhecidas dopadas com 10% at. de cério, ainda que pequena, é significativamente maior do que nas amostras envelhecidas. Na Figura 64 observa-se o comportamento das áreas obtidas da deconvolução em três gaussianas fixadas em 365, 395 e 420 nm para amostras não-envelhecidas (Figura 64 (a)) e envelhecidas (Figura 64 (b)) tratadas a 300°C. Observa-se pelo gráfico da Figura xxx que a área A3 tende a aumentar com o aumento da concentração de dopante. Esta observação, no entanto não deve ser atribuída a um aumento de espécies responsáveis pela emissão em 420 nm. O que ocorre de fato, é que a emissão do espectro é resultado das três contribuições A1, A2 e A3 e apenas A1 e A2 são diretamente ligadas a concentração de dopante e como estas áreas tendem a diminuir com o aumento da concentração de dopante, a área A3 torna-se mais evidente.

Tabela VI – Valores de área (A_n) obtidos da deconvolução em três gaussianas fixadas em (n =1) 365, (n = 2) 395 e (n = 3) 420 nm para amostras como-depositadas e envelhecidas tratadas a 300°C.

% Ce	Amostras como-depositadas			Amostras envelhecidas		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3
1	28,7	9,1	14,3	42,6	10	6,7
2	14	18	15	32	20,0	20,4
3	15	16,3	13	28,2	24,0	22,4
5	16,7	30,5	29,6	16,2	27,8	37,6
10	1,52	28,5	40,6	0,04	30,7	54,1



(a)



(b)

Figura 64 – Área das três gaussianas obtidas a partir da deconvolução dos espectros de filmes de alumina dopados com cério (a) como-depositados e (b) envelhecidos tratados termicamente a 300°C durante oito horas. (A1: $X_c = 365$ nm; A2: $X_c = 395$ nm e A3: $X_c = 420$ nm).

Na Figura 65 observa-se a relação entre as áreas das gaussianas obtidas das emissões $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (A1) e $5d \rightarrow 2F_{7/2}$ (A2) nas amostras não-envelhecidas e envelhecidas após o tratamento térmico. O comportamento das curvas é bastante similar e indica que o tratamento afetou as emissões nas amostras como-depositadas e envelhecidas da mesma forma, ou seja, tornando predominante as emissões em 395 nm.

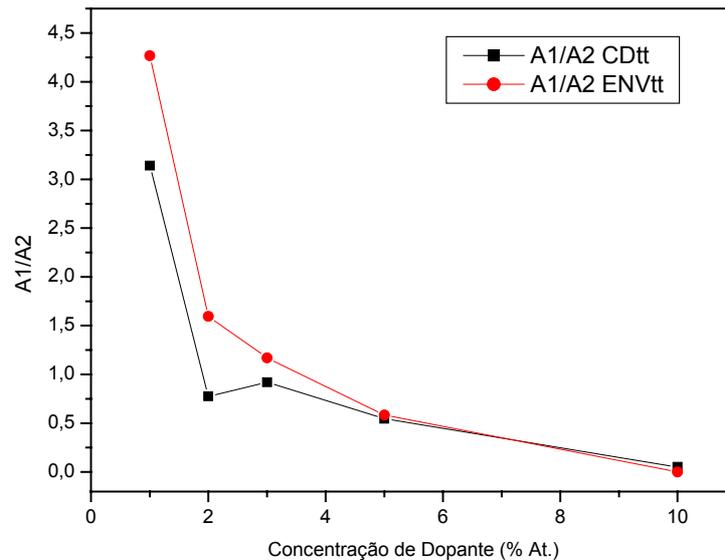


Figura 65– Razão A1/A2 obtida da deconvolução dos espectros de emissão das amostras como-depositadas (CD) e envelhecidas (ENV) após tratamento térmico.

6.3.6. Medida da espessura

Foram realizadas medidas nas amostras de óxido de alumínio dopado com 5% at. de cério depositadas a 300°C durante cinco minutos cuja caracterização morfológica foi apresentada no item 6.3.1.2. Em cada amostra foram realizadas três medidas e a média com seus respectivos desvios padrões foram calculados. Na Tabela VII são apresentados os valores medidos pelo perfilômetro bem como a média destes valores calculada para cada amostra. Observa-se uma variação considerável nos valores obtidos em amostras de uma mesma deposição, embora todas se mantenham na mesma ordem, isto é entre 3 e 5 μm , aproximadamente. Verifica-se que embora existam diferenças de valores entre as amostras de uma

mesma deposição, as três medidas tomadas em cada amostra apresentam valores bastante próximos indicando que os filmes apresentam uniformidade na espessura.

Os valores de espessura obtidos através desta análise concordam com os valores apresentados por Esparza *et al.* para filmes de óxido de ítrio-alumínio dopados com cério depositados por spray-pirólise em condições semelhantes a deste trabalho (precursor, tempo e temperatura de deposição) (Esparza *et al.*, 1998).

Tabela VII – Medida da espessura de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério depositados a 300°C utilizando a perfilometria.

<i>Amostra 1</i>	<i>Amostra 2</i>	<i>Amostra 3</i>	<i>Amostra 4</i>
28950 Å	38153 Å	50858 Å	34746 Å
25216 Å	33149 Å	50983 Å	33218 Å
25982 Å	35601 Å	52221 Å	36481 Å
$(26716 \pm 7\%) \text{ Å}$	$(35635 \pm 7\%) \text{ Å}$	$(51354 \pm 2\%) \text{ Å}$	$(34815 \pm 5\%) \text{ Å}$

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado nos resultados apresentados, uma interpretação do processo da emissão luminescente para os filmes de óxido de alumínio dopados com cério é proposta.

Pelos menos três centros de emissão diferentes são responsáveis pela emissão luminescente dos filmes de óxido de alumínio dopados com cério. Um dos centros de emissão é o cério ligado ao cloro, na forma de cloreto de cério. A presença do cloreto de cério, principalmente em amostras depositadas a 300°C na condição de como-depositadas, foi comprovada através da comparação entre os espectros de excitação e emissão destas amostras com os espectros de excitação e emissão do pó de cloreto de cério hidratado e dos espectros. Além disto, a análise composicional destas amostras demonstraram existir grande quantidade de cloro com relação aos íons cério. As análises por microscopia eletrônica mostraram ainda que esta temperatura de deposição embora propicie os sinais de luminescência mais intensos (com relação as amostras depositadas em maiores temperaturas, amostras tratadas e amostras envelhecidas) não decompõe as moléculas da solução precursora, baseada em cloreto de cério e cloreto de alumínio. O que foi indicado pela presença de pequenos pontos claros na superfície das amostras.

Por outro lado, a análise dos espectros de excitação demonstraram existir, além do cério, ligado ao cloro, pelo menos duas outras contribuições atribuídas a este íon relacionadas as gaussianas centradas em 300 e 320 nm, nos espectros de excitação. Estas duas gaussianas nas amostras como-depositadas apresentam pouca influência no espectro de excitação, contudo, nas amostras tratadas, tornam-se predominantes, de modo contrário as gaussianas centradas em 270 nm relacionadas ao cloreto de cério. O que indica sobretudo, a saída do cloreto com o tratamento térmico, confirmada experimentalmente pela análise composicional por fluorescência de raios-X e principal causa da diminuição da intensidade de luminescência.

Ainda relacionado a perda do cloro, observou-se uma modificação das curvas de absorção com o aumento da temperatura de deposição e tratamento térmico. Os picos relacionados ao Ce^{+3} desapareceram dando origem a uma larga da banda de absorção relacionada ao Ce^{+4} . Estas espécies, absorvendo numa faixa de emissão

bastante próxima a emissão do Ce^{+3} , provocam uma sobreposição espectral, que em última análise leva a transferência de energia, denominada transferência tipo Förster, e a diminuição da intensidade de luminescência.

A presença do Ce^{+4} também é indicada através da difração de raios-X. Normalmente, filmes de alumina dopados com cério tanto como-depositados quanto tratados a 300°C apresentam-se amorfos. No entanto, em amostras dopadas com 10% at. de cério após o tratamento térmico, observa-se nos difratogramas, a formação de uma fase bem definida identificada como cerianite ou CeO_2 .

Com as evidências apresentadas, a seguinte interpretação é proposta:

Amostras como-depositadas possuem três centros luminescentes identificados pelos espectros de excitação, sendo o do cério ligado ao cloro, na forma de cloreto de cério, o mais influenciado pela temperatura. Com o aumento da temperatura de deposição ou com tratamentos térmicos, ocorre a quebra da ligação e saída do cloro e o íon Ce^{+3} oxida-se passando para Ce^{+4} , causando diminuição da intensidade de luminescência. A luminescência só não deixa de ser verificada devido aos outros dois centros observados, um deles, possivelmente pode ser atribuído ao hidróxido de cério ($Ce(OH)_3$) que é menos sensível a temperatura e permanece na amostra após o aumento da temperatura conforme foi observado através dos espectros excitação. O outro possível centro seria, ao invés de molecular, um centro atômico de cério. Os íons cério (III) introduziriam níveis de absorção e emissão entre as bandas de valência e condução do óxido de alumínio. Estas duas espécies, $Ce(OH)_3$ e Ce^{+3} , seriam as principais responsáveis pela luminescência nas amostras tratadas e em amostras depositadas em temperaturas maiores que 350°C.

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, as seguintes conclusões são apresentadas:

- Filmes de óxido de alumínio dopados com cério depositados por spray-pirólise a 300°C apresentam luminescência na faixa da cor violeta-azul e nesta temperatura de deposição, observou-se a presença de moléculas de cloreto provenientes da solução precursora nas amostras, sendo estas as principais responsáveis pela emissão observada;
- O aumento da temperatura de deposição e/ou o tratamento térmico a 300°C provocam a saída do cloro e a conseqüente diminuição da intensidade de luminescência nas amostras. Com a saída do cloro, ocorre a oxidação do íon Ce^{+3} para Ce^{+4} e devido a transferência tipo Förster, parte da radiação do Ce^{+3} remanescente é absorvida pelo Ce^{+4} , deslocando o espectro para maiores comprimentos de onda.
- A luminescência verificada em amostras depositadas em temperaturas maiores que 350°C é possivelmente proveniente do hidróxido de cério e dos íons Ce^{+3} dispersos na rede hospedeira resultante em uma emissão associada às transições entre níveis do íon cério na matriz, ou seja, transições banda a banda, do mesmo modo como foi observado para filmes de óxido de alumínio dopados com térbio;
- Nas amostras de filmes de alumina dopados com cério como-depositadas não se verifica saturação da intensidade de luminescência com o aumento da concentração de dopante. Contudo nas amostras tratadas termicamente e depositadas em temperaturas maiores que 350°C observa-se *quenching* da intensidade de luminescência para concentrações maiores que 5% at. de cério;
- O envelhecimento das amostras resulta numa diminuição da intensidade de luminescência atribuída ao efeito nefelaxético. No

entanto, após 15 dias, ocorre estabilização do sinal de luminescência e deslocamento dos espectros para menores comprimentos de onda ;

- Amostras como-depositadas e tratadas não apresentaram estrutura cristalina;
- O aumento da concentração de cério na solução foi proporcional ao aumento observado nos filmes, no entanto a quantidade de cério incorporada nos filmes mostrou-se bastante inferior a quantidade adicionada à solução precursora;
- A quantidade relativa de cloro nas amostras tratadas e depositadas em temperaturas de substrato maiores que 350°C apresentou valores bem menores que os observados em amostras como-depositadas cuja temperatura de substrato foi de 300°C conforme se observa nas Tabelas III e IV.
- A caracterização morfológica indicou que as amostras de filmes de alumina intrínsecos e dopados com cério apresentam trincas e ainda rugosidade que são influenciadas pela temperatura de substrato, por tratamento térmico e ainda pela adição de dopante;
- A espessura dos filmes de alumina dopados com cério analisados nesta Tese apresentaram valores entre 3 e 5 μ m.

CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES

É sugerido para trabalhos que visem dar continuidade a este:

- A avaliação do efeito do tempo sobre as propriedades luminescentes de filmes de óxido de alumínio dopados com cério em temperaturas maiores que 350°C;
- A deposição de filmes de óxido de alumínio co-dopado com cério e térbio e a verificação das suas propriedades luminescentes com relação as diferentes concentrações de dopantes;
- Avaliação da eficiência através da eletroluminescência;
- Avaliação de propriedades que visem a aplicação efetiva destes filmes em displays, tais como a cromaticidade e a luminância;
- Utilização de técnicas espectroscópicas como o XPS e FTIR para determinação da presença dos diferentes estados de valência do cério.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abou-Helau, M. O. *et al.*, (1997) Rare earth ion doped semiconducting films by spray pyrolysis. *Journal of Non-Crystalline Solids* 218, 139-145.
- Aguilar - Frutis, M. *et al.*, (1998) Optical and electrical properties of aluminum oxide films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics Letters*, Vol 72, No 14, 1700-1702.
- Aono, K. *et al.*, (2001) Annealing effects on luminescence from Ce-implanted α - Al_2O_3 . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 175-177, 580-584.
- Arbilla, G. *et al.* (1996), *Ciência Hoje*, vol. 21, nº 122.
- Assefa, Z. *et al.*, (2004) Correlation of the oxidation state of cerium in sol-gel glasses as a function of thermal treatment via optical spectroscopy and XANES studies. *Spectrochimica Acta Part A* 60, p. 1873 – 1881.
- Belsky, A. N. *et al.*, (1999) Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. *Displays* 19, 185-196.
- Blasse, G. e Grabmaier, B. C., (1994) *Luminescent Materials*, Springer-Verlag.
- Blasse, G., (1979) “Materials Science of the Luminescence of Inorganic Solids”, *Luminescence of Inorganic Solids*, Ed. Baldassare Di Bartolo, Plenum Press, p. 482-485.
- Bozse, E. J. *et al.*, 2003 Improving the efficiency of a blue-emitting phosphor by an energy transfer from Gd^{+3} to Ce^{+3} . *Journal of Luminescence* 104, p. 47 –54.
- Calero, A. C. I., (2000) Influencia do oxigênio na fotoluminescência do Er^{+3} em a-Si:H. *Dissertação de Mestrado do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – UNICAMP – Campinas, SP – Jan/2000.*
- Callister Jr., W. D., (1994) *Materials Science and Engineering (An Introduction)*. Third Edition, John Wiley&Sons Press, p. 701.
- Dorenbos, P., (2000) The 5d levels positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence* 91, p. 155-176.
- Esparza, A. *et al.*, (1998) Structural and photoluminescence characteristics of yttrium-aluminum oxide films doped with Tb, Eu or Ce. *Thin Solid Films* 325, 14-18.

- Falcony, C. *et al.*, (1992) Luminescent Characteristics of Tb Doped Al₂O₃ Films Deposited by Spray Pyrolysis. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 1, January.
- Falcony, C. *et al.*, (1994) Blue photoluminescence from CeCl₃ doped Al₂O₃ films. *Journal of Electrochemical Society*, Vol 141, N^o 10, October.
- Fehlner, F. P. *et al.*, (1997) Thin films on glass for liquid crystal displays. *Journal of Non-Crystalline Solids* 218 p. 360-367.
- Fu, Z. *et al.*, (2002) Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 402, 302-306.
- García-Hipólito, M. *et al.*, (2004) Growth and cathodoluminescent characteristics of blue emitting cerium-doped zinc aluminate layers synthesized by spray pyrolysis technique. *Physica of State Solid (a)* 201, No 7, p. 1510 – 1517.
- García, M. A. *et al.*, (2001) Influence of annealing on optical properties of cerium doped soda-lime-silicate glasses *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 323-324, 367-371.
- Gonçalves *et al.*, (2002) Filmes finos fotoluminescentes de alumina dopada com térbio. Trabalho apresentado no 47^o Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, João Pessoa (PB), 14-18 de Junho de 2003.
- Haanappel, V. A. C. *et al.*, (1994) The effect of thermal annealing on the properties of alumina films prepared by metal organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 64, p. 183-193.
- Haanappel, V. A. C. *et al.*, (1995a) The effect of thermal annealing on the adherence of Al₂O₃ Films Deposited by low-pressure, metal-organic, chemical-vapor deposition on AISI 304 *Oxidation of Metals*, Vol. 43, Nos 4/5, 459-478.
- Haanappel, V. A. C. *et al.*, (1995b) The effect of thermal annealing on the properties of alumina films prepared by metalorganic chemical vapour deposition at atmospheric pressure. *Thin Solid Films*, 256, 8 – 12.
- Haanappel, V. A. C. *et al.*, (1995c) The mechanical properties of thin alumina films deposited by metal-organic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, 254, 153 – 163.

- Haines, P. J., (1995) Thermal Methods of Analysis. Black Academic & Professional.
- Halvarsson, M. *et al.*, (1995) Determination of the thermal expansion of κ -Al₂O₃ by high temperature XRD. *Surface and Coatings Technology*, 76-77, 358-362.
- Hao, J. *et al.*, (2001) Blue, green and red cathodoluminescence of Y₂O₃ phosphor films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence* 93, 313-319.
- Happek, U. *et al.*, (2000) Electron transfer process in rare earth doped insulators. *Journal of Alloys and Compounds* 303-304, 198-206.
- Hench, L. L. , West, J. K., (1990) Principles of Electronic Ceramics. John Wiley&Sons Press, p. 358.
- Hintzen, H. T. e Li, Y. Q.. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1-3, (2004).
- Ishizaka, T. *et al.*, (2001a) Optical properties of rare earth ion (Nd³⁺, Er³⁺ and Tb³⁺). *Optical Materials* 15, 293-299.
- Ishizaka, T. *et al.*, (2001b) Preparation conditions and optical properties of rare earth ion (Er³⁺ and Eu³⁺)-doped alumina films by the aqueous sol-gel method. *Journal of Applied Physics* 90 (1), 243-247.
- Ishizaka, T. *et al.*, (2001c) Optical properties of rare earth ion (Gd³⁺, Ho³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ and Tm³⁺)-doped alumina films prepared by the sol-gel method. *Journal of Luminescence* 92, 57-63.
- Ishizaka, T. *et al.*, (2002) Luminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ -doped alumina films prepared by sol-gel method under various conditions and sensitized luminescence. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63, 613 – 617.
- Kao, F. S. *et al.*, (2002) A study on the luminescent properties of new green-emitting terbium-activated CaIn₂O₄:xTb phosphors. *Journal of Luminescence* 96, 261-267.
- Kim, T. W. *et al.*, (1993) Structural and Electrical properties of Al₂O₃ thin films on p-Si grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science* 65/66, 854-857.
- Kotula, P. G. *et al.*, (1994) Use of thin-film substrates to study enhanced solid-

- state phase transformation. *Journal of the American Society*, 77 (12) 3287-91.
- Kudrawiec, R. *et al.*, (2002) Photoluminescence investigation of porous anodic alumina with spin-on europium-containing titania sol-gel films. *Journal of Alloy and Compounds* 341, 211-213.
 - Kuo, D. *et al.*, (2001) Growth and properties of alumina films obtained by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 398-399, 35-40.
 - Kurokawa, Y. *et al.*, (1998a) Photo-properties of rare earth ion (Er^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+}) -doped alumina films prepared by the sol-gel method. *Chemical Physics Letters* 287, 737-741.
 - Kurokawa, Y. *et al.*, (1998b) Transparent alumina films derived from two sources of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and aluminum iso-propoxide by sol-gel method. *Journal of Materials Science* 17 (4), 275-278.
 - Lee, J. *et al.*, (1993) Dip coating of alumina films by the sol-gel method. *Journal of Materials Research* 8 (12), 3151- 3157.
 - Ohring, M. (1991) *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, Inc.
 - Ortiz, A. *et al.*, (1999) Violet-blue photoluminescence in aluminum oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Luminescence* 81, 45-51.
 - Ortiz, A. *et al.*, (2000) Characterization of amorphous aluminum oxide films prepared by the pyrosol process. *Thin Solid Films* 368, 74-79.
 - Oskam, K. D. *et al.*, (2002) Luminescence of $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]:\text{Ce}^{+3}$. *Journal of Luminescence* 99, 101-105.
 - Özer, N. *et al.*, (1999) Optical properties of sol-gel deposited Al_2O_3 films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59, 355-366.
 - Pieterse, L. *et al.*, (2001) $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides: experiment and theory. *Journal of Luminescence* 94-95, 79-83.
 - Pivin, J. C. *et al.*, (2002) Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol-gel derived films. *Journal of Alloy and Compounds* 341, 272-274.
 - Rivas-Silva, J. F. *et al.*, (2000) Theoretical explanation of the quenching of luminescence in cerium-doped ytterbium oxyorthosilicate. *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 79, 198-203.

- Russell, John B. (1982) Química Geral. Ed. Mc Graw – Hill
- Tannas Jr., Lawrence E. (1994) Evolution of flat-Panel displays. Proceedings of the IEEE, Vol. 82, N° 4 – Abril.
- Terrones, L. A. H. *et al.*, (1998) Effects of cerium doping in Al₂O₃ thin films. Acta Microscópica 7 (A), 469-472.
- Törnqvist, R. (1992) Thin-film eletroluminescence: high performance without complexity. Displays Vol.13 No 2 p. 81-88.
- Troy, Charles T., (1994) Breakthrough reported in blue flat-panel displays. Photonics Spectra, December, p. 27.
- van Vlack (1973) Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Ed. Edgard Blucher Ltda. (USP) p.39.
- Viana, C. C. B. e Paes Jr., H. R., (2005) “Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério”. Cerâmica, Vol. 51, 317, p.24 – 29.
- Viana, C. C. B. *et al.*, (2002) Efeito da concentração de dopante e de tratamentos térmicos na luminescência de filmes de alumina dopados com cério. Anais do 46^o CBC – São Paulo (SP) , 26-29 de maio de 2002.
- Viana, C. C. B., (2001) Caracterização estrutural e ótica de filmes finos de alumina dopados com cério depositados por spray-pirólise. Dissertação de Mestrado do LAMAV/CCT/UENF. Campos, RJ - Ago/2001.
- Wang, L. S. *et al.*, (2005) Formation mechanisms and morphology dependent luminescence properties of Y₂O₃:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis process. Materials Letters 59, p. 1130 – 1133.
- Wefers e Misra (1987) Oxides and Hydroxides of Aluminum. Alcoa Technical Paper No 19.