

**FILMES DE ALUMINA CO-DOPADOS COM ATIVADORES DE  
LUMINESCÊNCIA DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA  
GERAÇÃO DE LUZ BRANCA**

**DANIELE FONTES HENRIQUE SISTONS**

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

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**AGOSTO – 2018**

**FILMES DE ALUMINA CO-DOPADOS COM ATIVADORES DE  
LUMINESCÊNCIA DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA  
GERAÇÃO DE LUZ BRANCA**

**DANIELE FONTES HENRIQUE SISTONS**

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

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO – 2018

# FILMES DE ALUMINA CO-DOPADOS COM ATIVADORES DE LUMINESCÊNCIA DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA

DANIELE FONTES HENRIQUE SISTONS

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

Aprovada em 21 de Agosto de 2018.

Comissão examinadora:

---

Prof. Oséas Pereira Rocha  
(D.Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) – IFF

---

Prof. Juraci Aparecido Sampaio  
(D.Sc., Física ) – UENF

---

Prof<sup>a</sup>. Marcia Giardinieri de Azevedo  
(D.Sc., Engenharia Química.) – UENF

---

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

Orientador

Dedico esta tese ao meu esposo Renan e  
aos meus pais Cheila e Darivaldo.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus que durante esse período de estudos pude desfrutar do Seu infinito amor, misericórdia, graça e cuidado. Orei, Tu ouviste e me atendeste. Obrigada! Porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.

Ao meu marido, Renan, que foi fundamental para que eu conseguisse concluir o doutorado, pois tornou essa jornada menos pesada com companheirismo, paciência, bom humor e amor.

Aos meus pais, Darivaldo e Cheila, que desde criança sempre me incentivaram a estudar e me deram todo apoio que precisava. Vocês são meus grandes exemplos!

À minha irmã e ao meu cunhado, Darichele e Marcelo, pelo apoio e colaboração quando eu precisei. Agradeço também as minhas pequenas e lindas sobrinhas, Alana e Alessa, que com tanta fofura, alegria, pureza, brincadeiras, beijos e abraços ajudaram a renovar minhas forças.

Agradeço ao meu professor e orientador, Herval Ramos Paes Jr., pela oportunidade de trabalharmos juntos, pela confiança e ajuda.

Aos colegas e amigos companheiros do laboratório de filmes, Sandro Sanchez, Claudia Seufitelli, Carla Manhanini, Elisângela Pimentel, Evanildo Leite e Slavson Mota. Foi muito bom compartilhar deste tempo com vocês!

Aos meus amigos, familiares e, com carinho, a família Sistons por todo apoio e incentivo.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, localizado no Instituto Federal do Espírito Santo – IFES – Campus Vitória, pelo suporte na realização das análises de difratometria de raios X. Em especial, a Yandiará Larissa Neves de Barros pela disponibilidade e esforço em fazer as análises e a Marcos e Mariana por ajudarem nessa logística Campos-Vitória / Vitória-Campos com as minhas amostras.

Ao LCQUI/CCT/UENF por disponibilizar o espectrofotômetro. Em especial, ao técnico Marcelo Mathias por ter realizado as análises de transmitância.

Ao LFBM/CBB/UENF por disponibilizar o espectrofluorímetro.

Ao CNPq, UENF e IFF pela contribuição financeira e oportunidade de realizar este trabalho.

Muito obrigada!

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

## **FILMES DE ALUMINA CO-DOPADOS COM ATIVADORES DE LUMINESCÊNCIA DEPOSITADOS POR SPRAY-PIRÓLISE PARA GERAÇÃO DE LUZ BRANCA**

**Daniele Fontes Henrique Sistons**

21 de Agosto, 2018

**Orientador: Prof. D.Sc. Herval Ramos Paes Jr.**

Nesta tese foram produzidos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 0 - 8% at.,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  sobre substrato de vidro nas temperaturas de deposição de 300, 350 e 400 °C utilizando o sistema spray-pirólise automatizado com objetivo de emitir luz branca. As micrografias confocal dos filmes obtidos mostraram boa homogeneidade, aderência ao substrato e ausência de trincas, exceto o filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  8% at. depositado a 300 °C e os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ . Todos os filmes analisados por difração de raios X apresentaram estrutura amorfa. Primeiramente, foi realizada uma análise dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ , que tem característica de emitir no azul, e verificou-se o quenching da luminescência a partir da concentração de 2% at. Considerando este resultado utilizou-se para os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados 2% at. de Tm, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn. Sob excitação no comprimento de onda de 285 nm estes filmes apresentaram emissão de luz branca, porém um pouco azulada. As coordenadas de cromaticidade do filme depositado a 300 °C, temperatura que apresentou melhor desempenho fotoluminescente, foi de  $x=0,244$  e  $y=0,289$ . O filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn depositado na temperatura de 300 °C sob excitação em 300 nm também emitiu luz branca azulada, porém com  $x=0,261$  e  $y=0,203$ . Baseado nos resultados obtidos, conclui-se que o sistema spray-pirólise automatizado mostrou-se eficiente em produzir filmes fotoluminescentes e, de um modo geral, os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  apresentaram resultados melhores que os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  tanto no aspecto morfológico quanto no ótico.

Abstract of Thesis presented to CCT-UENF as a partial requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.) in Engineering and Materials Science degree

## **ALUMINA FILMS CO-DOPED WITH LIGHTING ACTIVATORS DEPOSITED BY SPRAY PYROLYSIS FOR GENERATION OF WHITE LIGHT**

**Daniele Fontes Henrique Sistons**

August, 21<sup>st</sup>, 2018

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

In this thesis, were produced  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  films at the concentrations of 0 - 8 at.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  on glass substrate at the deposition temperatures of 300, 350 and 400 °C using the automated spray pyrolysis system with the objective of emitting white light. The confocal micrographs of the films obtained showed good homogeneity, adhesion to the substrate and absence of cracks, except for  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  8 at.% deposited at 300 °C and the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  films. All films analyzed by X-ray diffraction presented an amorphous structure. Firstly, an analysis of the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  films was performed, which has the emission characteristic in blue, and the quenching of the luminescence was verified from the concentration of 2 at.%. Considering this result, were used  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films co-doped with 2 at.% of Tm, 1 at.% of Tb and 1 at.% of Mn. Under excitation at the wavelength of 285 nm these films showed white light emission, but a little bluish. The chromaticity coordinates of the deposited film at 300 °C, temperature which had the best photoluminescent performance, was  $x = 0.244$  and  $y = 0.289$ . The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film co-doped with 5 at.% of Ce, 1 at.% of Tb and 1 at.% of Mn deposited at the temperature of 300 °C under excitation at 300 nm also emitted bluish white light, however with  $x = 0.261$  and  $y = 0.203$ . Based on the obtained results, it is concluded that the automated spray pyrolysis system was efficient in producing photoluminescent films and, in general, the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  films presented better results than the  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  films in both morphological and optical aspects.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL .....	I
ÍNDICE DE FIGURAS .....	III
ÍNDICE DE TABELAS .....	IX
ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA .....	X
1- INTRODUÇÃO .....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1- Ativadores de luminescência.....	3
2.1.1- Elementos terras raras .....	3
2.2- Alumina .....	7
2.3- Luminescência .....	11
2.4 - Níveis de energia das terras raras .....	13
2.5- Processos de transferência de energia .....	17
2.6- Geração de luz branca em dispositivo de estado sólido .....	18
2.6.1- Eficiência luminosa.....	24
2.6.2- Temperatura de cor .....	24
2.6.3- Diagrama de cromaticidade .....	25
2.6.4- Índice de reprodução de cor.....	26
2.7- Técnicas de deposição de filmes .....	27
2.7.1- Sol-gel.....	27
2.7.2- Pulverização Catódica.....	30
2.7.3- Spray-Pirólise.....	33
2.8 - Filmes de alumina .....	37
2.8.1- Propriedades estrutural e morfológica.....	37
2.8.2- Propriedades óticas .....	45
2.8.3- Propriedade composicional .....	51
3- MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
3.1- Metodologia.....	56
3.1.1- Corte e limpeza dos substratos.....	57
3.1.2- Preparação da solução precursora .....	57
3.1.3- Deposição dos filmes .....	58
3.2- Caracterização dos filmes depositados.....	62
3.2.1- Caracterização Morfológica.....	62
3.2.1.1 - Espessura dos filmes .....	62
3.2.2- Caracterização estrutural .....	63
3.2.3- Caracterização ótica.....	64

3.2.3.1- Medida da Transmittância Ótica.....	64
3.2.3.2- Cálculo do Coeficiente de Absorção e Gap Ótico .....	64
3.2.3.3- Medida da Fotoluminescência.....	65
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
4.1- Caracterizações dos filmes de alumina dopados com Túlio.....	67
4.1.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm.....	67
4.1.2- Propriedades Estruturais dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm.....	73
4.1.3- Propriedades Óticas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm.....	75
4.1.3.1- Fotoluminescência .....	75
4.1.3.2- Transmittância Ótica .....	80
4.1.3.3 - Gap Ótico .....	83
4.2- Caracterizações dos filmes de alumina co-dopados com Tm, Tb e Mn .....	87
4.2.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm:Tb:Mn .....	87
4.2.2- Propriedades Estruturais dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm:Tb:Mn.....	89
4.2.3- Propriedades Óticas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm:Tb:Mn.....	90
4.2.3.1- Fotoluminescência .....	90
4.2.3.2- Transmittância Ótica .....	94
4.2.3.3 - Gap Ótico .....	95
4.3- Caracterizações dos filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn.....	96
4.3.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ce:Tb:Mn .....	96
4.3.2 - Propriedades Estruturais dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ce:Tb:Mn .....	99
4.3.3- Propriedades Óticas dos Filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ce:Tb:Mn .....	100
4.3.3.1- Fotoluminescência .....	100
4.3.3.2 - Transmittância ótica .....	104
4.3.3.3 - Gap ótico.....	104
5- CONCLUSÃO .....	106
5.1- Conclusões .....	106
5.2 – Trabalho Publicado .....	108
5.3 – Sugestões para trabalhos futuros.....	108
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Algumas aplicações dos elementos terras raras (Revista em Discussão!, 2013). .....	4
Figura 2.2 - Localização dos elementos terras na tabela periódica. ....	5
Figura 2.3 - Diagrama representativo da sequência de transformação de fases dos hidróxidos e oxidróxidos de alumínio à $\alpha$ -alumina em função da temperatura (Wefers e Misra, 1987 – adaptado). ....	9
Figura 2.4 - Estrutura de célula hexagonal da $\alpha$ -alumina (Ferreira, 2001). ....	10
Figura 2.5 - (a) Mecanismo da absorção de fótons em que um elétron é excitado através do espaço entre as bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é $\Delta E$ , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre bandas, $E_e$ . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas (Callister, 2012. Adaptado). ....	12
Figura 2.6 - Espectro eletromagnético (OSRAM, 2015 - adaptado). ....	13
Figura 2.7- Níveis de energia íons lantanídeos trivalentes (Carnall et al.,1988). ....	15
Figura 2.8 - Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada (Reisfield e Jorgensen, 1987 - adaptado). ....	17
Figura 2.9 - Três métodos de geração de luz branca a partir de LEDs: (a) LED's- RGB, (b) LED UV + fósforos RGB e (c) LED azul + fósforo amarelo (Steigerwald, et al., 2002 - adaptado). ....	20
Figura 2.10 - Estrutura esquemática de pc-WLEDs (Ye et al., 2010 - adaptado). ....	21
Figura 2.11- Os níveis de energia para as transferências de energia a partir de $Ce^{3+}$ para $Eu^{3+}$ e de $Ce^{3+}$ para $Tb^{3+}$ (González et al., 2013 - adaptado). ....	23
Figura 2.12 - Temperatura de cor de algumas lâmpadas (Prado <i>et al.</i> , 2009). ....	25
Figura 2.13 - Diagrama de cromaticidade – CIE 1931 (Pinto, 2013). ....	26
Figura 2.14 - Esquema de deposição sol-gel dip coating (Page, 2009 – adaptado). ....	28
Figura 2.15 - Esquema de deposição sol-gel spin coating (Nassar e Ciuffi, 2003 - adaptado). ....	29

Figura 2.16 - Espectro de emissão do filme fino de $Ce_{1-x}Eu_xO_2$ ( $x= 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$ e $0,1$ ) depositados sobre substrato de sílica fundida, excitado a 338nm (Fu et al.,2014 - adaptado). .....	30
Figura 2.17 - Sistema de deposição da pulverização catódica (KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, acesso 2015 - adaptado). .....	31
Figura 2.18 - Espectros de emissão fotoluminescente do $HfO_2$ dopado com Ce sob diferentes condições de tratamento térmico (Chen et al., 2014 – adaptado). .....	32
Figura 2.19 - Espectro fotoluminescente de $HfO_2$ dopado com Ce em diferentes concentrações (Chen et al., 2014 – adaptado). .....	33
Figura 2.20 - Esquema do método de deposição spray-pirólise (Rabelo, 2009 – adaptado). .....	34
Figura 2.21 - Quatro processos que podem ocorrer com a gotícula à medida que são transportadas a partir do bico atomizador até o substrato quando a temperatura (à esquerda) ou o tamanho de gotícula inicial (à direita) são variados (Viguié e Spitz, 1975 e Siefert, 1984 – adaptado). .....	36
Figura 2.22 - Difratoograma de raios X do filme de $Al_2O_3$ dopado com Ce, Eu, Tb depositado por spray-pirólise ultrassônico (González et al., 2013 - adaptado). .....	38
Figura 2.23 - Micrografia obtida por MEV da morfologia de superfície do filme de $Al_2O_3$ dopado com 1% at. de $EuCl_3$ depositado a $600^\circ C$ pelo método spray-pirólise ultrassônico (Huerta et al., 2012 - adaptado). .....	39
Figura 2.24 - Micrografia ótica, utilizando campo claro, da morfologia da superfície de um filme de alumina intrínseco depositado a $300^\circ C$ . Aumento de 200X. (Viana, 2005). .....	39
Figura 2.25 - Micrografias óticas da morfologia da superfície de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério e depositados a (a) $350^\circ C$ ; (b) $400^\circ C$ e (c) $500^\circ C$ . Aumento de 200X. (Viana, 2005). .....	40
Figura 2.26 - Difratoograma de raios X dos filmes $Al_2O_3$ depositados por sputtering após tratamento térmico a $350, 550$ e $750^\circ C$ (Prasanna et al., 2012 - adaptado). .	41
Figura 2.27 - Difratoogramas de raios X dos filmes de alumina depositados por EFE em função do tratamento térmico após deposição. Os picos marcados como * são devidos à fase $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Nayar et al., 2014 – adaptado). .....	42
Figura 2.28 - Difratoogramas de raios X dos filmes de óxido de alumínio co-dopados com Ce, Tb e Mn depositados por spray-pirólise em (a) $300^\circ C$ e (b) $400^\circ C$ (Henrique, 2014). .....	43
Figura 2.29 - Micrografias obtidas por microscopia confocal de filmes de $Al_2O_3$ co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn, depositados por spray-pirólise em (a) $300^\circ C$ , (b) $350^\circ C$ , (c) $400^\circ C$ e (d) $450^\circ C$ . Aumento de 430X (Henrique, 2014). .....	44

Figura 2.30 - Espectros de transmitância ótica dos filmes de alumina (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado). .....	45
Figura 2.31 - Espectro de emissão dos filmes de $Al_2O_3$ dopados com Ce, Eu e Tb depositados por spray-pirólise ultrassônico (González et al., 2013 - adaptado). .....	46
Figura 2.32 - Coordenadas da cromaticidade da emissão de luz do filme $Al_2O_3$ dopado com Ce, Eu e Tb depositado por spray-pirólise ultrassônico excitado a 280 nm (González et al., 2013). .....	47
Figura 2.33 - Espectro de emissão do filme $Al_2O_3$ intrínseco e dopado com 1 e 4% at. de $EuCl_3$ , depositados por spray-pirólise ultrassônico, com excitação de 250 nm (Huerta et al., 2012 - adaptado). .....	47
Figura 2.34 - Espectros de emissão do filme de $Al_2O_3$ co-dopado com Ce, Tb e Mn (linha contínua) e filme de $Al_2O_3$ dopado com Ce (linha tracejada) filmes excitados em 312 nm. Note-se que o espectro de emissão filme de $Al_2O_3$ co-dopado com Ce, Tb e Mn é multiplicado por 5 (Martínez-Martínez et al., 2010 - adaptado). .....	48
Figura 2.35 - Curva da variação da absorção (a) e transmitância ótica (b) em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C (Henrique, 2014). .....	49
Figura 2.36 - Espectros de emissão de filmes de $Al_2O_3$ co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn depositados por spray-pirólise em 300, 350, 400 e 450°C (Henrique, 2014). .....	50
Figura 2.37 - Amostra do filme de alumina co-dopado 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz branca (Henrique, 2014). .....	51
Figura 2.38 - (a) Espectros de emissão dos filmes de $Al_2O_3$ sob excitação de 290 nm (b) na região de 460-620 nm. O detalhe mostra intensidades integradas da emissão ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$ em função da relação do teor $Dy^{3+}/Ce^{3+}$ (Martínez-Martínez et al., 2011 - adaptado). .....	54
Figura 2.39 - Eficiência de transferência de energia do $Ce^{3+}$ para $Dy^{3+}$ em função da relação da taxa $Dy^{3+} / Ce^{3+}$ . A linha pontilhada é desenhada para orientar os olhos (Martínez-Martínez et al., 2011 - adaptado). .....	55
Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de alumina intrínsecos, dopados e co-dopados com ativadores de luminescência depositados por spray-pirólise. ....	56
Figura 3.2 - Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa (Rocha, 2017).	59
Figura 3.3 - Fotografia da parte eletromecânica do sistema SPA: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora	

de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador (Rocha, 2017). .....	60
Figura 3.4 - Microscopia confocal da secção transversal do filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm 8% at. com Ts= 300 °C e com aumento de 430x. ....	63
Figura 3.5- Modelo de Bragg (Cullity, 1978 - adaptado).....	63
Figura 3.6 - Configuração do espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu. ....	65
Figura 4.1 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm na concentração de 0% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x. ....	67
Figura 4.2 - Micrografias obtidas por confocal dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm na concentração de 1% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x. ....	68
Figura 4.3 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm na concentração de 2% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x. ....	69
Figura 4.4 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm na concentração de 5% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x. ....	70
Figura 4.5 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm na concentração de 8% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x. ....	71
Figura 4.6 - Difrátogramas de raios X dos filmes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> intrínseco (IN) e dopado com Tm nas concentrações de 2% at. (T2) e 5% at. (T5) depositados por spray-pirólise com Ts= 300 °C. ....	74
Figura 4.7 - Espectros de emissão dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 300 °C. ....	76
Figura 4.8 - Emissão do filme Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com 2% at. de Tm com Ts= 300 °C. ...	77
Figura 4.9 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. depositados na temperatura de 300 °C. ....	77
Figura 4.10 - Espectros de emissão dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 350 °C. ....	79
Figura 4.11 - Espectros de emissão dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 400 °C. ....	79
Figura 4.12 - Espectros de transmitância dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 300 °C. ....	80

Figura 4.13 - Espectros de transmitância dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 350 °C. ....	81
Figura 4.14 - Espectros de transmitância dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 400 °C. ....	82
Figura 4.15 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ 0% at. depositados em 300 e 350 °C. ....	84
Figura 4.16 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ 1% at. depositados em 300 e 350 °C. ....	84
Figura 4.17 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ 2% at. depositados em 300 e 350 °C. ....	85
Figura 4.18 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ 5% at. depositados em 300 e 350 °C. ....	85
Figura 4.19 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ 8% at. depositados em 300 e 350 °C. ....	86
Figura 4.20 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ e $T_s= 300$ °C com aumento de (a) 216x e (b) 1075x. ....	88
Figura 4.21 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ e $T_s= 350$ °C com aumento de (a) 216x e (b) 1075x. ....	88
Figura 4.22 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ e $T_s= 400$ °C com aumento de (a) 216x e (b) 1075x. ....	89
Figura 4.23 - Difratoogramas de raios X dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados por SPA com $T_s= 300, 350$ e $400$ °C. ....	90
Figura 4.24 - Espectros de emissão dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ nas temperaturas de deposição em 300, 350 e 400 °C. ....	91
Figura 4.25 - Emissão do filme $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositado em 300 °C. ....	92
Figura 4.26 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados na temperatura de 300, 350 e 400 °C. ....	93
Figura 4.27 - Espectros de transmitância dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C. ....	95
Figura 4.28 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados em 300 e 350 °C. ....	96
Figura 4.29 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ e $T_s= 300$ °C com aumento de (a) 216x, (b) 1075x. ....	97

Figura 4.30 - Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ com $T_s= 350\text{ }^\circ\text{C}$ , aumento de (a) 216x, (b) 1075x. ....	98
Figura 4.31 - Micrografias obtidas por microscopia confocal do filme de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ com $T_s= 400\text{ }^\circ\text{C}$ e aumento de (a) 216x, (b) 1075x. ....	98
Figura 4.32 - Difractogramas de raios X dos filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados por spray-pirólise com $T_s= 300\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	100
Figura 4.33 - Espectros de emissão dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ nas temperaturas de deposição em 300, 350 e 400 $^\circ\text{C}$ . ....	102
Figura 4.34 - Emissão do filme $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositado em 300 $^\circ\text{C}$ . ....	102
Figura 4.35 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados na temperatura de 300, 350 e 400 $^\circ\text{C}$ . ....	103
Figura 4.36 - Espectros de transmitância dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados nas temperaturas de 300, 350 e 400 $^\circ\text{C}$ . ....	104
Figura 4.37 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ depositados em 300 e 350 $^\circ\text{C}$ . ....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Elementos lantanídeos e suas configurações (Huang, 2010 e Linhares, 2014 - adaptado). .....	7
Tabela 2.2 - Sistema cristalino da $\alpha$ -alumina e das aluminas de transição (Wefers e Misra, 1987- adaptado). .....	9
Tabela 2.3 - Comparação de geração de luz branca utilizando LED azul + fósforos amarelos e LED UV + Fósforos RGB (Ye et al., 2010 - adaptado). .....	22
Tabela 2.4 - Tamanho de cristalitos para os filmes de óxido de alumínio calculados pela equação de Scherrer (Henrique, 2014). .....	43
Tabela 2.5 - Identificação das amostras (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado). .....	45
Tabela 2.6 - Medida da espessura e transmitância (em 550 nm) dos filmes de alumina (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado). .....	46
Tabela 2.7 - Teor de percentagem atômica de oxigênio, alumínio e európio através da EDS (Huerta et al., 2012 - adaptado). .....	52
Tabela 2.8 - Porcentagem atômica de oxigênio, cloro, alumínio, cério, térbio e manganês dos filmes intrínseco e dopado medidos pela EDS (Martínez-Martínez et al., 2010 - adaptado). .....	52
Tabela 2.9 - Porcentagem atômica de oxigênio, cloro, alumínio, cério e disprósio nos filmes de $Al_2O_3$ dopado com $CeCl_3$ e/ou $DyCl_3$ medida pela EDS (Martínez-Martínez et al., 2011 - adaptado). .....	53
Tabela 3.1 - Substâncias utilizadas na preparação das soluções precursoras dos filmes intrínsecos, dopados e co-dopados. ....	58
Tabela 3.2 - Parâmetros de deposição dos filmes de alumina dopados e co-dopados.	61
Tabela 4.1 - Espessura dos filmes de $Al_2O_3:Tm$ em função da temperatura do substrato. ....	73
Tabela 4.2 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de $Al_2O_3:Tm$ depositados em 300 °C. ....	78
Tabela 4.3 - Transmitância dos filmes $Al_2O_3:Tm$ em 550 nm. ....	82
Tabela 4.4 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$ . ....	93
Tabela 4.5 - Comparação entre os filmes $Al_2O_3:Ce:Tb:Mn$ . ....	99
Tabela 4.6 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de $Al_2O_3:Ce:Tb:Mn$ . ....	103

## ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - Óxido de Alumínio

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  - Óxido de Alumínio co-dopado com Cério, Térbio e Manganês

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  - Óxido de Alumínio dopado com Túlio

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  - Óxido de Alumínio co-dopado com Túlio, Térbio e Manganês

cm – centímetro

CVD - Chemical Vapour Deposition (Deposição Química em Fase Vapor)

DRX - Difração de raios X

eV - elétron-volt

°C - grau Celsius

INB - Indústrias Nucleares do Brasil

IRC - Índice de Reprodução de Cor

K – Kelvin

$\text{Kgf/cm}^2$  - quilograma-força por centímetro quadrado

Led – light-emitting diodes (diodo emissor de luz)

m/s - metros por segundo

$\mu\text{m}$  – micrômetro =  $10^{-6}$  metros

mL/min - mililitros por minuto

MOCVD - Metal-Organic Chemical Vapour Deposition

nm – nanômetro =  $10^{-9}$  metros

$\Omega$  - Ohm

Pa – Pascal

PVD - Physical Vapour Deposition (Deposição Física em Fase Vapor )

% at. - porcentagem atômica

RGB - Red, Green, Blue

Si – Silício

SPA - Spray-Pirólise Automatizado

SSL - Solid State Lighting

TR<sup>3+</sup> - Terra rara trivalente

Ts - Temperatura do substrato

UV – Ultravioleta

V – Volt

W – Watt

WLED - White light-emitting diodes (diodo emissor de luz branca)

## 1- INTRODUÇÃO

Desde a invenção da lâmpada de filamento incandescente (1879) realizada pelo cientista Thomas Alva Edison (1847-1931) novas fontes emissoras de luz são descobertas. Nos últimos anos as iluminações a LED (**Light Emitting Diode** - Diodo Emissor de Luz) tem despertado o interesse da indústria e também atraído consumidores. O uso de diodos emissores de luz branca (WLEDs) vem se apresentando como fonte de iluminação de alta intensidade, além de apresentar vantagens como longevidade, tamanho reduzido e, principalmente, baixo consumo de energia (Caldiño *et al.*, 2012; Álvarez *et al.*, 2014).

Algumas pesquisas são realizadas com o objetivo de obter emissão de luz branca. Diferentes métodos, variados íons ativadores de luminescência, com diferentes soluções e concentrações são utilizados com essa finalidade. O principal objetivo deste trabalho foi produzir filmes fotoluminescentes com características de irradiar em determinados comprimentos de ondas que possibilite a obtenção da luz branca.

A escolha da técnica de deposição é muito importante por exercer grande influência nas propriedades do filme. Há uma grande variedade de técnicas que são utilizadas, como a pulverização catódica, evaporação, deposição química por vapor metalorgânico (MOCVD), sol-gel, spray-pirólise, etc. Neste trabalho de tese foi adotada a técnica spray-pirólise que é conhecida por possuir algumas características que são relevantes para a produção de filmes como, por exemplo, simplicidade, baixo custo, elevada taxa de deposição, boa flexibilidade e viabilidade industrial, sendo considerado um método de alta eficiência (Dhonge *et al.*, 2011).

Os filmes produzidos foram formados através do sistema Spray-Pirólise Automatizado (SPA) que foi elaborado e construído por Oséas Pereira Rocha no laboratório de Filmes Finos/LAMAV/UENF com o objetivo de aperfeiçoar a técnica spray-pirólise convencional “de forma a permitir um maior controle sobre os parâmetros de deposição, com menor dependência da perícia do operador, bem como possibilitar a deposição de estruturas mais complexas”, Rocha (2017).

Para o desenvolvimento desta tese foram depositados filmes cuja a matriz utilizada foi o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), também chamado de alumina. Essa escolha se justifica pela necessidade em utilizar uma rede hospedeira que contribua para a luminescência dos filmes. A alumina é considerada um bom material hospedeiro de

ativadores emissores de luminescência devido à resistência a temperaturas elevadas, ter uma boa condutividade térmica e alta estabilidade química (Kuo *et al.*, 2001; Martínez-Martínez *et al.*, 2010; Martínez-Martínez *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2012) e, além disso, possui uma larga banda proibida que contribui para a emissão de luz.

Os elementos terras raras, assim como alguns metais de transição, tem sido os íons mais utilizados na área fotônica com finalidade luminescente. São minerais que trouxeram e continuam trazendo benefícios para a geração de tecnologia de ponta, como em lâmpadas, telas planas, LEDs, lasers, etc. Uma das características mais marcantes das terras raras é a de emitirem fótons na região do visível, assim como no ultravioleta e infravermelho, quando submetidas a uma energia de excitação.

Para a realização desta tese foram produzidos filmes de alumina dopado com 0, 1, 2, 5 e 8% at. de Túlio com o objetivo de analisar o comportamento do Túlio, filmes de alumina co-dopados com Túlio, Térbio e Manganês e filmes de alumina co-dopados com Cério, Térbio e Manganês, sendo estes dois últimos com objetivo de gerar luz branca.

A escolha dos materiais dopantes está relacionada a estudos que mostram que o cério e o túlio são um dos íons lantanídeos que possuem emissão luminescente na faixa do azul (Viana, 2005; Martínez-Martínez *et al.*, 2010; Henrique, 2014; Pereira *et al.*, 2014), o térbio é uma das terras raras que pode apresentar fotoluminescência na faixa do azul e do verde simultaneamente (Viana, 2005; Martínez-Martínez *et al.*, 2010; Henrique, 2014) e o manganês é um metal em transição que apresenta fotoluminescência na cor vermelha (Martínez-Martínez *et al.*, 2010; González *et al.*, 2012; Henrique, 2014).

## **2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1- Ativadores de luminescência**

Os materiais luminescentes, também chamados de fósforos, têm como característica emitir radiação eletromagnética, geralmente na região do visível, quando submetido a algum tipo de energia (eletromagnética, diferença de potencial, mecânica, etc). Os ativadores de luminescência são os elementos que são incorporados na rede cristalina hospedeira e, por isso, chamados de dopantes. Eles são os principais responsáveis por emitir luz.

Há uma variedade de ativadores luminescentes e o interesse na pesquisa de fósforos é de aumentar a sua eficiência luminosa (Caldiño *et al.*, 2012; González *et al.*, 2013; Álvarez *et al.*, 2014). Os materiais mais utilizados para essa finalidade são as terras raras e também alguns metais de transição, como o Manganês.

Alguns elementos ativadores de luminescência despertam grande interesse de estudiosos da ciência e, principalmente, de profissionais na área industrial eletroeletrônica, pois esses elementos têm contribuído com os avanços da tecnologia, sendo utilizados em diversas aplicações. O uso dos fósforos é importante, por exemplo, para a construção de telas de televisão, computadores, smartphones, tablets e, também estão presentes nos LEDs, nas lâmpadas fluorescentes, nas fibras ópticas, etc.

#### **2.1.1- Elementos terras raras**

Os elementos terras raras são minerais de grande importância para o desenvolvimento e geração de produtos de alta tecnologia nos mais variados setores industriais. A figura 2.1 ilustra, por meio dos componentes que integram um carro e além de outros itens, um pouco das diversas aplicações desses elementos no nosso cotidiano e como eles têm contribuído no processo de desenvolvimento energético, como por exemplo, a produção de ímãs permanentes que são usados em motores e geradores eólicos. Além de serem aplicados em displays de televisores, computadores e também na iluminação como trata esse projeto.

De acordo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, ao todo são 17 elementos terras raras. Sendo composto pelo Escândio (Sc), Ítrio (Y) e os lantanídeos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio

(Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hôlmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Ytérbio (Yb) e Lutécio (Lu).

## Aspecto de terra, com valor da inovação

O nome terras-raras vem do século 19, quando os elementos foram descobertos. Hoje, já se sabe que eles não são tão raros assim, mais abundantes no planeta que metais como prata, ouro e platina. Diferentemente de outros minerais, como ouro e ferro, aparecem em baixa concentração, espalhados ou misturados com outros elementos, com aparência de terra. A dificuldade está em separá-los — apenas uma pequena porção de cada um pode ser obtida em grande quantidade de minério.



Figura 2.1 - Algumas aplicações dos elementos terras raras (Revista em Discussão!, 2013 - adaptado).

Na tabela periódica, figura 2.2, as terras raras compõem a família 3B, sendo os lantanídeos localizados na sexta linha.

As terras raras se apresentam na natureza misturada com outros minerais. Há 100 anos o Brasil era um dos maiores fornecedores mundial de terras raras, porém não investiu em processá-lo no território nacional, interrompendo a produção. Na década de 80 a China, detentora de grandes reservas de terras raras, começou a produção utilizando mão de obra barata e baixos preços, e em pouco tempo

dominou quase todo o mercado mundial de terras raras. A China exerce grande monopólio no segmento de exploração e produção de terras raras (Revista Vértice, 2012). Ela detém cerca de 97% da produção mundial de terras raras (IBRAM, 2015). Mas, novas jazidas estão sendo descobertas, ao todo existem 34 países com depósitos de terras raras no mundo, sendo o Brasil o país, ao lado da China, que apresenta as maiores reservas minerais (Chen, 2011).

www.tabelaperiodicacompleta.com

Figura 2.2 – Localização dos elementos terras na tabela periódica.

Entre os minerais, as monazitas são consideradas as mais importantes (Abrão, 1994), pois apresentam uma maior porcentagem de elementos lantanídeos. O Brasil detém grandes reservas desses minerais, mas que ainda são poucos explorados. Após a elevação dos preços impostos pela China em 2011, alguns países, entre eles o Brasil, estão aos poucos retomando a produção de terras raras (Revista em Discussão!, 2013). A localidade de Buena que fica no município de São Francisco do Itabapoana no norte do estado do Rio de Janeiro possui uma reserva de areia monazítica onde está fixada a uma unidade da INB (Indústrias Nucleares do Brasil) onde atualmente a extração é feita de forma industrial com aproximadamente 300 toneladas (IBRAM, 2015). Araxá localizada em Minas Gerais é outro ponto que apresenta alto potencial geológico. A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) que extrai Nióbio (metal que eleva a qualidade do aço) das minas iniciou em 2014 a separação de quatro elementos terras raras (Cério,

Lantânio, Neodímio e Praseodímio) que são encontradas misturadas com o Nióbio (IBRAM, 2015).

Os lantanídeos possuem a mesma configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe) ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ). Isso justifica as propriedades químicas e físicas dos lantanídeos serem bem semelhantes. Todos lantanídeos apresentam  $6s^2$  e uma ocupação variável do nível  $4f$ , exceto o Lantânio, como mostra a tabela 2.1.

Alguns elementos terras raras podem apresentar um ou dois estados de valência  $2+$ ,  $3+$  e  $4+$  (tabela 2.1), porém a forma trivalente é a mais comum que pode ocorrer em todas as terras raras, sendo este estado o mais estável termodinamicamente. Na forma trivalente, os lantanídeos apresentam a seguinte configuração quando os elétrons saem das camadas mais externas  $5d$  e  $6s$ :  $[Xe] 4f^{n-1} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^0$  (Abrão, 1994; Huang, 2010). Observa-se que os elétrons  $5s^2$  e  $5p^6$  são localizados mais externamente aos elétrons  $4f^{n-1}$ . Esta configuração propicia uma blindagem à camada  $4f$ , pois é onde os elétrons opticamente ativos dos íons terras raras se localizam (Huang, 2010). Conforme o número atômico dos elementos lantanídeos aumenta um elétron é adicionada na camada mais interna ( $4f$ ) e não na camada mais externa, como mostra a configuração eletrônica dos elementos na tabela 2.1.

Ao adicionar um elétron na camada  $4f$  quando o cresce o número atômico provoca uma maior força de atração entre o núcleo e os elétrons na camada externa. A fraca blindagem que um elétron  $4f$  exerce em outro elétron do mesmo orbital contribui para o aumento da atração. Como consequência há um encolhimento no tamanho do raio dos íons. Esse fenômeno é conhecido com contração lantanídica (Abrão, 1994; Huang, 2010). Na tabela 2.1 podemos acompanhar a redução do raio iônico de acordo com o número atômico.

Os elementos terras raras apresentam cor quando há uma transição de elétrons na sua órbita  $4f$ . Desta forma, os lantanídeos são materiais que apresentam o fenômeno da luminescência que resultam em emissões nas regiões do ultravioleta, do visível e na região infravermelho devido às transições  $4f - 4f$ . Todavia, para ser observada sua luminescência este íon deve apresentar-se, principalmente, na forma trivalente e, portanto, tanto o material precursor quanto às condições de produção e de processamento dos filmes devem ser criteriosamente avaliadas. As propriedades óticas dos íons terras raras apresentam algumas vantagens, como: alta solubilidade,

uma grande janela no espectro de absorção e emissão, fraca dependência com a rede hospedeira, sendo poucas alterações sofridas em seus níveis de energia.

Tabela 2.1- Elementos lantanídeos e suas configurações (Huang, 2010 e Linhares, 2014 - adaptado).

Z	Elemento	Valência	Configuração do átomo neutro	Configuração íon trivalente	Raio atômico (Å)	Raio iônico (Å)
57	Lantânio	La <sup>3+</sup>	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	1,877	1,160
58	Céριο	Ce <sup>3+</sup> e Ce <sup>4+</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	1,824	1,143
59	Praseodímio	Pr <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>	1,828	1,126
60	Neodímio	Nd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	1,821	1,109
61	Promécio	Pm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	1,810	1,093
62	Samário	Sm <sup>2+</sup> e Sm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	1,802	1,079
63	Európio	Eu <sup>2+</sup> e Eu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	2,042	1,066
64	Gadolínio	Gd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	1,802	1,053
65	Térbio	Tb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	1,782	1,040
66	Disprósio	Dy <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	1,773	1,027
67	Hólmio	Ho <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	1,766	1,015
68	Érbio	Er <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	1,757	1,004
69	Túlio	Tm <sup>2+</sup> e Tm <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	1,746	0,994
70	Itérbio	Yb <sup>2+</sup> e Yb <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	1,940	0,985
71	Lutécio	Lu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	1,734	0,977

## 2.2- Alumina

De acordo com a pesquisa bibliográfica a grande maioria das matrizes hospedeiras de materiais luminescentes é formada por óxidos. Talvez se justifique devido à elevada estabilidade química e térmica (Hao et al., 2001). Há por exemplo, o óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Tomala et al., 2015), óxido de háfnio (Chen et al., 2014), óxido

de tântalo ( $Ta_2O_5$ ) (Miura *et al.*,2015) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). Sendo este último a rede hospedeira que será utilizada nesse trabalho.

O óxido de alumínio é também chamado de alumina. É um material que tem sido alvo de muitos estudos e despertado o interesse na indústria por apresentar características que destacam a sua boa aplicabilidade nos mais diversificados segmentos. Isso se justifica devido a excelentes propriedades mecânica, ótica, química, elétrica e térmica que esse material possui (Balakrishnan *et al.*,2010). O  $Al_2O_3$  é um dos materiais cerâmicos mais utilizados (Martínez-Martínez *et al.*,2011; González *et al.*, 2013; Khatibani *et al.*,2014).

As propriedades da alumina, seja ela pura ou dopada, são descritas em muitas publicações científicas. Tais como: elevada resistência e dureza (24 GPa), alto ponto de fusão de 2327 K, índice de refração médio de 1,74 a 500 nm, constante dielétrica elevada (~10) (Balakrishnan *et al.*,2010) e uma larga banda proibida (9,4 eV) (Trinkler, *et al.*,2012). Essas e outras características, como boa condutividade térmica e alta estabilidade química, também são relatadas por outros autores (Kuo *et al.*, 2001; Martínez-Martínez *et al.*,2010; Martínez-Martínez *et al.*,2011; Zhu *et al.*, 2012). Essas propriedades são dependentes das diferentes fases cristalinas da alumina. As matérias-primas do óxido de alumínio são disponíveis a um custo razoável, resultando numa fabricação mais barata (González *et al.*, 2013).

A bauxita é o minério mais utilizado industrialmente na produção de alumina. Ela é rica em hidróxido de alumínio  $Al(OH_3)$ , tais como o diásporo, a gibbsita e a boemita. Há pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água: *alfa* ( $\alpha$ ), *gamma* ( $\gamma$ ), *delta* ( $\delta$ ), *eta* ( $\eta$ ), *theta* ( $\theta$ ), *kappa* ( $\kappa$ ), *chi* ( $\chi$ ). A fase  $\alpha$ -alumina é a forma termodinamicamente estável do óxido de alumínio. As outras fases são chamadas de aluminas de transição (fases metaestáveis), pois elas são formadas durante a calcinação que acontece algumas transformações nos hidróxidos e oxidróxidos de alumínio até a fase mais estável. Cada alumina de transição apresenta uma organização estrutural diferente entre si. A tabela 2.2 apresenta o sistema cristalino das fases alumina.

Tabela 2.2 – Sistema cristalino da  $\alpha$ -alumina e das aluminas de transição (Wefers e Misra, 1987- adaptado).

Alumina	Sistema cristalino	Parâmetro de rede, nm		
		a	b	c
$\alpha$	Hexagonal	0,4758	---	1,2991
$\gamma$	Tetragonal	0,562	0,780	---
$\delta$	Ortorrômico	0,425	1,275	1,021
	Tetragonal	0,790	---	2,340
$\eta$	Cúbico	0,790	---	---
$\theta$	Monoclínico	1,124	0,572	1,174
$\chi$	Cúbico	0,795	---	---
	Hexagonal	0,556	---	1,344
$\kappa$	Hexagonal	0,773	0,778	0,292

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

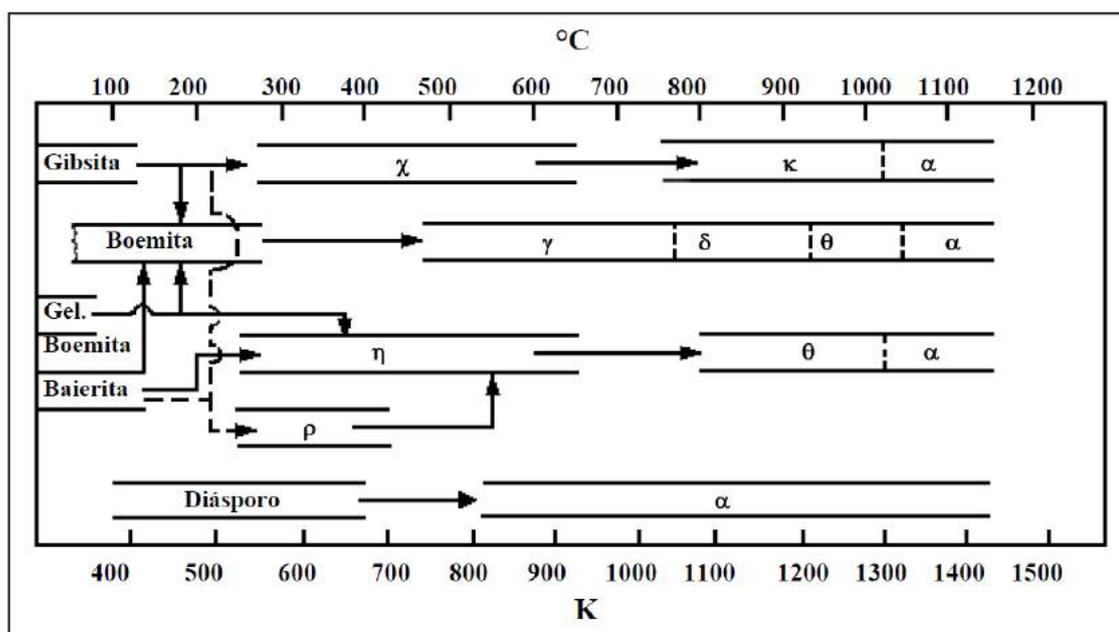


Figura 2.3 – Diagrama representativo da sequência de transformação de fases dos hidróxidos e oxidróxidos de alumínio à  $\alpha$ -alumina em função da temperatura (Wefers e Misra, 1987 – adaptado).

Na natureza há um óxido de alumínio puro e estável termodinamicamente na forma do mineral conhecido como córindon ou corundum, e sua estrutura cristalina recebe o mesmo nome do mineral (Marcos, 2008).

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

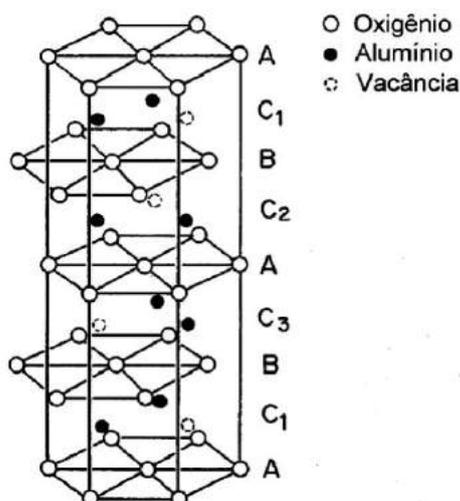


Figura 2.4 – Estrutura de célula hexagonal da  $\alpha$ -alumina (Ferreira, 2001).

Ao inserir elementos dopantes, como por exemplos, os íons terras raras na rede hospedeira alumina ocorre uma formação de defeitos estruturais devido a diferença do raio dos íons trivalentes terras raras (tabela 2.1) e o raio dos íons  $Al^{3+}$ , favorecendo desta forma a emissão luminescente.

De acordo com as pesquisas bibliográficas realizadas os filmes finos de alumina intrínsecos, dopados ou co-dopados com íons terras raras apresentaram uma estrutura predominantemente amorfa, principalmente quando depositado em baixa temperatura, na deposição por evaporação (Nayar et al., 2014), sputtering (Prasanna et al., 2012), sol-gel (Hu, et al., 2014) e spray-pirólise (González et al., 2013; Huerta et al., 2012). Quando realizado tratamento térmico após a deposição

os filmes de alumina apresentam fases cristalinas de acordo com as fases de transição das aluminas mostradas na figura 2.3. Entretanto, Henrique (2014) em seu trabalho relata fases cristalinas nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com Ce, Tb e Mn utilizando spray-pirólise na forma como-depositado.

A alumina desperta grande interesse para aplicações na área da eletrônica, como em dispositivos eletroluminescente e fotoluminescente. Isto porque além de apresentar elevada banda proibida e estabilidade química, possui característica de boa rede hospedeira para incorporar íons de terras raras, tais como  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  que apresentam emissão radiativa associada a processos de recombinação dentro de seus próprios níveis de energia eletrônica (González et al., 2013). Assim como os íons de metais de transição como, por exemplo, o  $\text{Mn}^{2+}$  (Martínez-Martínez et al., 2010).

### **2.3- Luminescência**

A luminescência está relacionada à emissão de luz por um material que absorveu uma energia incidente.

A maneira como os materiais são excitados estabelece a classificação da luminescência. Por exemplo, a eletroluminescência é proveniente da aplicação de uma diferença de potencial, a quimiluminescência ocorre durante uma reação química, a fotoluminescência é resultante da absorção de fótons, entre outros tipos de luminescência que existe. Essa tese trabalhou com a fotoluminescência, na qual será aplicada sobre a amostra uma radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta.

Fótons emitidos em um determinado comprimento de onda são gerados quando há transições eletrônicas nos estados de energia (saída de valência) do meio ativo, metal de transição ou terra rara. Os átomos tendem a permanecer num estado de menor energia, mas quando uma radiação eletromagnética incide sobre eles ocorre o estado de excitação onde os elétrons passam a estados de maior energia, ou seja, eles saem da banda de valência e migram para a banda de condução (figura 2.5-a). Os átomos tendem a retornar ao estado fundamental (banda de valência) e nesse momento liberam toda energia absorvida emitindo fótons (figura 2.5-b). Esse fenômeno então é chamado de luminescência.

Quando o elétron, após a excitação, passa para a relaxação voltando para a banda de valência e emite luz, esse processo é chamado de emissão radiativa. O elétron libera fótons com energia inferior à de excitação, isso significa que o

comprimento de onda da luz emitida é maior que a radiação eletromagnética utilizada para excitar o elétron. Por outro lado, há caso em que o elétron ao retornar para a banda de valência não emite luz, mas sim calor (fônons). Esse processo é chamado de emissão não radiativa.

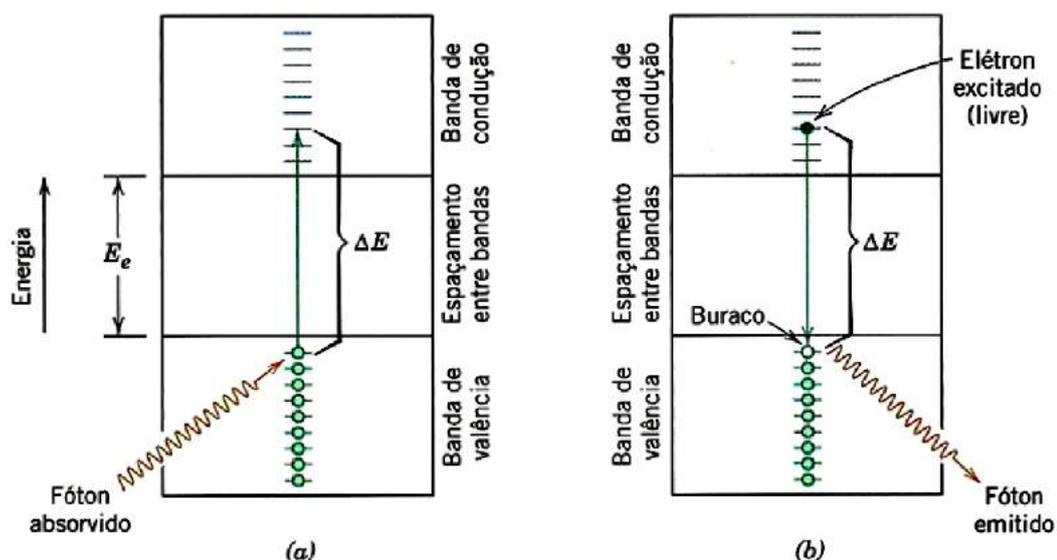


Figura 2.5 – (a) Mecanismo da absorção de fótons em que um elétron é excitado através do espaço entre as bandas, deixando para trás um buraco na banda de valência. A energia do fóton absorvido é  $\Delta E$ , necessariamente maior que a energia do espaçamento entre bandas,  $E_e$ . (b) Emissão de um fóton de luz por uma transição eletrônica direta através do espaçamento entre bandas (Callister, 2012. Adaptado).

Essa radiação emitida pelo material se dá na faixa bem pequena do espectro eletromagnético chamado de luz visível, entretanto também pode ocorrer uma emissão na faixa do infravermelho e na faixa do ultravioleta. Na figura 2.6 mostra a organização do espectro eletromagnético de acordo com o comprimento de onda e, além disso, ilustra as cores que compõe a luz visível com valores de comprimento de onda aproximados.

A luminescência também é classificada de acordo com o tempo de reação entre os eventos de absorção e emissão da luz. Desta forma, quando o tempo de decaimento é muito pequeno, cerca de  $10^{-9}$  a  $10^{-8}$  s, ocorre o fenômeno da fluorescência (Nazarov e Noh, 2011). Esse fenômeno está relacionado a transições entre estados de mesma multiplicidade, sendo um processo que não envolve

mudança de spin total. Por ser uma transição eletrônica permitida o tempo de decaimento é muito curto.

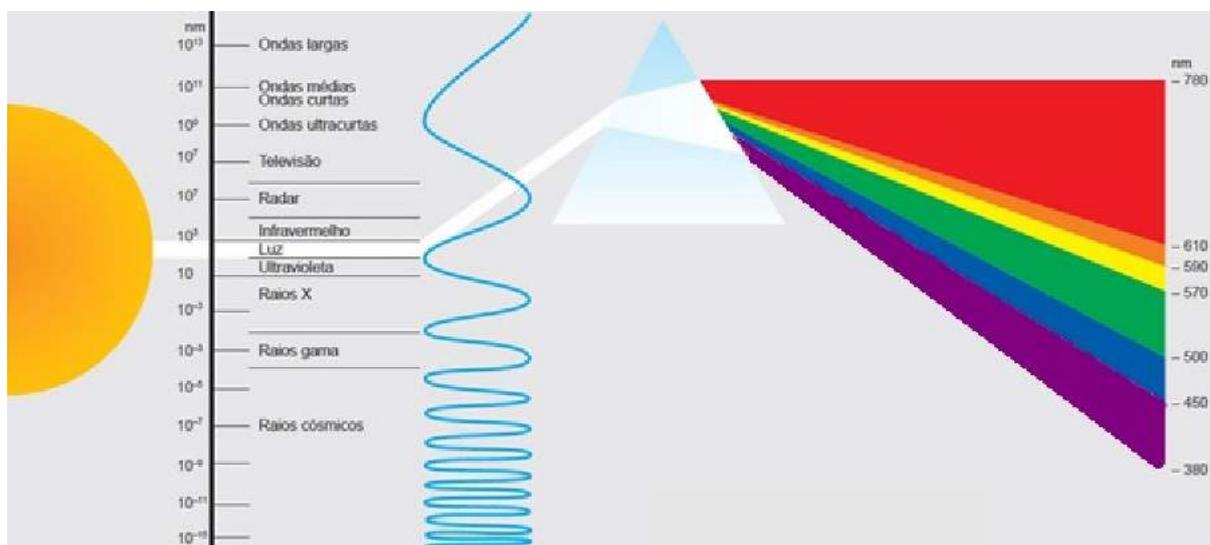


Figura 2.6 - Espectro eletromagnético (OSRAM, 2015 - adaptado).

Quando o tempo de emissão leva longos tempos, em torno de  $10^{-1}$ s às vezes pode chegar a algumas horas, o fenômeno é chamado de fosforescência (Nazarov e Noh, 2011). Esse processo ocorre entre estado de multiplicidade ou spin total diferentes, essas transições eletrônicas são proibidas pelas regras de seleção. Por isso apresenta um tempo de decaimento maior. Outro motivo que pode provocar esse retardo é a transição num estado intermediário metaestável.

Com os estudos sobre a luminescência dos elementos lantanídeos alguns desses já possuem características de emissão em determinados comprimentos de onda. Como por exemplo: o cério tem característica por emitir no comprimento de onda referente ao azul e violeta (Viana, 2005; Martínez-Martínez *et al.*,2010; Martínez-Martínez *et al.*,2011; Henrique, 2014), ; o térbio emite no comprimento de onda azul e verde (Viana, 2005; Martínez-Martínez *et al.*,2010; Henrique, 2014); európio apresenta emissão na cor vermelha e laranja (Fu *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2015); disprósio emite no comprimento de onda referente ao amarelo (Martínez-Martínez *et al.*,2011).

## 2.4 – Níveis de energia das terras raras

As notações de Russell–Saunders têm por objetivo explicar a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas, fornecendo a configuração eletrônica do seu

estado fundamental, ativado e híbrido. Uma determinada configuração eletrônica pode originar um ou mais termos, níveis e estados espectroscópicos. Essa notação compreende a interação spin-órbita dos elétrons, que acopla o momento angular de spin total (S) com o momento angular orbital total (L). Por este motivo, o termo Russell–Saunders também é conhecido como acoplamento L-S.

Um momento angular de spin total S é constituído pelos momentos angulares de spin individuais dos elétrons opticamente ativos. Assim como, os momentos angulares individuais se acoplam originando um momento angular orbital total L que pode assumir os seguintes valores de  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  sendo estes representados, respectivamente, pelas letras maiúsculas S, P, D, F, G, ... .

A interação spin-órbita forma o momento angular total  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ . Este acoplamento dá a degenerescência dos níveis representados por  $2S + 1L$ . Essa interação spin-órbita por sua vez causa o desdobramento dos termos resultantes da interação eletrônica  $2S+1$  em níveis, ou um conjunto de multipletos,  $2S + 1L_J$  (notação utilizada em espectroscopia). Onde  $2S + 1$  é a multiplicidade do termo e J é o momento angular total.

No acoplamento L-S o estado com valores máximos de S ( $S_{\text{máx}}$ ) e L ( $L_{\text{máx}}$ ) corresponde a menor energia. A disposição energética desses níveis obedece a regra de Hund. Se a subcamada está cheia em mais da metade de sua capacidade, o nível fundamental do átomo será fornecido por  $J = J_{\text{máx}} = L_{\text{máx}} + S_{\text{máx}}$ , caso contrário  $J = J_{\text{min}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$  (Eisberg e Resnick, 1994).

Como exemplo para a regra citada seguem os cálculos de níveis de energia dos lantanídeos  $\text{Ce}^{3+}$  e do  $\text{Tb}^{3+}$ .

- $\text{Ce}^{3+}$  : Configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^1 5d^0 6s^0$ . De acordo com a primeira regra de Hund, temos:  $S_{\text{máx}} = \frac{1}{2}$  e  $L_{\text{máx}} = 3$ . Na camada 4f há apenas um elétron. Quando a subcamada tem menos que a metade de sua capacidade utiliza a fórmula de  $J = J_{\text{min}} = |L_{\text{máx}} - S_{\text{máx}}|$ , logo  $J = 5/2$ . O nível fundamental de energia será representado por  $^2F_{5/2}$  seguido por mais um multiplete  $^2F_{7/2}$ .
- $\text{Tb}^{3+}$  : Configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^8 5d^0 6s^0$ . Desta forma,  $S_{\text{máx}} = 3$  e  $L_{\text{máx}} = 3$ . Na camada 4f há 8 elétrons, ou seja, mais que a metade da sua capacidade. Assim  $J = J_{\text{máx}} = L_{\text{máx}} + S_{\text{máx}}$  é igual a 6. Como os estados são 7 vezes degenerados, a notação do nível fundamental será  $^7F_6$  e os multipletos serão:  $^7F_6, ^7F_5, ^7F_4, ^7F_3, ^7F_2, ^7F_1, ^7F_0$ .

Desta forma, é importante observar que cada íon lantanídeo trivalente apresenta um estado fundamental característico, como mostra a figura 2.7, bem como diferentes níveis de energia. Isso resulta em emissões em vários comprimentos de onda.

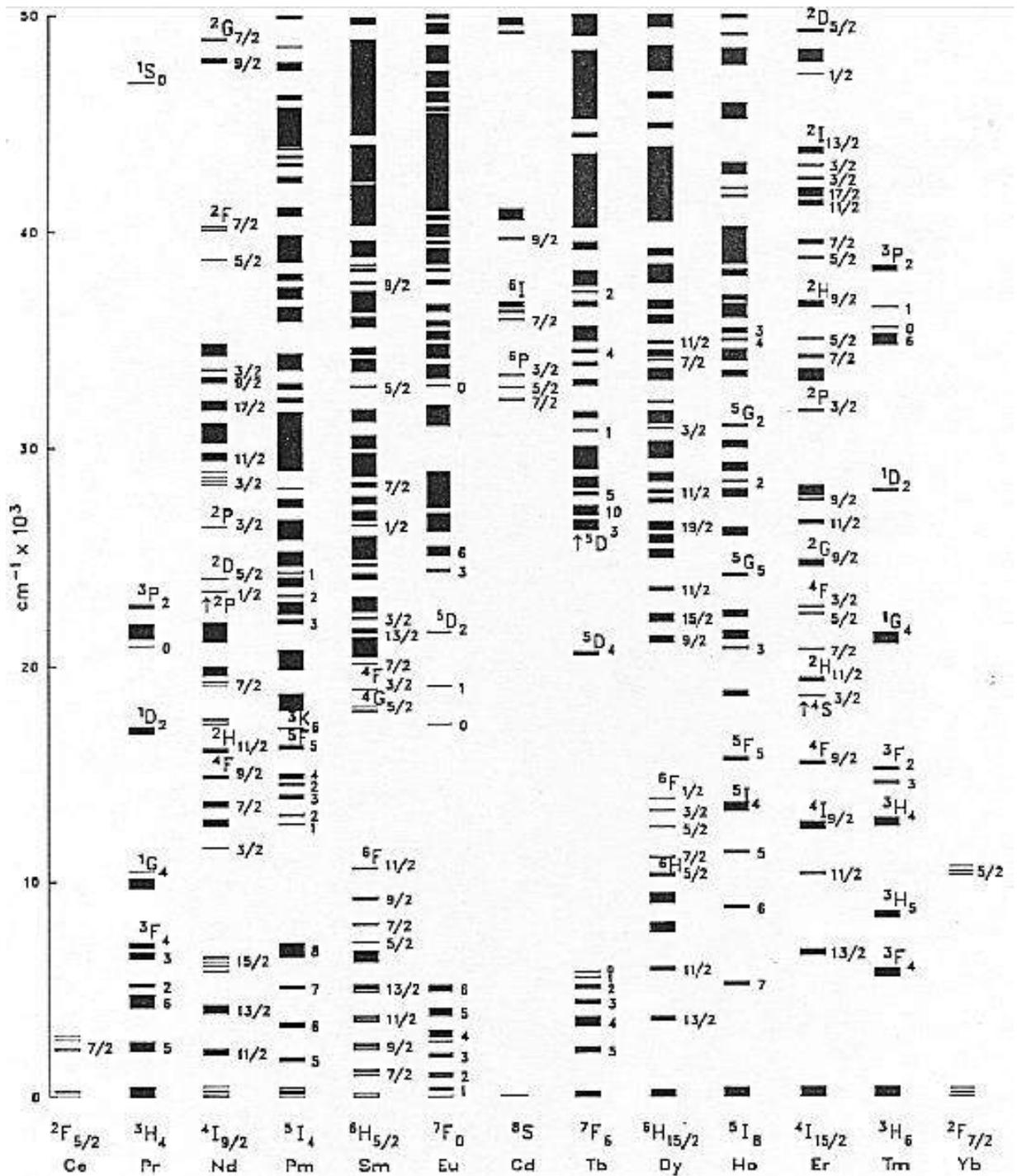


Figura 2.7- Níveis de energia íons lantanídeos trivalentes (Carnall et al.,1988).

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

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad \text{Eq.(2.1)}$$

Onde:

$E$  = energia em elétron-volt (eV),

$h$  = constante de Plank, cujo valor é  $6,626 \times 10^{-34}$  J.s, ou o valor em elétron-volt que é dado por  $4,15 \times 10^{-15}$  eV.s. Sendo este último valor o mais conveniente para medidas espectroscópicas.

$\nu$  = frequência da radiação,

$c$  = velocidade da luz no vácuo ( $2,98 \times 10^8$  m/s)

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação e

$\bar{\nu}$  = número de onda.

A blindagem do orbital  $4f$  proveniente dos elétrons das camadas externas  $5s$  e  $5p$  contribui para que os níveis de energia  $4f$ , resultante da interação do íon com o campo ligante, sejam praticamente os mesmos em diferentes ambientes químicos.

O mecanismo de dipolo elétrico muitas vezes é utilizado para explicar as transições dos íons trivalentes de terras raras. As transições entre dois estados de mesma paridade  $4f-4f$  são proibidas pela regra de Laporte, a qual diz que as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas por uma mudança de paridade ( $\Delta l = \pm 1$ ). Para explicar essas transições eletrônicas  $4f$ , B. Judd e G. Ofelt consideraram-as como oriundas de uma mistura de estados da configuração  $4f^{n-1}$  e  $5d$ , ou seja, os estados  $4f$  não seriam puros. Os estados misturados não apresentam uma paridade bem definida, surge então o conceito de transição de dipolo elétrico forçado. Essa teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt.

Os íons terras raras trivalentes são classificados em quatro grupos de acordo com sua emissão: (a) emissores fortes, (b) emissores fracos próximos a região do infravermelho, (c) não exibem luminescência e (d)  $\text{Gd}^{3+}$  (Brito *et al*, 2009).

(a)  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  : Todos esses íons tem fluorescência na região visível, pois a diferença de energia entre os níveis eletrônicos (excitados e fundamentais) destes íons é referente a energia da radiação visível ( $\text{Sm}^{3+}$ : 643 nm,

$^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ ;  $\text{Eu}^{3+}$ : 614 nm,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ;  $\text{Tb}^{3+}$ : 545 nm,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ;  $\text{Dy}^{3+}$ : 573 nm,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ;

(b)  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  : A fraca luminescência desses íons é atribuída a proximidade entre seus níveis eletrônicos o que acarreta no favorecimento as transições não radiativas.

(c)  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ :esses íons não apresentam elétrons opticamente ativos, pois apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia. Desta forma, não exibem luminescência.

(d)  $\text{Gd}^{3+}$  : este íon apresenta luminescência apenas na região do ultravioleta. Apresenta a subcamada 4f<sup>7</sup> semipreenchida sendo assim mais estável. Seu primeiro nível excitado ( $^6P_{7/2}$ ) apresenta energia cerca de 32000 cm<sup>-1</sup> acima de seu nível fundamental ( $^8S_{7/2}$ ).

## 2.5- Processos de transferência de energia

O processo de transferência de energia está relacionado à interação entre os íons. Esse processo pode envolver transições radiativas ou não radiativas. A transferência de energia direta ocorre entre o íon doador (D), também denominado de sensibilizador, pois absorve a radiação eletromagnética e aceitador (A). Sendo que há quatro diferentes processos de transferência: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada, representados na figura 2.8.

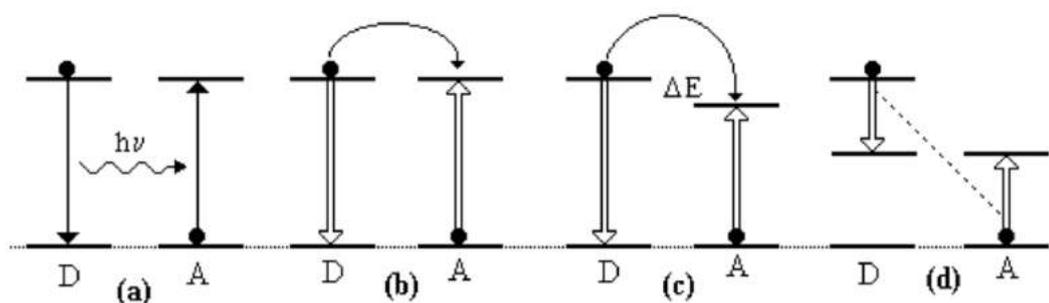


Figura 2.8 - Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada (Reisfield e Jorgensen, 1987 - adaptado).

- (a) Radiativa ressonante: ocorre quando o doador emite uma radiação (fótons) e o aceitador absorve esses fótons.
- (b) Não radiativa ressonante: ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e aceitador sem implicar na emissão de fótons.
- (c) Não radiativa assistida por fônons: ocorre por meio da interação eletromagnética quando fônons absorvem ou fornecem energia transferida do doador para o aceitador.
- (d) Relaxação cruzada: ocorre quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, em níveis não-luminescentes, podendo ser entre íons de mesma espécie ou de espécies distintas. Ambos os íons assumem estado excitado intermediário.

A extinção (*quenching*) da luminescência ocorre da transferência de energia de um processo de decaimento não-radiativo, característicos da relaxação cruzada. Em íons de espécies distintas o *quenching* acontece quando o íon A possui um mesmo estado excitado e de menor energia que o íon D originalmente excitado, isso provoca uma sobreposição dos espectros de emissão de D e de absorção de A.

No caso da transferência de energia entre íons de mesma espécie, para a maioria das terras raras, o *quenching* pela concentração (poucas porcentagens atômicas) sucede pela transferência de energia entre dois íons terras raras bastante próximos, sendo essa transferência não-luminescente. Ou seja, o processo de “quenching” faz com que a intensidade relativa da luminescência diminua à medida que a concentração de íons aumenta (Maia, 2006).

## **2.6- Geração de luz branca em dispositivo de estado sólido**

O LED é um componente eletrônico semicondutor que ao ser energizado emite luz. Ele foi inventado na década de 1960. Diferentemente das lâmpadas convencionais que possuem filamentos, eletrodos ou tubo de descarga, nos LEDs a transformação de energia elétrica em luz é feita na própria matéria. Por este motivo, é chamado de dispositivo de estado sólido, ou seja, é uma iluminação de estado sólido SSL - ***Solid State Lighting***.

O uso dos LEDs como indicadores em equipamentos eletrônicos, que não visa especificamente iluminação, é bem comum e já utilizado há muitos anos. Os

estudos e pesquisas sobre esse sistema contribuiu a aprimorar a tecnologia, de forma que ampliou a área de aplicação.

A implantação dos LEDs nos sistemas de iluminação é algo que estudos mostram que geram muitas vantagens quando comparado com outro sistema de iluminação. Podem-se ponderar alguns pontos importantes como: longa vida útil, baixo consumo de energia, alta eficiência luminosa, além de maior preservação do meio ambiente, pois não contém produtos químicos perigosos. Álvarez *et al.* (2014) e Caldiño *et al.* (2012) afirmam que “a grande vantagem de usar diodos comerciais é seu tamanho reduzido, longevidade e, especialmente, baixo consumo de energia”. A verdade é que o LED passou de ser uma novidade interessante tornando-se a nova opção na iluminação que traz economia de energia, vida longa e alta performance em quase todas as aplicações (Yuhua *et al.*, 2015).

O LED vermelho foi criado em 1962 por Nick Holonyak e em 1972 surgiu o LED verde. Mas a geração da luz branca através do LED só foi possível após a criação do LED azul nos anos 1990 pelos três pesquisadores japoneses Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, sendo este último naturalizado americano. A obtenção da luz azul causou grande impacto, pois com essa descoberta foi possível gerar a luz branca e aplicar a tecnologia LED em sistemas de iluminação. A invenção desse trio foi nobremente reconhecida recebendo o prêmio Nobel de Física 2014.

A invenção consiste de várias camadas de nitreto de gálio (GaN) combinadas com índio (In) e alumínio (Al). Eles utilizaram diferentes técnicas para fazer o nitreto de gálio se depositar como cristal sobre uma superfície de safira com nitreto de alumínio. O método de deposição utilizada foi a deposição química por vapor metalorgânico (MOCVD - Metal-Organic Chemical Vapour Deposition).

Desde então muitas pesquisas têm sido realizadas em busca de novos materiais hospedeiros, diferentes técnicas de deposição do material, experimentos com novos elementos dopantes luminescentes e com porcentagens diferentes e também diferentes tipos de substrato. Os estudos têm por objetivo principal conseguir obter a luz branca que tenha maior eficiência luminosa (Martínez-Martínez *et al.*, 2011), (Caldiño *et al.*, 2012), (González *et al.*, 2013), além disso, tornar o sistema mais simples e com um custo reduzido.

Considerando a estrutura do LED, há três formas de gerar luz branca (Ye *et al.*, 2010). A figura 2.9 ilustra esses três métodos.

- LED-RGB: consiste na mistura das luzes vermelho, verde e azul emitidas pelos LED's.
- LED UV + fósforos RGB: o LED emite comprimento de onda na faixa do ultravioleta para estimular os fósforos RGB.
- LED azul + fósforo amarelo: consiste no uso de LED azul para excitar um fósforo que emite luz amarela, e o resto da luz azul é misturado com a luz amarela.

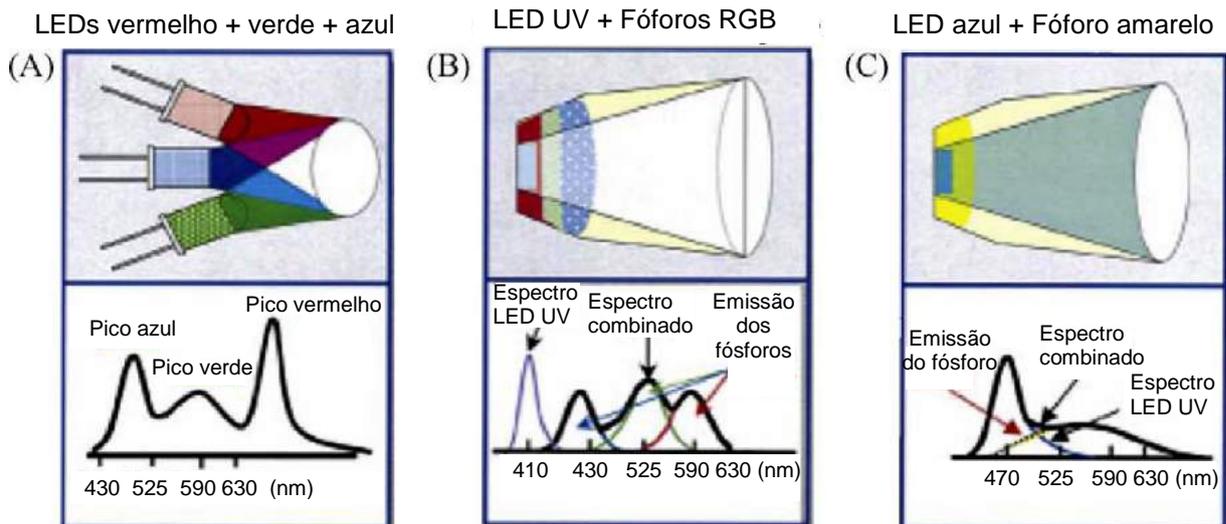


Figura 2.9 - Três métodos de geração de luz branca a partir de LEDs: (a) LED's-RGB, (b) LED UV + fósforos RGB e (c) LED azul + fósforo amarelo (Steigerwald, et al., 2002 - adaptado).

O pc-WLED (phosphor-converted white light-emitting diodes) comercial mais comum utiliza chip de InGaN que emite luz azul (450-470nm) coberto por um filme de fósforo amarelo  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  (YAG:Ce), como mostra a figura 2.10. Ele apresenta algumas deficiências como, baixo índice de reprodução de cor e instabilidade da temperatura de cor devido a deterioração do chip ou fósforo YAG:Ce. De acordo com Yuhua *et al.* (2015), a eficiência dessas lâmpadas pode ser superior a 80 lm/W para dispositivo de 1 W (melhor que algumas lâmpadas fluorescentes) no entanto, baixo índice de reprodução de cor (geralmente inferior a 75) e temperatura de cor normalmente inferior a 6000 K, devido a falta do componente vermelho.

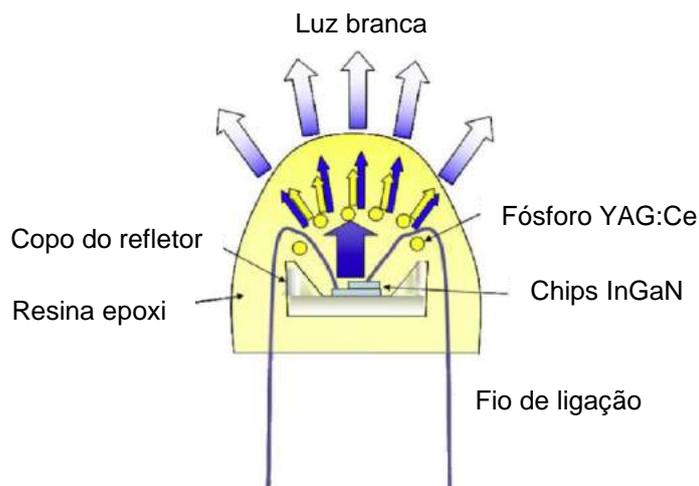


Figura 2.10 - Estrutura esquemática de pc-WLEDs (Ye *et al.*, 2010 - adaptado)

Essa falta de estabilidade de temperatura de cor também ocorre em LEDs-RGB, decorrente da degradação dos três LEDs ou variações da corrente de acionamento, uma vez que requer diferentes correntes para cada LED tornando o sistema mais complexo. Cada cor tem um tipo diferente de dependência com a temperatura da junção p-n do LED, por isso essa forma de gerar luz branca não é utilizada com tanta frequência para fins de iluminação.

O chip de LED UV revestido por fósforos RGB tem se apresentado como uma boa alternativa e apresentando melhores resultados comparado com os sistemas comentados anteriormente. Mesmo com a variação da corrente o LED UV é muito mais estável (Ye *et al.*, 2010). Os diodos emissores de luz branca (WLEDs) são fabricados por acoplamento de um LED emissor de luz ultravioleta (UV), tal como AlGaIn (*aluminium gallium nitride* - alumínio-nitreto de gálio) com fósforo (W. González *et al.*, 2013).

Atualmente os dois métodos mais utilizados para geração de luz branca são baseados no uso do chip que emite radiação no comprimento de onda UV ou azul acionando um ou mais fósforos. Na tabela 2.3 estão expostas algumas vantagens e desvantagens dos sistemas LED azul acionando os fósforos que emitem luz amarela e LED UV acionando os fósforos RGB.

Neste trabalho de tese foi adotado o método LED UV + fósforos RGB. Esse sistema apresenta algumas vantagens que são pontos importantes para alcançar o objetivo de obter filmes que apresentem alta eficiência luminosa (ver item 2.6.1), melhor índice de reprodução de cor (IRC) (ver item 2.6.4) e temperatura de cor mais adequada (ver item 2.6.2). Essas características são fundamentais para o

desenvolvimento de amostras fotoluminescentes direcionados para aplicação em sistema de iluminação.

Tabela 2.3 - Comparação de geração de luz branca utilizando LED azul + fósforos amarelos e LED UV + Fósforos RGB (Ye *et al.*, 2010 - adaptado).

LEDs	Vantagens	Desvantagens
LED azul + fósforos amarelos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo custo,</li> <li>• Fácil fabricação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiência relativamente baixa,</li> <li>• Baixo IRC,</li> <li>• Baixa estabilidade cromática sob diferentes correntes de condução.</li> </ul>
LED UV + Fósforos RGB	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência,</li> <li>• Alto IRC,</li> <li>• Alta estabilidade cromática sob diferentes correntes de condução,</li> <li>• Sintonia com a temperatura cor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mistura complexa de fósforos diferentes,</li> <li>• Falta de fósforo vermelho eficiente.</li> </ul>

Na verdade, especial atenção tem sido focada no desenvolvimento de substâncias fosforescentes bombeadas através do LED UV e capaz de emitir as três cores primárias (Caldiño *et al.*, 2012), por causa da necessidade de se alcançar um aumento na eficiência de emissão de luz branca dos dispositivos de estado sólido (González *et al.*, 2013).

Seguindo nesse objetivo Álvarez *et al.*, 2014 fizeram uma experiência utilizando vidro germanato de sódio ativado com  $Ce^{+3}$ ,  $Tb^{+3}$  e  $Ce^{+3} / Tb^{+3}$ . Através da análise espectroscópica, observou-se a transferência de energia não-radiativa do  $Ce^{+3}$  para  $Tb^{+3}$  após excitação em comprimento de onda UV em 310 nm (comprimento de onda do pico de emissão de LEDs baseados em AlGaIn). A transferência de energia a partir de  $Ce^{+3}$  para  $Tb^{+3}$  leva a uma emissão simultânea destes íons no azul, verde, amarelo e vermelho, resultando em luz branca com coordenadas cromáticas CIE1931(ver Apêndice C),  $x = 0,30$  e  $y = 0,32$ , o que corresponde a luz branca fria com uma temperatura de cor de 7320 K.

Um dos pontos das pesquisas realizadas por Yuhua *et al.* (2015) foi investigar novos fósforos excitáveis com UV com alta eficiência e excelente estabilidade

térmica, incluindo fósforos a base de óxidos, oxinitreto e nitreto. Eles concluíram que os íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  são os mais recomendados para serem utilizados sob excitação UV, pois apresentaram melhor rendimento de cor. Já o sistema que utiliza o chip de LED azul, os íons  $\text{Y}^{3+}$ -  $\text{Al}^{3+}$  foram substituídos por  $\text{Si}^{4+}$ -  $\text{Mn}^{2+}$  com o objetivo de enriquecer a emissão no vermelho em YAG: Ce baseado na transferência de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  para o  $\text{Mn}^{2+}$ . O  $\text{Ce}^{3+}$  apresenta grande absorção no UV e transfere parte da energia de excitação para outros íons.

Em óxidos co-dopados o  $\text{Ce}^{3+}$  pode atuar como um bom sensibilizador ao transferir parte da energia para ativar íons terra rara trivalente (González et al., 2013). Neste caso eles observaram que havia emissão do európio apesar do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não atingir a excitação em 280 nm. Isso acontece porque as transições dipolo-elétrica 5d – 4f permitidas do  $\text{Ce}^{3+}$  são várias ordens de magnitude mais fortes que as transições intraconfiguracionais 4f do  $\text{Eu}^{3+}$ , de forma que o  $\text{Ce}^{3+}$  consegue absorver fortemente a radiação UV e transferir parte da energia para o  $\text{Eu}^{3+}$ , como indica a figura 2.11. Observa-se também a transferência de energia do Ce para o Tb.

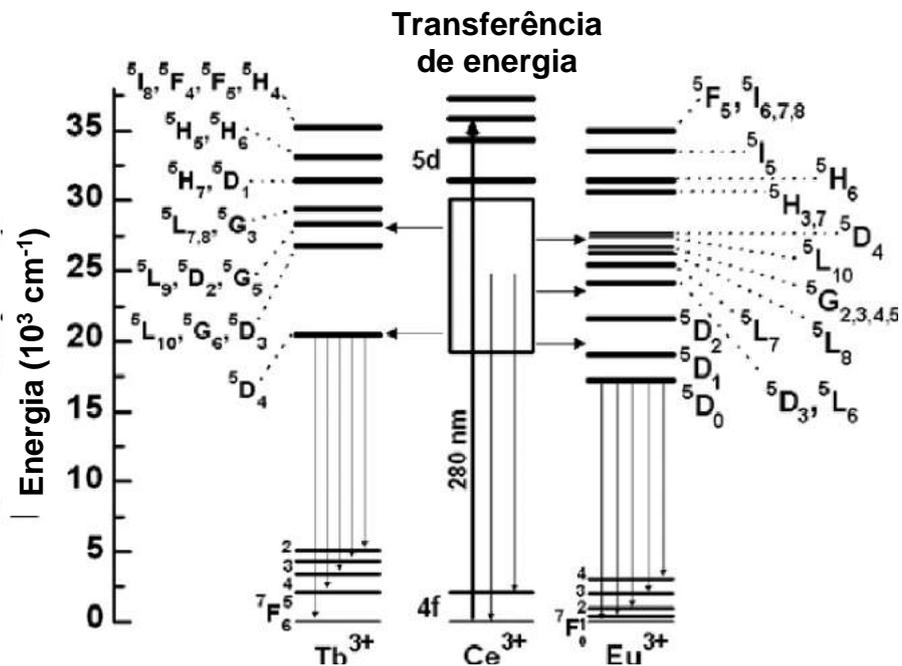


Figura 2.11- Os níveis de energia para as transferências de energia a partir de  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$  (González et al., 2013 - adaptado).

Existe um interesse relevante na pesquisa sobre como gerar luz branca que seja mais eficiente. Algumas experiências realizadas recentemente por alguns pesquisadores mostram o uso de alguns materiais, elementos ativadores de

luminescência e técnicas diferentes, porém todos com o mesmo objetivo de produzir luz branca (Martínez-Martínez *et al.*, 2011; Álvarez *et al.*, 2014; Babu e Kumar, 2014). Isso porque os pc-LEDs ainda apresentam problemas nas questões de cor e brilho.

Desta forma, apesar de WLEDs já estarem disponíveis comercialmente, há muito que estudar sobre esse assunto para reduzir os custos de fabricação, melhorar a qualidade da luz proporcionando uma maior eficiência de modo que os WLEDs venham a substituir totalmente as fontes de luz convencionais (Yuhua *et al.*, 2015).

### **2.6.1- Eficiência luminosa**

A eficiência luminosa  $\eta$  está associada à emissão de luz com um menor consumo de energia, ou seja, é a razão entre o fluxo luminoso  $\phi$  (lúmen – lm) e potência consumida (watt – w) cuja unidade é expressa por lm/w.

Esse é um ponto importante, pois os LEDs de iluminação podem contribuir positivamente na economia de energia elétrica.

### **2.6.2- Temperatura de cor**

Temperatura de cor está associada à tonalidade da cor de luz que uma lâmpada emite e não necessariamente ao calor ou ao frio que uma lâmpada fornece ao ambiente.

Esse termo utilizado tem origem do conceito da radiação de um corpo negro de Planck, ou seja, um objeto negro absorve toda a radiação eletromagnética incidente sobre ele e emite a máxima radiação possível de acordo com a temperatura do corpo. A luz que o corpo negro emite é proporcional ao aquecimento sofrido passando por uma sequência de cores que varia do vermelho até o branco.

A temperatura de cor é expressa em Kelvin (K) (Ye *et al.*, 2010). A figura 2.12 ilustra a classificação das lâmpadas em relação à temperatura. Quanto mais amarelado for a luz emitida pela lâmpada, menor é a temperatura de cor e essas lâmpadas são conhecidas por emitir “luz quente” justamente por apresentar uma tonalidade amarelada. Por outro lado, quanto mais branco ou azulado for a cor da luz emitida pela lâmpada, mais alta é a temperatura de cor e, por isso, são usualmente chamadas de “luz fria”. Não existe uma temperatura de cor ideal, tudo

depende do ambiente onde será aplicada a lâmpada. Há diferentes temperaturas apropriadas para serem utilizadas em diferentes funções.

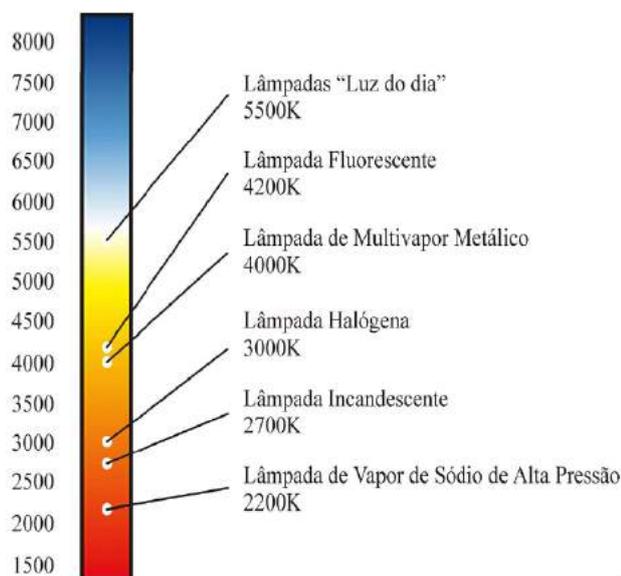


Figura 2.12 - Temperatura de cor de algumas lâmpadas (Prado *et al.*, 2009).

### 2.6.3- Diagrama de cromaticidade

A Comissão Internacional de Iluminação - também conhecida como o CIE do seu título francês Commission Internationale de l'Éclairage - é dedicada à cooperação mundial e à troca de informações sobre todos os assuntos relacionados com a ciência e a arte de luz e iluminação, cor e visão, fotobiologia e tecnologia de imagem (CIE, 2015).

Em 1931 a CIE organizou graficamente uma sequência de cores conhecida como diagrama de cromaticidade representado na figura 2.13. A determinação das cores é feita associando as proporções das três cores primárias vermelho, verde e azul onde estas se encontram na periferia do diagrama na forma pura, ou seja, em radiações monocromáticas.

Cada ponto das coordenadas (x,y) do diagrama de cromaticidade está associado a um conjunto de cores, desta forma é possível representar todas as cores que são perceptíveis pelo ser humano. Esse conjunto de cores, ligado a um ponto (x,y), diferem apenas pela luminância (Y). A luminância reflete a eficácia luminosa espectral e está, dessa maneira, associada à percepção de claro/escuro.

A luz branca é localizada no centro do diagrama e o ponto de igual-energia tem suas coordenadas (x,y) iguais a (1/3, 1/3) (Schubert, 2006).

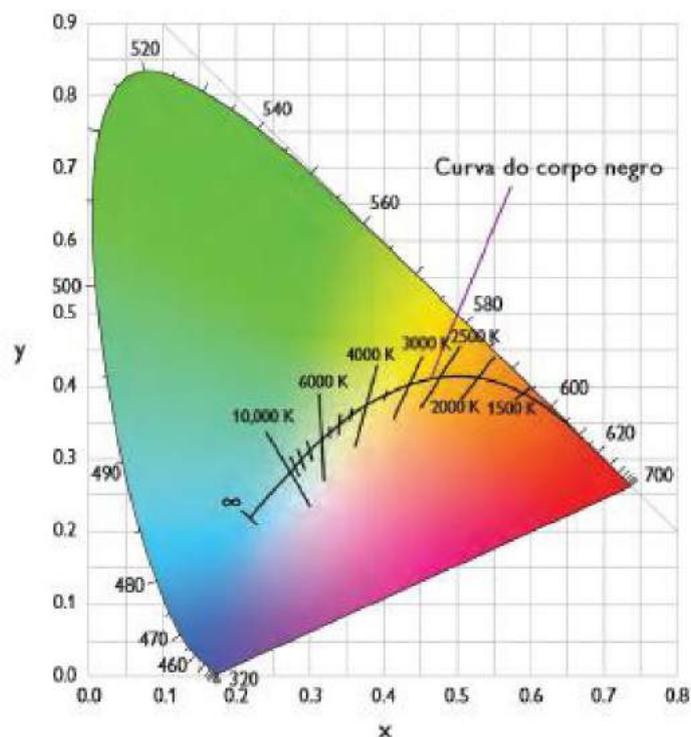


Figura 2.13 - Diagrama de cromaticidade – CIE 1931 (Pinto, 2013).

#### 2.6.4- Índice de reprodução de cor

O índice de reprodução de cor (IRC) é fundamentado em classificar as fontes luminosas por sua habilidade em reproduzir com fidelidade as cores dos objetos por elas iluminados. A luz artificial deve proporcionar ao olho humano percepção das cores do objeto ou superfície a mais correta possível. Isso ocorre quando a luz de uma fonte é mais próxima da luz natural.

O mesmo corpo negro quando aquecido até irradiar luz, também foi utilizado como referência para o IRC e este compreende entre 1 e 100. Lâmpadas com baixo índice significa que há muita deficiência na reprodução da cor. Quando apresenta índice máximo manifesta cores com total fidelidade e precisão. A temperatura de cor e o índice de reprodução de cor de uma fonte luminosa ditam a melhor aplicabilidade das lâmpadas para cada ambiente.

Se as coordenadas de cromaticidade de uma fonte de luz estiverem próximas da localização da curva do corpo de negro de Planck (figura 2.13), teremos um indicativo de alto IRC (Novatski, 2009).

## 2.7- Técnicas de deposição de filmes

Os materiais luminescentes comerciais são geralmente compostos preparados na forma de pós ou filmes. Nos últimos anos estudos mostraram que a redução das partículas em muitas vezes traz um melhor desempenho nas propriedades óticas e estruturais (Jusza *et al.*, 2011). Atualmente a tendência é de trabalhar com nanopós ou filmes cada vez mais finos chegando à espessura de nanômetros. Nesta tese o objetivo foi de produzir filmes fotoluminescentes.

As propriedades dos filmes são fortemente sujeitas à técnica de deposição adotada. Há uma variedade de técnicas de deposição, porém pelas características dos processos elas são classificadas em três grupos:

- Sol-gel – fundamenta-se na deposição a partir de precursores líquidos aplicada na superfície do substrato e que durante o processo se transforma numa espécie de gel.
- Deposição Física em Fase Vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*).
- Deposição Química em Fase Vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*).

Há muitos artigos sobre deposição de filme de óxido de alumínio sobre uma grande variedade de substratos utilizando diferentes técnicas. A seguir serão abordados alguns métodos de deposição bem difundidos nas indústrias e também os que são mais empregados na produção de filmes fotoluminescentes de acordo com a pesquisa bibliográfica realizada. Como é o caso da técnica sol-gel e a deposição química em fase vapor, destacando-se a variante dessa técnica o spray-pirólise (Huerta *et al.*, 2012).

### 2.7.1- Sol-gel

Nesse sistema é utilizada uma solução líquida contendo compostos metálicos ou outros sais orgânicos ou inorgânicos como fornecedora de cátions, água como agente de hidrólise e álcoois como solventes. Ocorrendo a hidrólise a solução precursora apresenta uma viscosidade de um sol. As reações químicas vão acontecendo e aos poucos as partículas vão se interligando, aglutinando e o sol se geledifica.

Existem três métodos de deposição sol-gel que são utilizados para formar filmes finos: Dip Coating, Spin Coating e Spray Coating. Os dois primeiros são mais difundidos, mas o último tem apresentado bons resultados e ampliado a sua aplicação (Suciu *et al.*, 2009).

No caso da deposição sol-gel dip coating: O substrato é imerso na solução precursora (sol) e em seguida é realizado o processo da emersão do mesmo. No momento que o substrato é retirado do recipiente vai sendo realizada a secagem de forma natural, onde ocorrem algumas reações químicas (hidrólise), formando sobre o substrato um gel úmido. Para melhorar a aderência do gel sobre o substrato passa-se pela etapa de sinterização a uma temperatura entre 100 a 400 °C, ver figura 2.14.

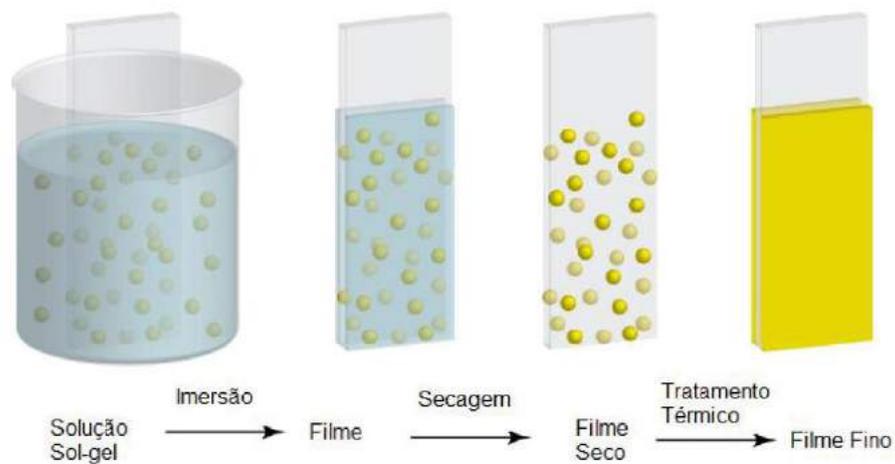


Figura 2.14 – Esquema de deposição sol-gel dip coating (Page, 2009 – adaptado).

Na deposição sol-gel spin coating: A solução precursora em forma de sol é depositada sobre o substrato e é espalhada sobre toda superfície através do movimento de rotação. O excesso da solução é retirado pela força centrífuga. A última etapa desse processo é a evaporação do líquido formando o gel que, aliás, é realizada desde início do processo devido ao movimento de rotação, ver figura 2.15.

Deposição sol-gel spray coating: A solução precursora, sol, é ejetada sobre o substrato por meio de um fluxo na qual é inserido um gás de transporte. A solução então é lançada em forma de partículas pequenas, por isso chamado de spray, sobre o substrato.

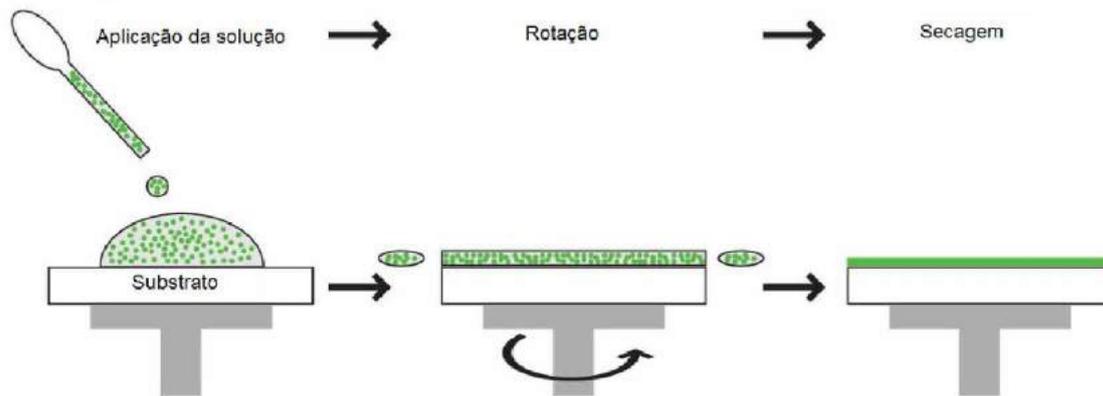


Figura 2.15 – Esquema de deposição sol-gel spin coating (Nassar e Ciuffi, 2003 - adaptado).

De uma maneira geral, a técnica sol-gel consegue realizar grande área de deposição e conciliando baixo custo de operação. É necessária alta temperatura ( $\geq 800^{\circ}\text{C}$ ) no tratamento térmico para adquirir as características químicas e físicas exigidas para este revestimento (Huerta *et al.*, 2012).

Filmes finos de  $\text{CeO}_2$  dopado com Eu foram produzidos por Fu *et al.* (2014) utilizando o spin coating com velocidade de rotação de 3000 rpm por 30 s sobre substrato de sílica fundida em seguida aquecido a  $300^{\circ}\text{C}$  por 3min. O processo de spin coating e o aquecimento a  $300^{\circ}\text{C}$  foi repetido 8 vezes e então as amostras foram levadas a tratamento térmico à  $700^{\circ}\text{C}$  em ar atmosférico por 3 h e resfriado em temperatura ambiente.

A figura 2.16 mostra que os filmes exibiram três picos principais de emissão fotoluminescente centrados em 591 nm, 611 nm e 632 nm quando excitados sob a radiação ultravioleta de 338nm. Estes picos correspondem às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Os filmes emitiram luz na cor laranja-vermelho. Foi relatado que o estado de valência do Ce foi predominantemente  $4+$ . A diferença dos raios iônicos do  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å) e do dopante  $\text{Eu}^{3+}$  (1,066 Å) provocaram distorções estruturais induzidas pelo Eu que contribuíram para a emissão de luz de transição dipolo elétrico  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  mostrada na figura 2.16. Os filmes de  $\text{CeO}_2$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  mostraram potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

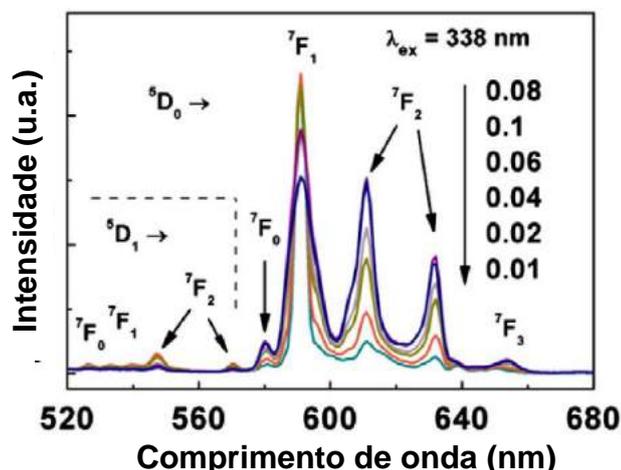


Figura 2.16 – Espectro de emissão do filme fino de  $Ce_{1-x}Eu_xO_2$  ( $x= 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08$  e  $0,1$ ) depositados sobre substrato de sílica fundida, excitado a 338nm (Fu et al.,2014 - adaptado).

### 2.7.2- Pulverização Catódica

A pulverização catódica é um método de deposição física em fase vapor (PVD). Essa técnica também é conhecida como sputtering. Esse sistema é composto por uma câmara com gás inerte, geralmente argônio (Ar), em baixa pressão, na faixa de 1 a 100 mTorr. No interior da câmara há duas placas metálicas paralelas onde são colocados o alvo e o substrato. O funcionamento da pulverização catódica é baseado na transferência controlada de átomos do alvo para o substrato, onde o filme é formado. A figura 2.17 representa a estrutura física e funcionamento do sputtering.

Os íons positivos do gás de argônio, introduzido no interior da câmara de deposição, são produzidos através de uma descarga luminescente que se auto-sustenta e é provocado pela aplicação de campo elétrico entre as duas placas metálicas (eletrodos), sendo o alvo negativo (catodo) e o suporte da amostra positivo (anodo). Ou seja, os elétrons presentes no gás são acelerados devido ao campo elétrico aplicado que ao se colidirem se ionizam.

Estes elétrons têm energia suficiente para emitir elétrons secundários que provocam colisões com átomos ou moléculas do gás, criando desta forma mais íons e gerando o plasma. Os íons positivos gerados no plasma são acelerados e bombardeiam o alvo, que se encontra num potencial negativo, ejetando átomos do material por transferência de momento. Eles atravessam a região onde existe a

descarga luminescente e são depositados sobre o substrato onde a formação e a nucleação do filme se processam.

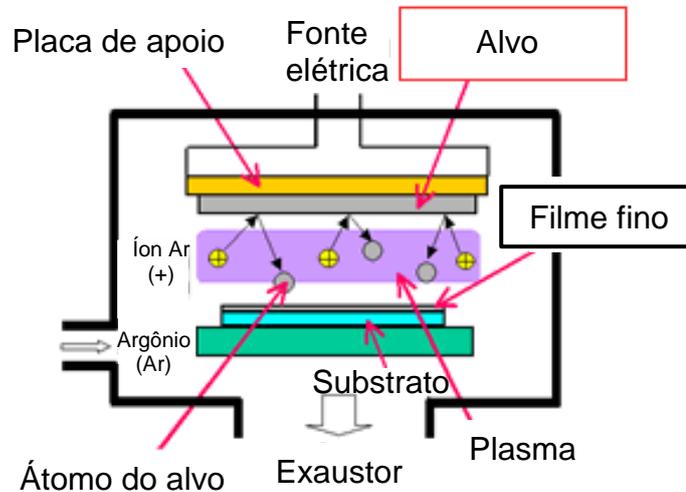


Figura 2.17 – Sistema de deposição da pulverização catódica (KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, acesso 2015 - adaptado).

Existem alguns tipos do sistema sputtering os que o diferem, basicamente, é a forma de ionização dos átomos. O sputtering pode ser utilizado nas configurações DC, quando um potencial contínuo é aplicado no alvo, ou RF, quando é aplicada no alvo uma tensão alternada de frequência elevada. No sputtering magnetron são introduzidos ímãs atrás do alvo com o objetivo de formar campos magnéticos para aumentar a ionização e, conseqüentemente aumentar a taxa de deposição dos átomos sobre o substrato. No sputtering reativo é inserido um gás reativo junto ao gás inerte que provoca diferentes reações com o material do alvo.

A pulverização catódica se caracteriza por oferecer uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande, ter controle preciso da espessura do filme, ter controle da cobertura de degrau e estrutura de grão e por fazer deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos. Mas o equipamento utilizado nesse tipo de deposição apresenta um custo elevado e, além disso, é necessário ter cuidado, pois alguns materiais se degradam por causa do bombardeamento de alta energia Tatsch (2013). Este método de deposição tem grande preferência em inúmeros ramos da indústria devido à alta relação versatilidade/custo.

As pesquisas produzidas por Chen *et al.* (2014) tiveram por objetivo analisar as propriedades fotoluminescentes dos filmes de HfO<sub>2</sub> como-depositados e dopados com Ce. Para a produção dos filmes foi utilizada a técnica sputtering magnetron RF usando uma pressão de base da câmara de vácuo foi de  $2 \times 10^{-4}$  Pa e potência de 80 W. A deposição ocorreu sobre o substrato de Si (100) monocristalino do tipo p. A distância do alvo para o substrato foi fixada em 7 cm.

A figura 2.18 mostra o comportamento dos filmes de HfO<sub>2</sub> dopados com Ce como-depositados, após tratamento térmico em ambiente e em vácuo numa temperatura de 1100°C durante 1 h.

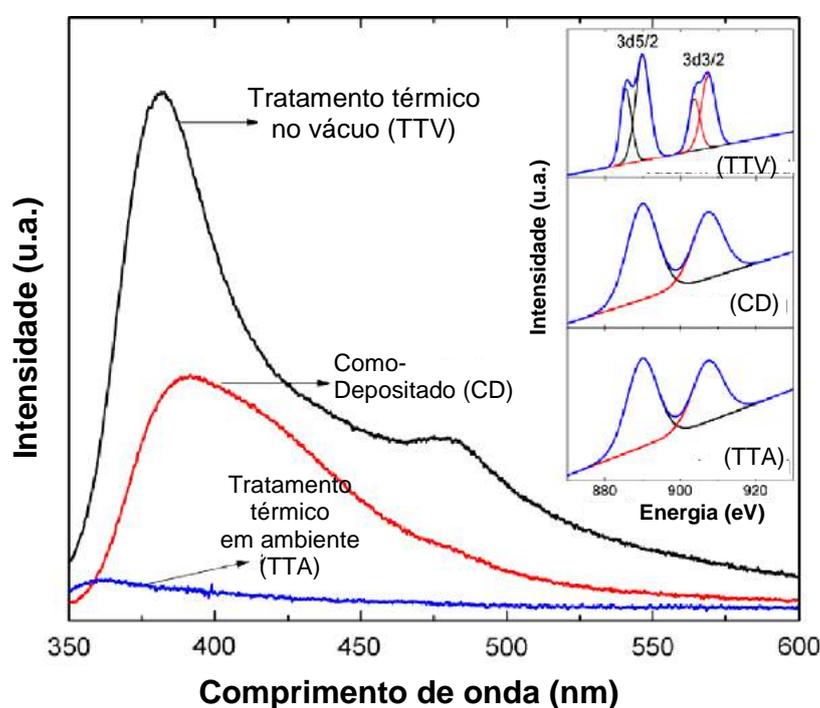


Figura 2.18 - Espectros de emissão fotoluminescente do HfO<sub>2</sub> dopado com Ce sob diferentes condições de tratamento térmico (Chen *et al.*, 2014 – adaptado).

Foram produzidas amostras com diferentes concentrações de Ce (9,4 % at., 12,1 % at. e 14,6 % at.) e realizado tratamento térmico em vácuo. Como se pode observar na figura 2.19 o espectro fotoluminescente apresenta duas bandas. A banda de emissão 5d-4f do íon Cério, já conhecida e esperada, apareceu no espectro.

A intensidade da banda de emissão 5d-4f inicialmente aumenta com a concentração da dopagem, atingindo o máximo com a concentração de 12,1 % at. e decresce com o aumento da concentração relacionado ao quenching. Ao mesmo

tempo, a intensidade da banda fotoluminescente relacionada com vacância de oxigênio das amostras diminui com o aumento da concentração de dopagem. De acordo com Chen *et al.* (2014) esta redução está relacionada a presença do cério que pode eficazmente reduzir a concentração de vacância oxigênio.

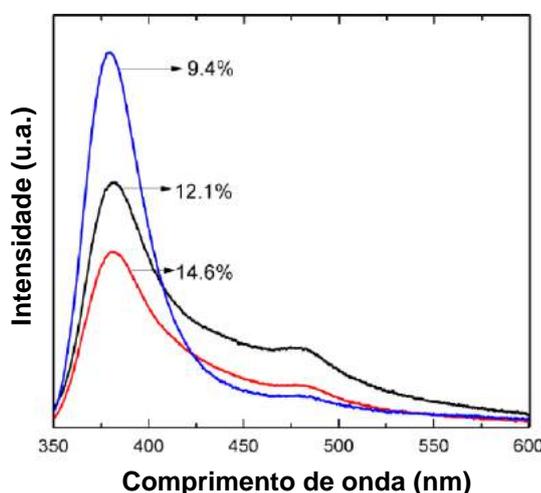


Figura 2.19 – Espectro fotoluminescente de HfO<sub>2</sub> dopado com Ce em diferentes concentrações (Chen *et al.*, 2014 – adaptado).

### 2.7.3- Spray-Pirólise

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

Assim que a solução chega ao substrato ocorre à vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (Ohring, 1991).

A figura 2.20 mostra o esquema de deposição por spray-pirólise pressurizado, mas existem outros sistemas de spray-pirólise. O que os determinam são os atomizadores que apresentam uma construção diferente para a formação das gotículas. Há por exemplo, o spray-pirólise ultrassônico na qual o atomizador produz comprimentos de ondas curtas através de uma frequência de ultrassom (altas

frequências); e o spray-pirólise eletrostático onde a solução é exposta a um alto campo elétrico por meio de eletrodos introduzidos no atomizador (Falcade, 2010).

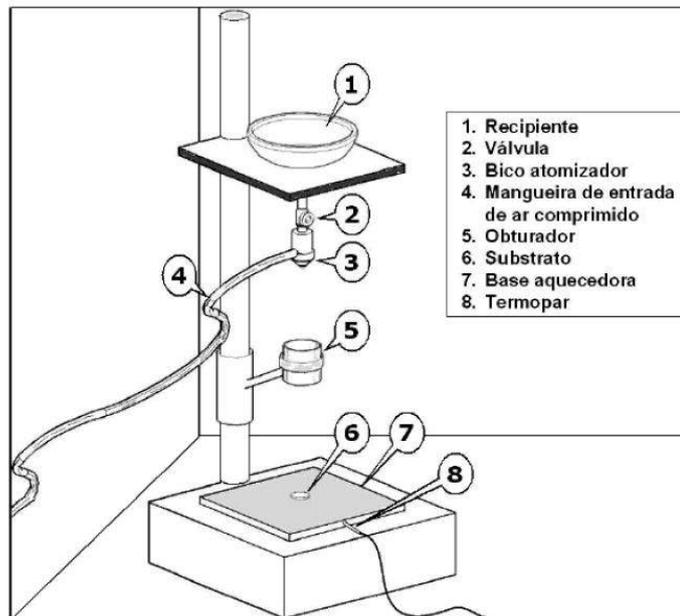


Figura 2.20- Esquema do método de deposição spray-pirólise (Rabelo, 2009 – adaptado).

O spray-pirólise apresenta algumas características que tem atraído o interesse em adotar esse sistema para a produção de filmes e também de pó (Kang *et al.*, 2005), como por exemplo (Perednis e Gauckler, 2004; Dhonge *et al.*, 2011):

- Simplicidade: o sistema de processamento é simples, não requer materiais sofisticados e não precisa utilizar sistema de vácuo.
- Custo: baixo custo para o funcionamento do sistema. Isto se deve a ausência do sistema de vácuo e também porque a tecnologia utilizada é simples. Oferece um bom custo-benefício.
- Eficiência: é considerado eficiente, pois produz filmes de boa qualidade comparáveis com os produzidos por um sistema mais sofisticado. Além disso, apresenta elevada taxa de deposição.
- Versatilidade: produz diferentes tipos de filmes, com aplicações distintas, variando os parâmetros de deposição obtém filmes com diferentes propriedades e morfologias, possibilidade de produzir filmes com várias camadas.

Há alguns parâmetros no sistema spray-pirólise, cujo controle é importante, pois influenciam na qualidade e propriedades físicas dos filmes produzidos. Os principais parâmetros são:

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

Os parâmetros de deposição influenciam no processo de deposição. Para obter um filme de qualidade esses parâmetros devem ser ajustados. Como é um processo de vaporização a temperatura do substrato exerce grande influência.

As gotículas da solução que saem do spray em direção à superfície do substrato devem passar pelo processo da evaporação de modo que somente o precursor, sem o solvente, alcance a superfície do substrato na fase gasosa, ocorrendo a reação química sobre o substrato formando desta forma o filme. Porém, o processo nem sempre acontece dessa maneira, pois as gotículas saem do bico atomizador com tamanhos diferentes, conseqüentemente algumas gotas evaporam antes e outras depois de chegarem sobre a superfície. Isso implica de forma negativa na qualidade do filme, pois possibilitará a formação de trincas, superfície rugosa e baixa aderência ao substrato.

A concentração da solução precursora influencia na densidade e espessura do filme. O fluxo da solução e a temperatura do substrato são dois parâmetros importantíssimos na deposição por spray-pirólise, visto que eles exercem grande influência nas propriedades do filme.

Quanto maior o fluxo mais solução é lançada por minuto sobre o substrato aquecido que dependendo da temperatura a solução evapora rapidamente quase não chegando sobre a superfície, isto em temperaturas mais elevadas, porém se a temperatura for baixa a solução pode chegar ainda na forma líquida sobre o substrato. O aumento do fluxo pode provocar o aparecimento de trincas devido ao choque térmico que ocorre quando a solução chega ao substrato aquecido. Alguns processos ocorrem desde quando a solução é ejetada do atomizador até chegar à superfície do substrato aquecido.

Viguié e Spitz (1975) propuseram quatro processos de deposição que acontecem com as gotículas com o aumento da temperatura, como é mostrado na figura 2.21.

Em temperaturas baixas a gotícula é lançada sobre o substrato, o solvente vai evaporando durante a trajetória, mas ainda cai em fase líquida sobre o substrato e se decompõe (processo A). Em temperaturas mais elevadas (processo B) o solvente é evaporado completamente durante o percurso da gota e precipitado seco ao substrato, onde ocorre a decomposição. Ao aumentar a temperatura (processo C) o solvente evapora completamente antes da gotícula atingir o substrato. Em seguida, o vapor difunde-se para o substrato passando pelo típico processo CVD, onde somente o precursor, sem o solvente, alcança o substrato na fase gasosa. Desta forma consegue-se produzir filmes mais lisos e mais aderentes ao substrato. Já em temperaturas ainda mais elevadas (processo D) o solvente e também o precursor vaporizam rapidamente bem antes de atingir o substrato, ou seja, a reação química em fase de vapor ocorre antes do precursor alcançar o substrato, por conseguinte, partículas sólidas são formadas.

Esses mesmos processos ocorrem quando se mantém a temperatura constante e vai reduzindo tamanho das gotículas (Siefert, 1984).

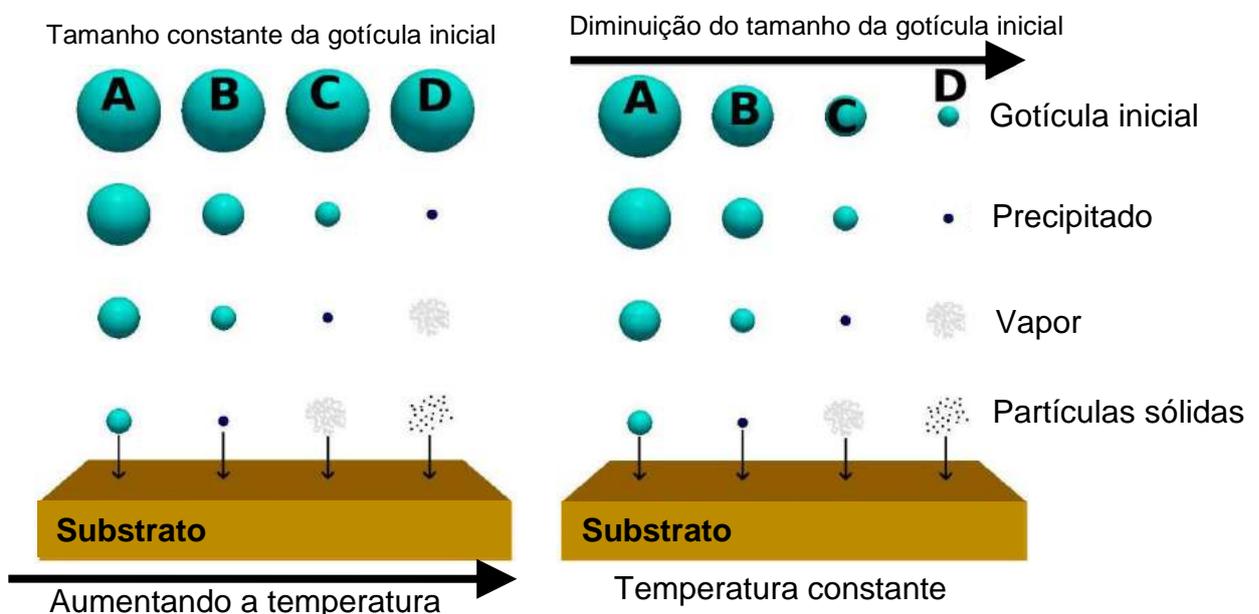


Figura 2.21 - Quatro processos que podem ocorrer com a gotícula à medida que são transportadas a partir do bico atomizador até o substrato quando a temperatura (à esquerda) ou o tamanho de gotícula inicial (à direita) são variados (Viguié e Spitz, 1975 e Siefert, 1984 – adaptado).

O processo C é o ideal para a deposição dos filmes. Entretanto, não é possível ter apenas esse processo na deposição, pois o atomizador, mesmo que a maioria apresente o mesmo tamanho, gera várias gotículas com tamanhos diferentes. Isso provoca a ocorrência de mais de um processo ao mesmo tempo durante a deposição.

Por sua vez a pressão do gás de arraste é importante para a projeção da solução sobre a superfície do substrato influenciando na formação do filme. O tempo de deposição também acarreta na espessura do filme, maior tempo de deposição mais espesso será o filme, principalmente aliado à baixa temperatura e maior fluxo de solução. A distância entre o bico atomizador e o substrato determina a área de abrangência do spray. O spray lança a solução em forma de um cone. Isto interfere na uniformidade com que a solução vai cobrir a superfície do substrato.

Geralmente a deposição por spray-pirólise é realizada entre 300 – 600 °C, sem a necessidade de realizar tratamento térmico para obter um revestimento de boa qualidade, além disso, os íons dopantes são facilmente incorporados (Huerta *et al.*, 2012).

## **2.8 - Filmes de alumina**

A alumina é um material bastante empregado em diversas aplicações. Ela possui algumas características interessantes, comentadas no item 2.2, que levaram a escolha desta para esta tese. Nesta tese um dos pontos de grande relevância é que a alumina é um bom hospedeiro para incorporar íons de terras raras e íons de metais em transição.

Neste tópico serão apresentados alguns filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  intrínseco, dopado e co-dopado por diversificados elementos e depositados por diferentes métodos que contribuirá para análise das propriedades estrutural, morfológica, composicional e ótica sob diferentes parâmetros.

### **2.8.1- Propriedades estrutural e morfológica**

De acordo com as pesquisas de Balakrishnan *et al.* (2014) “verificou-se que a formação de fase dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depende da natureza dos substratos, método de deposição e parâmetros de processamento”.

Conforme as bibliografias pesquisadas, filmes de alumina apresentaram estrutura não cristalina na forma como-depositada, ou seja, os filmes produzidos são

considerados materiais amorfos. Como é o caso dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  e  $\text{TbCl}_3$  produzidos por González et al. (2013). Eles utilizaram substrato de vidro, a técnica de deposição utilizada foi o spray-pirólise ultrassônico e a temperatura de deposição de  $400^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

A difração de raios X dos filmes mostrou uma banda muito larga independente dos dopantes, como se pode observar na figura 2.22. Trabalhando com um fluxo de  $1\text{mL}/\text{min}$ , a espessura do filme foi de  $5\ \mu\text{m}$  e apresentou uma rugosidade de aproximadamente  $0,66 \pm 0,03\ \mu\text{m}$ .

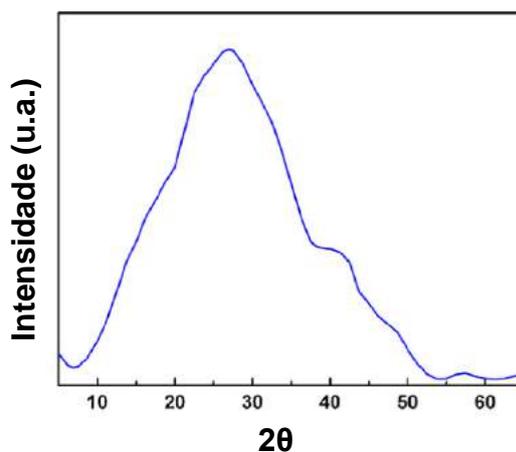


Figura 2.22 – Difratograma de raios X do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Ce, Eu, Tb depositado por spray-pirólise ultrassônico (González et al., 2013 - adaptado).

Semelhantemente, Huerta *et al.* (2012) relataram que os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{EuCl}_3$ , independente da porcentagem da dopagem, que variou de 1 a 15% at., tiveram comportamento amorfo. Foi utilizado o substrato de quartzo e o método de deposição spray-pirólise ultrassônico, com temperatura de deposição de  $600^\circ\text{C}$  e o fluxo de  $5\ \text{ml}/\text{min}$  durante 10 minutos, figura 2.23, tendo sido obtido um filme com a espessura de  $15\ \mu\text{m}$  e com rugosidade média de  $4\ \mu\text{m}$ .

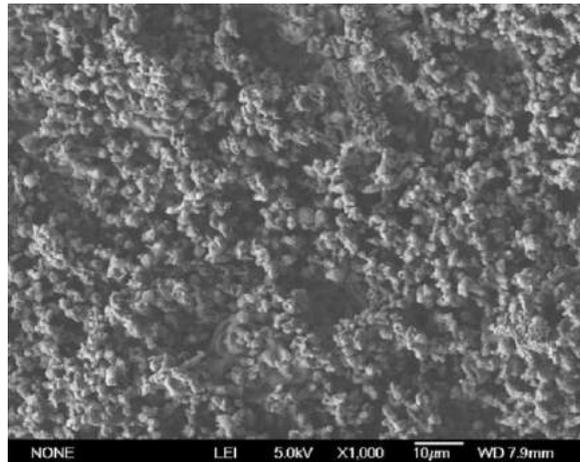


Figura 2.23 - Micrografia obtida por MEV da morfologia de superfície do filme de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 1%at. de EuCl<sub>3</sub> depositado a 600°C pelo método spray-pirólise ultrassônico (Huerta et al., 2012 - adaptado).

Filme de alumina intrínseco depositado por spray-pirólise convencional à temperatura de 300 °C produzido por Viana (2005) formaram muitas trincas por toda a superfície, como mostra a figura 2.24.

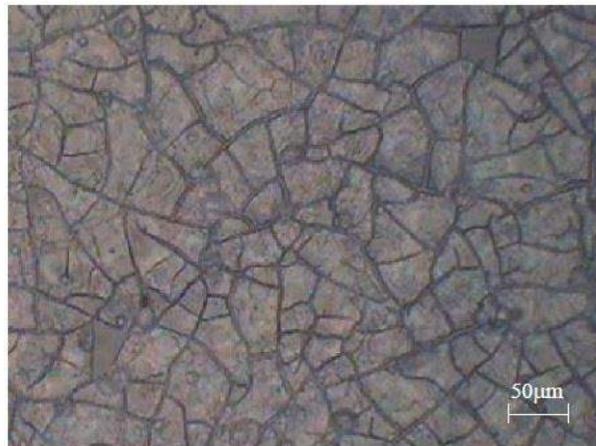


Figura 2.24 - Micrografia ótica, utilizando campo claro, da morfologia da superfície de um filme de alumina intrínseco depositado a 300 °C. Aumento de 200X. (Viana, 2005).

Ao analisar o efeito da temperatura de deposição sobre a morfologia dos filmes de alumina dopados com 5% at. de Ce depositados por spray-pirólise convencional nas temperaturas do substrato em 350, 400 e 500 °C, figura 2.25, Viana (2005) relata 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”.

Segundo Viana (2005) os filmes de alumina intrínseco e dopado com Ce produzidos não apresentaram estrutura cristalina.

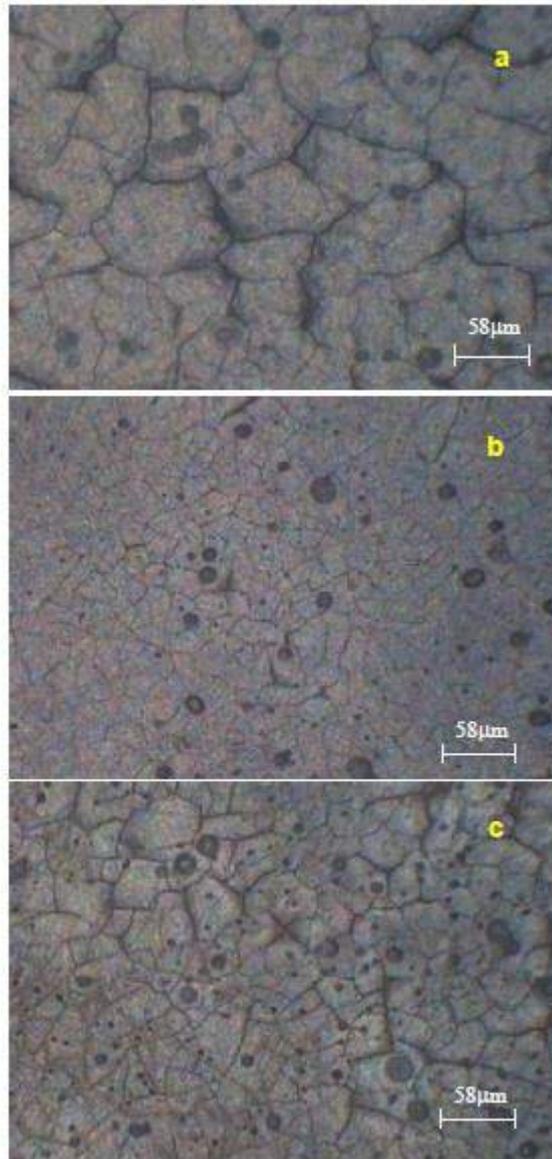


Figura 2.25 - Micrografias óticas da morfologia da superfície de filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de cério e depositados a (a) 350 °C; (b) 400 °C e (c) 500 °C. Aumento de 200X. (Viana, 2005).

As pesquisas de Prasanna *et al.* (2012) sobre filmes de alumina produzidos por magnetron sputtering DC reativo indicaram uma estrutura amorfa. Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro e Si <100> na temperatura ambiente. A

princípio variou-se a pressão de gás oxigênio e a potência até obter a melhor relação atômica O/Al de 1,59 trabalhando com a pressão do gás reativo (oxigênio) 0,03 Pa e potência de 70 W. Após tratamento térmico em vácuo nas temperaturas de 350 °C, 550 °C e 750 °C durante 60 minutos, os filmes se mantiveram amorfos até 550°C como pode-se observar na figura 2.26.

Um pequeno pico de difração é apresentado no ângulo de 52,6° (JCPDS, ICDD No. 81-2267) referente à reflexão dos raios X no plano (024) do cristal termodinamicamente estável  $\alpha$ -alumina. O pico fica mais intenso para tratamento em 750 °C. Os filmes apresentaram uma morfologia de superfície suave com uma rugosidade média variando em 3,2 nm (como-depositado) até 4,53 nm (após tratamento térmico). Usando a equação de Scherrer foi realizado o cálculo do tamanho do cristalito nos filmes tratados a 550 e 750 °C que apresentaram 81 e 85 nm, respectivamente.

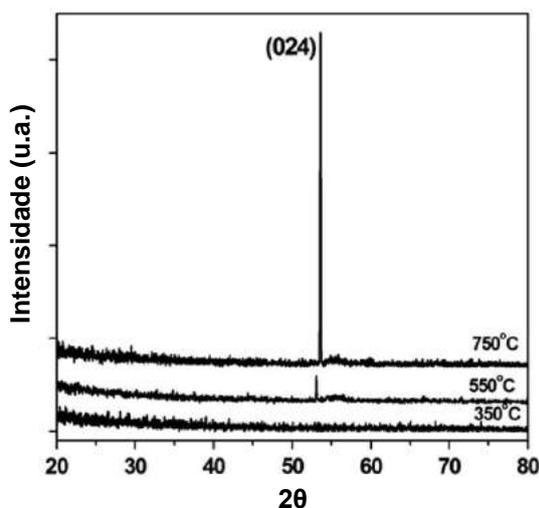


Figura 2.26 - Difratoograma de raios X dos filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositados por sputtering após tratamento térmico a 350, 550 e 750 °C (Prasanna et al., 2012 - adaptado).

Nayar *et.al* (2014) produziram filmes de alumina, sobre substrato de sílica fundida, através da técnica da evaporação por feixe de elétrons (EFE). A deposição foi realizada durante 52 minutos com espessura de 350 nm. Os filmes amorfos passaram por tratamento térmico em algumas temperaturas no intervalo de 400-1130 °C. A difração de raios X, figura 2.27, mostra que a cristalização começa em 800 °C e produz as fases  $\gamma$  e  $\delta$ -alumina. Nas temperaturas mais elevadas de 1050-1130 °C crescem as fases  $\delta$  e  $\theta$ -alumina.

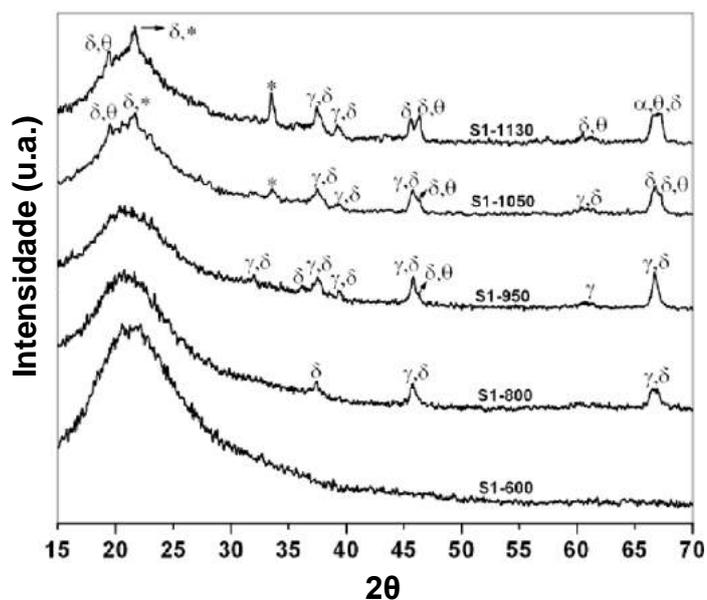


Figura 2.27 - Difractogramas de raios X dos filmes de alumina depositados por EFE em função do tratamento térmico após deposição. Os picos marcados como \* são devidos à fase  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (Nayar et al., 2014 – adaptado).

Os difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn depositados em 300°C e 400°C utilizando spray-pirólise convencional, produzidos por Henrique (2014), mostram uma estrutura cristalina com a identificação de duas fases, figura 2.28. Os quatro primeiros picos da varredura correspondem a fase da gibsitá  $\text{Al}(\text{OH})_3$  identificados pelo arquivo PDF#70-2038. Os três últimos picos de menor intensidade se referem à fase de óxido de alumínio hidratado  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  identificados pelo arquivo PDF#03-0146. A gibsitá é um material precursor da alumina. À medida que a temperatura é elevada o hidróxido vai perdendo moléculas de água ocasionando transformações e passagens de fase até alcançar a sua fase mais estável, a alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Nessas transformações há a formação de hidróxido ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e os oxidróxidos de alumínio ( $\text{AlOOH}$ ).

Henrique (2014) utilizou os três picos mais intensos para realizar os cálculos do tamanho dos cristalitos dos filmes de óxido de alumínio intrínseco e co-dopados. Para isto foi utilizado a equação de Scherrer. Como se pode observar na tabela 2.4 não houve uma alteração significativa do tamanho do cristalito para os filmes analisados.

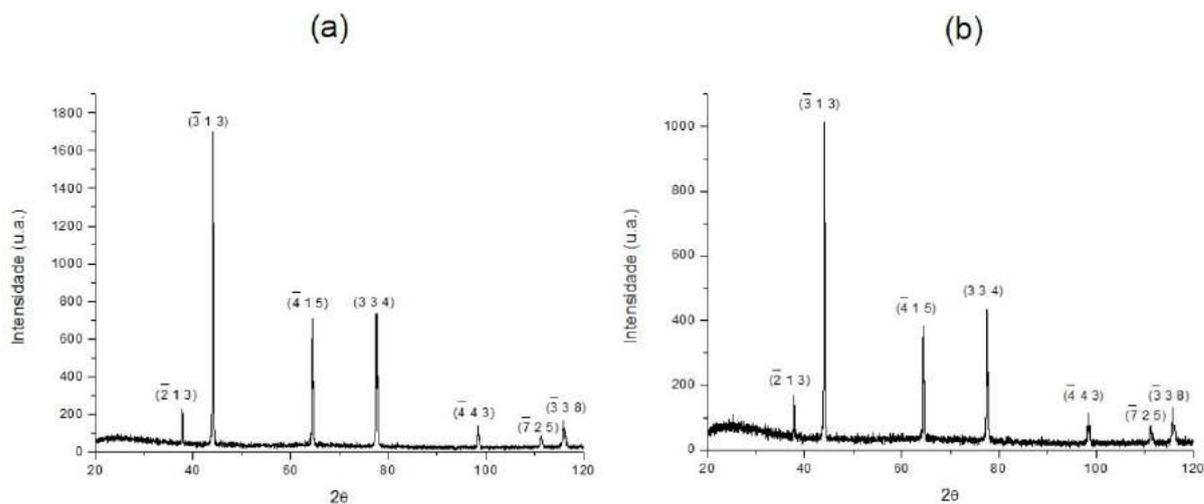


Figura 2.28 – Difratomogramas de raios X dos filmes de óxido de alumínio co-dopados com Ce, Tb e Mn depositados por spray-pirólise em (a) 300°C e (b) 400°C (Henrique, 2014).

Tabela 2.4 - Tamanho de cristalitos para os filmes de óxido de alumínio calculados pela equação de Scherrer (Henrique, 2014).

Filme de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Temperatura de deposição (°C)	Diâmetro do cristalito (nm)
Intrínseco	300	43,56
Co-dopado com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn	300	45,12
	400	45,12

De acordo com Henrique (2014) os filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn apresentaram uma redução na quantidade de trincas/área com o aumento da temperatura de deposição. Os filmes também mostraram pouca aderência ao substrato, principalmente nas temperaturas mais baixas (300 e 350°C). Essas características podem ser observadas na figura 2.29. Quando depositado em 450°C a solução evapora mais rapidamente antes de chegar à superfície do substrato, revelando uma não continuidade do filme sobre o substrato. Os valores da espessura dos filmes foram de 5,52  $\mu\text{m}$ , 4,66  $\mu\text{m}$ , 3,77  $\mu\text{m}$  e 2,77  $\mu\text{m}$  quando depositados em 300, 350, 400 e 450°C, respectivamente. O tempo de deposição foi de 3 minutos.

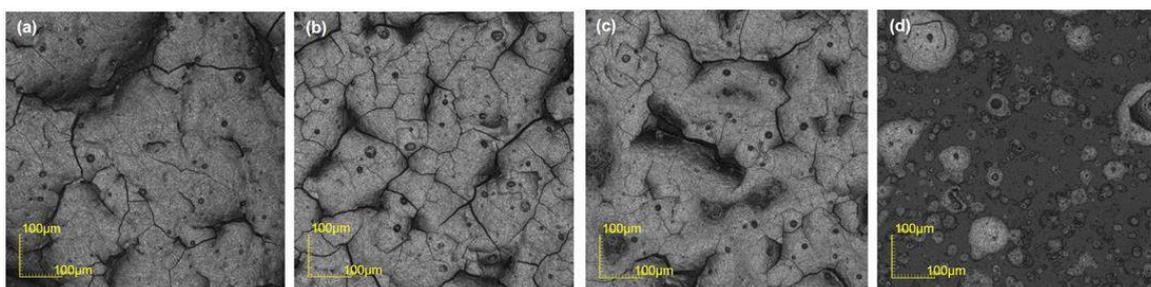


Figura 2.29 – Micrografias obtidas por microscopia confocal de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn, depositados por spray-pirólise em (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C e (d) 450°C. Aumento de 430X (Henrique, 2014).

Verifica-se que de um modo geral os filmes de alumina apresentam a característica de serem amorfos quando depositados em baixa temperatura, independentemente do tipo de substrato utilizado, da técnica de deposição e se o filme é intrínseco ou dopado. De acordo com Nayar *et.al* (2014) ainda não é completamente compreendido porque óxido de alumínio, que não é um formador de vidro e não foi sintetizado sob a forma amorfa na maior parte, produz fase amorfa, mesmo em alta temperatura de substrato de 600 °C, por deposição de filmes finos.

Estudos sobre filmes amorfos e cristalinos de alumina revelaram que fração significativa de íons  $\text{Al}^{3+}$  estão em penta-coordenação com íons de oxigênio em alumina amorfa e que é esta característica estrutural, ou seja, a presença de  $\text{AlO}_5$  que cria desordem e impede o desenvolvimento da fase de alumina cristalina (Lee *et.al*, 2010).

Quando se deseja obter filmes cristalinos de alumina realiza-se o tratamento térmico após a deposição utilizando altas temperaturas. Entretanto, considerando a aplicação dos filmes de alumina dopados com íons trivalentes com finalidade fotoluminescente, sabe-se que em altas temperaturas ocorre uma redução na luminescência devido à oxidação dos íons trivalentes. Todavia, Chen *et al.* (2014) ao trabalhar com  $\text{HfO}_2$  dopado com Ce realizou tratamento em vácuo numa temperatura de 1100 °C relatando um aumento na intensidade de emissão fotoluminescente. Isso mostra a influência da atmosfera de tratamento térmico sobre a amostra.

Em relação à morfologia, eliminar as trincas é um desafio. Alguns pontos importantes devem ser levados em consideração com o objetivo de extingui-las como, por exemplo, a temperatura de deposição e o fluxo da solução precursora,

comentados no item 2.7.3, e a utilização de um substrato que apresente coeficiente de expansão térmica compatível com o do filme.

### 2.8.2- Propriedades óticas

Khatibani e Rozati (2014) analisaram as propriedades óticas, tais como, a transmitância e gap ótico, dos filmes de óxido de alumínio depositados por spray-pirólise em diferentes molaridades e em duas temperaturas do substrato. A tabela 2.5 mostra os filmes produzidos e a identificação de cada um.

Tabela 2.5 – Identificação das amostras (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado)

	0.10 M	0.15 M	0.20 M	0.25 M
250 °C	A1	B1	C1	D1
500 °C	A2	B2	C2	D2

Os espectros de transmitância ótica dos filmes de alumina depositados em 250 °C e 500 °C são mostrados na figura 2.30. Khatibani e Rozati (2014) relatam que com o aumento da molaridade as transmitâncias dos filmes têm uma tendência decrescente, além disso, a redução da espessura dos filmes também influencia no aumento da transmitância. Na tabela 2.6 são discriminadas as espessuras dos filmes e o valor da transmitância no comprimento de onda de 550 nm.

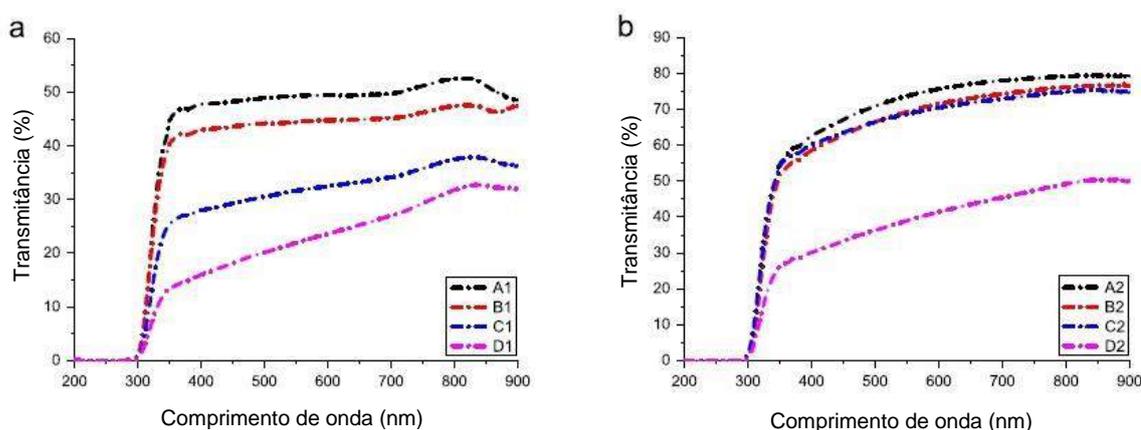


Figura 2.30 – Espectros de transmitância ótica dos filmes de alumina (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado).

Tabela 2.6 – Medida da espessura e transmitância (em 550 nm) dos filmes de alumina (Khatibani e Rozati, 2014 - adaptado).

Amostra	Espessura (nm)	Transmitância (%)	Amostra	Espessura (nm)	Transmitância (%)
A1	5477	49	A2	1014	74
B1	6020	44	B2	2504	69
C1	8444	32	C2	1480	69
D1	6242	22	D2	3931	39

Em relação à fotoluminescência os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com Ce, Eu e Tb segundo González et al. (2013) foram excitados por uma radiação de 280 nm. Este comprimento de onda corresponde ao que LEDs baseados em AlGaIn requerem para funcionamento. O espectro figura 2.31 mostra uma banda larga na região do UV-azul que é associado à emissão  $5d \rightarrow 4f$  do cério, e bandas estreitas das transições do térbio ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6,5,4,3,2}$ ) e európio ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ ). Além disso, mostra o espectro de emissão do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado somente com Eu, excitado em 393nm, que apresenta uma transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

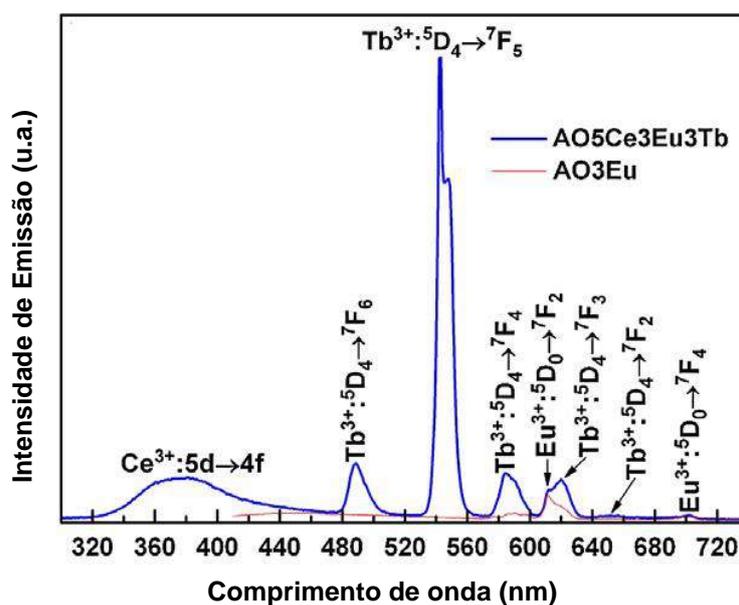


Figura 2.31 – Espectro de emissão dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com Ce, Eu e Tb depositados por spray-pirólise ultrassônico (González et al., 2013 - adaptado).

A mistura de todas essas emissões resultou numa luz verde amarelado, com coordenadas de cromaticidade CIE1931 de  $x = 0,32$  e  $y = 0,52$  como mostra a figura 2.32.

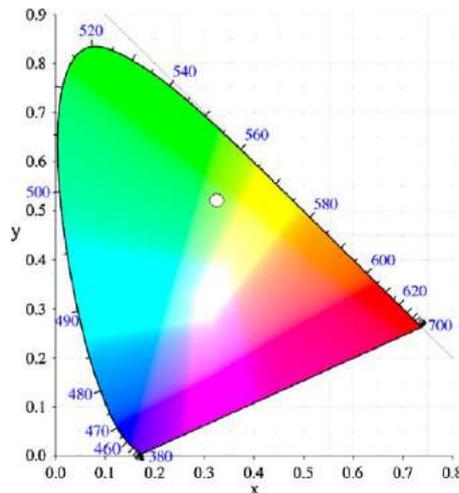


Figura 2.32 – Coordenadas da cromaticidade da emissão de luz do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Ce, Eu e Tb depositado por spray-pirólise ultrassônica excitado a 280 nm (González et al., 2013).

O espectro de emissão das amostras produzidas por Huerta *et al.* (2012),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  intrínseca e dopada com diferentes concentrações de Eu, mostra uma banda larga centrada em 415 nm ao ser excitada pela radiação ultravioleta de 250 nm. Observa-se que a intensidade de emissão diminui à medida que o teor de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta. Os filmes dopados apresentaram picos característicos do íon trivalente em 590, 615, 654, e 702 nm, correspondentes a transições radiativas entre os estados de energia eletrônica do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ , respectivamente como mostra a figura 2.33.

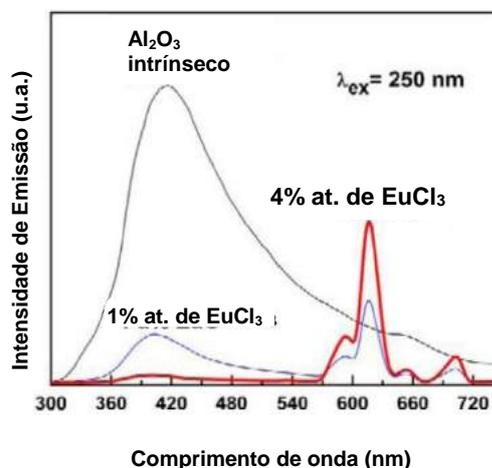


Figura 2.33 – Espectro de emissão do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  intrínseco e dopado com 1 e 4% at. de  $\text{EuCl}_3$ , depositados por spray-pirólise ultrassônica, com excitação de 250 nm (Huerta et al., 2012 - adaptado).

Martínez-Martínez *et al.* (2010) relataram o comportamento do filme de alumina co-dopado com íons de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  depositados a  $300^\circ\text{C}$  durante 6 minutos utilizando a técnica spray-pirólise ultrassônico sobre um substrato de vidro.

O espectro da figura 2.34 mostra uma banda larga no ultravioleta-azul associada à emissão  $5d \rightarrow 4f$  do cério, quatro bandas estreitas verde-vermelho devido a emissão do térbio  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6,5,4,3}$  e uma banda larga devido a emissão do manganês  $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(\text{S})$ . A combinação dessas emissões resultou na luz branca fria com coordenadas de cromaticidade  $x=0,30$  e  $y=0,32$ , de acordo com o digrama CIE 1931, com temperatura de 7320 K. A luz branca fria tem aplicações potenciais em iluminação pública.

Os autores relatam ainda que a intensidade de emissão do cério é reduzida quando colocado junto com o térbio e o manganês. Este fato evidencia que a transferência de energia a partir de íons  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  ocorre por meio de um processo não-radiativo. Essa transferência resultou na emissão da luz branca fria, atingindo uma eficiência de 85%. A eficiência da transferência de energia ( $\eta$ ) do  $\text{Ce}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$  e os íons  $\text{Mn}^{2+}$  foi medida a partir das intensidades de emissão do  $\text{Ce}^{3+}$  na ausência e na presença dos ativadores ( $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ) após a excitação a 312 nm.

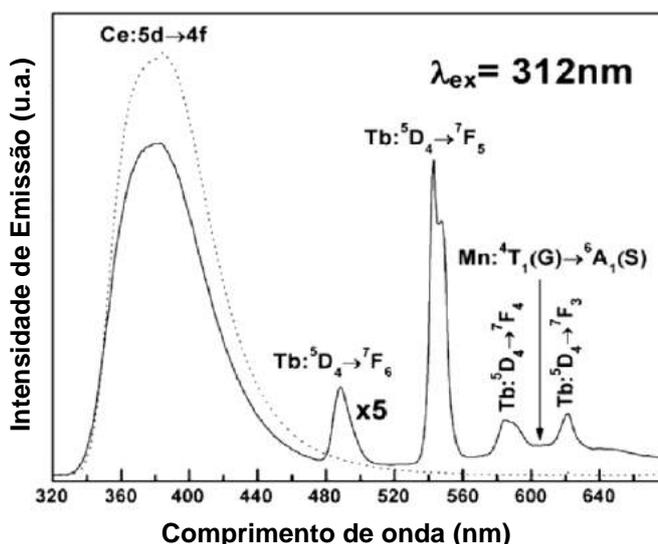


Figura 2.34 – Espectros de emissão do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com Ce, Tb e Mn (linha contínua) e filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com Ce (linha tracejada) filmes excitados em 312 nm. Note-se que o espectro de emissão do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com Ce, Tb e Mn é multiplicado por 5 (Martínez-Martínez *et al.*, 2010 - adaptado).

Os filmes produzidos por Henrique (2014) apresentaram transmitância ótica abaixo de 50%, com exceção do filme depositado em 450 °C. Na figura 2.35 é apresentada a curva da variação da (a) absorção e (b) transmitância em função do comprimento de onda para os filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês, depositados nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C. Nota-se que há baixa absorção na temperatura de 450 °C, já que a espessura do filme é bem menor que a das outras amostras. Observa-se que o filme depositado a 350 °C apresenta maior absorção em 300 nm, mas na região do comprimento de onda do visível, ou seja, aproximadamente de 400 a 700 nm o filme que mais absorve é o que foi depositado em 300°C.

A transmitância da amostra depositada a 300 °C ficou abaixo de 20%, valor que é considerado bom para a produção de filmes fotoluminescentes. Para esse caso é importante obter filmes que apresentam grande absorção da energia de excitação para assim emitirem luz. Observe que a temperatura de substrato em 450 °C é o que apresenta maior transmitância ótica, atingindo mais de 50% a partir da faixa do comprimento de onda de 410 nm. Este resultado reflete no desempenho da luminescência (figura 2.36), sendo este filme o que apresenta menor intensidade.

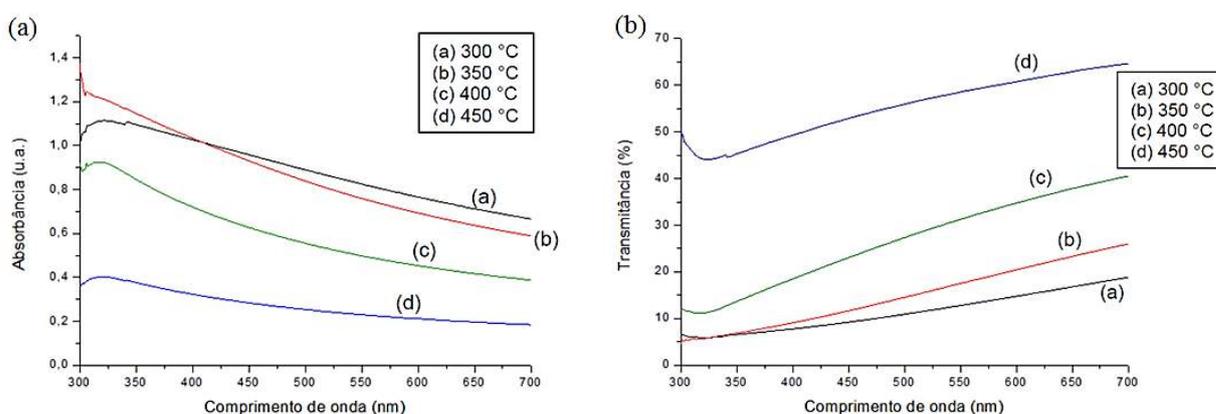


Figura 2.35 - Curva da variação da absorção (a) e transmitância ótica (b) em função do comprimento de onda para filmes de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositados em 300, 350, 400 e 450°C (Henrique, 2014).

Na figura 2.36 são mostrados os espectros de emissão fotoluminescente para filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn, produzidos por Henrique (2014), quando excitados pelo comprimento de onda de 300nm. Quatro picos centrados em

363 nm, 437 nm, 548nm e 614 nm se destacam nos espectros. O terceiro pico provavelmente é influenciado pela presença do térbio na solução. Outro fato interessante a ser notado é que no primeiro pico ocorre uma queda brusca na intensidade da luminescência quando a temperatura de deposição é aumentada, fato que provavelmente está associado à alteração de valência do cério.

Também foi relatado pela autora uma redução na intensidade de luminescência da faixa que é associada ao cério, primeira banda larga do espectro, da amostra do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopado com Ce, Tb e Mn comparado ao filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado somente com cério. Fato semelhante a esse também foi relatado por Martínez-Martínez *et al.*(2010) que evidencia a transferência de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  para os outros íons.

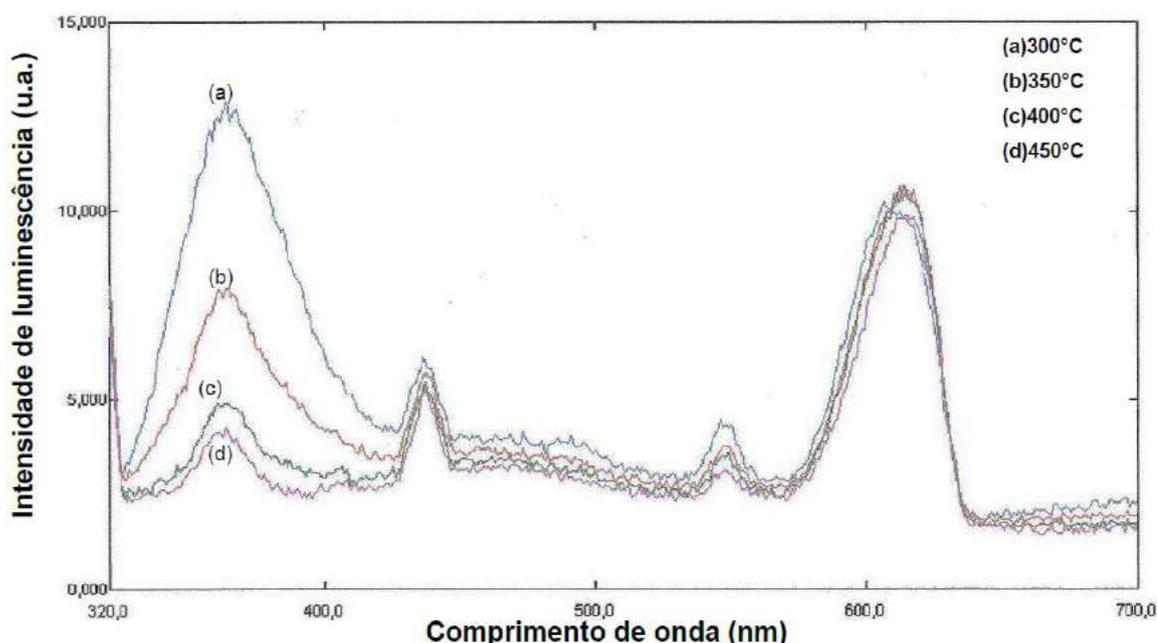


Figura 2.36 – Espectros de emissão de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn depositados por spray-pirólise em 300, 350, 400 e 450°C (Henrique, 2014).

Os filmes de alumina dopados separadamente pelos elementos Ce, Tb e Mn emitiram luz na cor azul, azul-esverdeado e vermelho, respectivamente. Sabe-se que com as cores primárias, azul, verde e vermelho obtém-se a cor branca. Ao produzir amostras de alumina co-dopados com 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês foi possível obter a luz branca quando submetido ao comprimento de onda na faixa do ultravioleta 300 nm, como mostra a figura 2.37.



Figura 2.37 – Amostra do filme de alumina co-dopado 5% at. de cério, 1% at. de térbio e 1% at. de manganês depositado na temperatura de 300°C no fluorímetro sendo excitado em 300nm e irradiando luz branca (Henrique, 2014).

Um ponto em comum entre os exemplos citados acima é que todos trabalham com a energia de excitação no comprimento de onda do ultravioleta. Isso deve ser porque os íons ativadores de luminescência correspondem bem a esse estímulo com emissões mais satisfatórias e melhor rendimento de cor, como foi relatado por Yuhua *et al.* (2015). As referências bibliográficas mostram a tendência e melhores resultados utilizando essa faixa do comprimento de onda. Nessa tese também utilizou o ultravioleta como fonte excitadora dos filmes produzidos, visto que uma das propostas desta tese é contribuir para aumentar a intensidade da emissão luminescente e obter um bom rendimento de cor das amostras.

### 2.8.3- Propriedade composicional

Em relação à análise composicional a tabela 2.7 mostra os filmes de  $Al_2O_3$  depositado por spray-pirólise ultrassônico produzidos por Huerta *et al.* (2012) foram dopados com 1, 4, 6, 8, 10 e 15% at. de  $EuCl_3$ . Os teores de porcentagem atômica de  $O^{2-}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  foram obtidos por análise EDS (Espectroscopia por dispersão de energia). Nas baixas concentrações de  $EuCl_3$  os filmes apresentam uma estequiometria perto de  $Al_2O_3$ . O teor de  $Eu^{3+}$  nos filmes é proporcional ao teor de  $EuCl_3$  na solução, atingiu a porcentagem de 12,1% at. quando a dopagem na solução foi de 15% at..

Tabela 2.7 – Teor de percentagem atômica de oxigênio, alumínio e európio através da EDS (Huerta *et al.*, 2012 - adaptado).

M	% at. em sol.(EuCl <sub>3</sub> )	% at. (O <sup>2-</sup> )	% at. (Al <sup>3+</sup> )	% at. (Eu <sup>3+</sup> )
70	1	58,0 ± 1,7	41,6 ± 1,5	0,4 ± 0,1
71	4	53,2 ± 1,9	43,5 ± 1,7	3,3 ± 0,3
72	6	54,5 ± 1,6	41,2 ± 1,3	4,3 ± 0,5
73	8	53,7 ± 1,8	39,4 ± 1,2	6,9 ± 0,3
74	10	55,1 ± 1,3	36,9 ± 1,2	8,0 ± 0,6
75	15	51,0 ± 1,7	36,9 ± 1,1	12,1 ± 0,3

Martínez-Martínez *et al.*(2010) realizaram a análise composicional, através da EDS, das amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: intrínseco (AO); dopado com 1% at. de TbCl<sub>3</sub> (AOT); dopado com 5% at. de CeCl<sub>3</sub> (AOC); dopado com 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 1% at. de TbCl<sub>3</sub> (AOCT) e dopado com 5% at. de CeCl<sub>3</sub>, 1% at. de TbCl<sub>3</sub> e 1% at. de MnCl<sub>2</sub> (AOCTM). A partir da tabela 2.8, pode-se notar que para a amostra intrínseca o teor de alumínio (32,7 at.%), oxigênio (62,8 at.%) e cloro (4,5 at.%) estão em conformidade com a estequiométrica do filme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, nos filmes dopados com Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> o teor de alumínio diminui em relação com o aumento do teor de oxigênio e cloro, de modo que os íons de cloro incorporados podem atuar como cargas compensadoras para preservar a neutralidade elétrica para os íons Mn<sup>2+</sup> substituindo cátions Al<sup>3+</sup>.

Tabela 2.8 – Porcentagem atômica de oxigênio, cloro, alumínio, cério, térbio e manganês dos filmes intrínseco e dopado medidos pela EDS (Martínez-Martínez *et al.*, 2010 - adaptado).

Filme	Oxigênio (% at.)	Cloro (% at.)	Alumínio (% at.)	Cério (% at.)	Térbio (% at.)	Manganês (% at.)
AO	62,8	4,5	32,7	-	-	-
AOT	62,5	4,8	32,0	-	0,7	-
AOC	63,1	5,4	29,8	1,7	-	-
AOCT	69,1	6,2	23,5	0,9	0,3	-
AOCTM	66,0	5,0	27,2	1,3	0,2	0,3

Observou-se que as emissões luminescentes aumentaram rapidamente a partir de uma determinada concentração de Ce passando por um máximo e depois diminuiu com a concentração de Ce acima de 1,1 % at na solução. Desta forma, nos filmes AOTC e AOTCM (com 5% at. de CeCl<sub>3</sub>) conseguiu-se medir 0,9 e 1,3% at. de

Ce<sup>3+</sup>, respectivamente, que estão perto do limiar para a máxima intensidade de emissão do cério. Dessa forma, conseguiram alcançar resultados muito bons de emissão luminescente.

Uma análise sobre a influência da concentração da dopagem de cloreto de disprósio (DyCl<sub>3</sub>) ao ser adicionado juntamente com o CeCl<sub>3</sub> na rede hospedeira Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi realizada a análise composicional dos filmes por EDS. A tabela 2.9 mostra as porcentagens atômicas relativas de oxigênio, cloro, alumínio, cério e disprósio em função do conteúdo CeCl<sub>3</sub> e DyCl<sub>3</sub> na solução precursora. Adotou-se AOC para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 5% at. de CeCl<sub>3</sub>, AOD para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 9% at. de DyCl<sub>3</sub>. Para os filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopados com: 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 3% at. de DyCl<sub>3</sub>, 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 6% at. de DyCl<sub>3</sub>, 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 9% at. de DyCl<sub>3</sub>, 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 11% at. de DyCl<sub>3</sub> e 5% at. de CeCl<sub>3</sub> e 14% at. de DyCl<sub>3</sub> foi referido mediante o termo da relação da concentração Dy<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> medidos pela EDS como AOCD1.5, AOCD2.3, AOCD4.1, AOCD6.0 e AOCD6.2, respectivamente.

Tabela 2.9- Porcentagem atômica de oxigênio, cloro, alumínio, cério e disprósio nos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com CeCl<sub>3</sub> e/ou DyCl<sub>3</sub> medida pela EDS. (Martínez-Martínez *et al.*, 2011 - adaptado)

Filme	Teor da solução (% at.)			Composição química (% at.)				
	CeCl <sub>3</sub>	DyCl <sub>3</sub>	O <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup> / Ce <sup>3+</sup>
<b>AOC</b>	5	-	66,9	5,3	26,6	1,2	-	
<b>AOD</b>	-	9	65,6	7,3	24,2	-	2,9	
<b>AOCD1,5</b>	5	3	64,3	7,7	24,7	1,3	2,0	1,5
<b>AOCD2,3</b>	5	6	65,8	7,7	22,9	1,1	2,5	2,3
<b>AOCD4,1</b>	5	9	68,0	7,4	20,5	0,8	3,3	4,1
<b>AOCD6,0</b>	5	11	68,0	6,9	21,6	0,5	3,0	6,0
<b>AOCD6,2</b>	5	14	62,2	7,1	24,2	0,9	5,6	6,2

A figura 2.38 mostra a que a intensidade de emissão dos filmes de alumina co-dopados depende da quantidade de disprósio. De forma que no filme AOCD1,5 (menor porcentagem atômica em relação ao cério) de baixa energia é mais intenso do que a de alta energia, mas como a quantidade de disprósio no que diz respeito à quantidade de cério aumenta o componente de alta energia se torna ligeiramente mais intensa comparado ao de baixo energia. Quando a porcentagem atômica do Dy

é maior que o do Ce, observa-se um *quenching* na intensidade de emissão do Ce. Isso está relacionado com o aumento da intensidade de emissão do Dy e o máximo é atingido para o filme AOCD6,0. No detalhe da figura 2.38 (b) é possível verificar a intensidade da emissão  ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$  do Dy referente à cor amarela em relação à proporção de  $Dy^{3+}/Ce^{3+}$ .

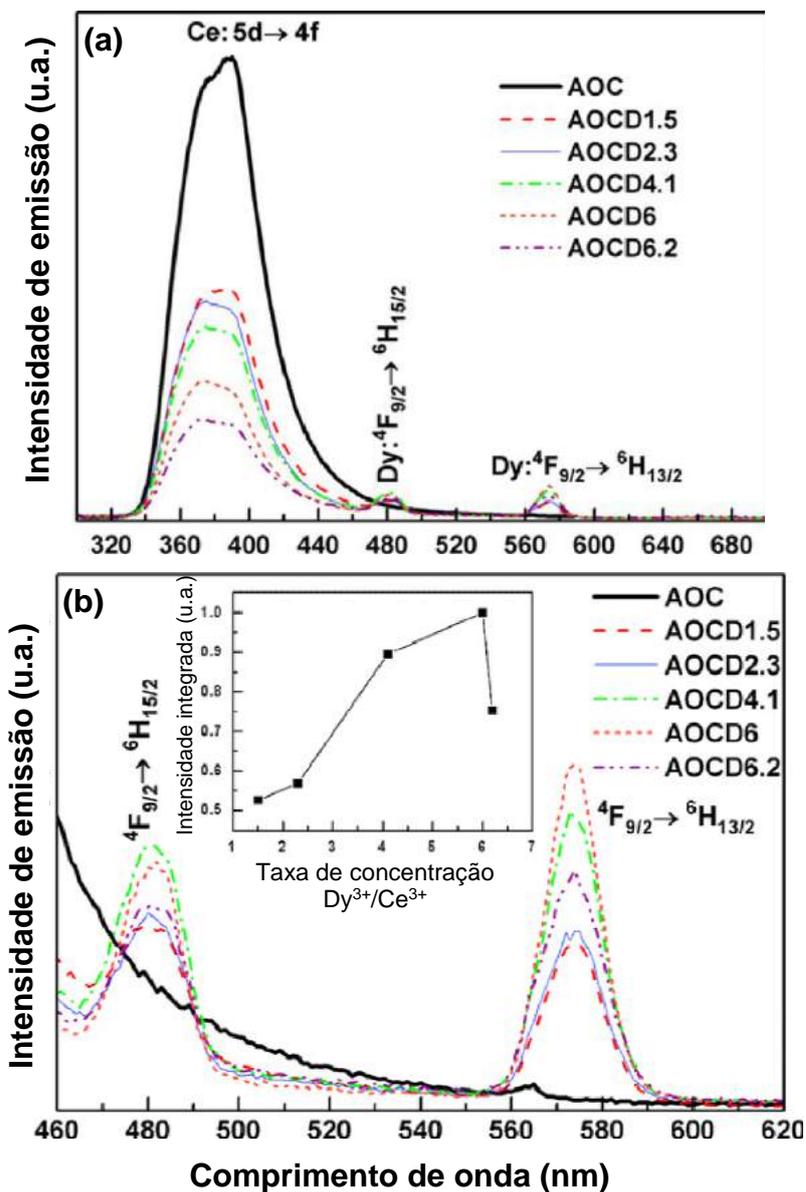


Figura 2.38 – (a) Espectros de emissão dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob excitação de 290 nm (b) na região de 460-620 nm. O detalhe mostra intensidades integradas da emissão  ${}^4F_{9/2} - {}^6H_{13/2}$  em função da relação do teor  $Dy^{3+}/Ce^{3+}$  (Martínez-Martínez et al., 2011 - adaptado).

Este fato indica que a transferência de energia do Ce para o Dy ocorre por meio do processo não radiativo. O gráfico da figura 2.39 mostra a eficiência da transferência de energia em relação à taxa de concentração  $Dy^{3+}/Ce^{3+}$ . Pode-se notar que a eficiência da transferência aumenta com taxa de concentração  $Dy^{3+}/Ce^{3+}$  cerca de 49% (filme AOCD1.5) até aproximadamente 77% (filme AOCD6.2).

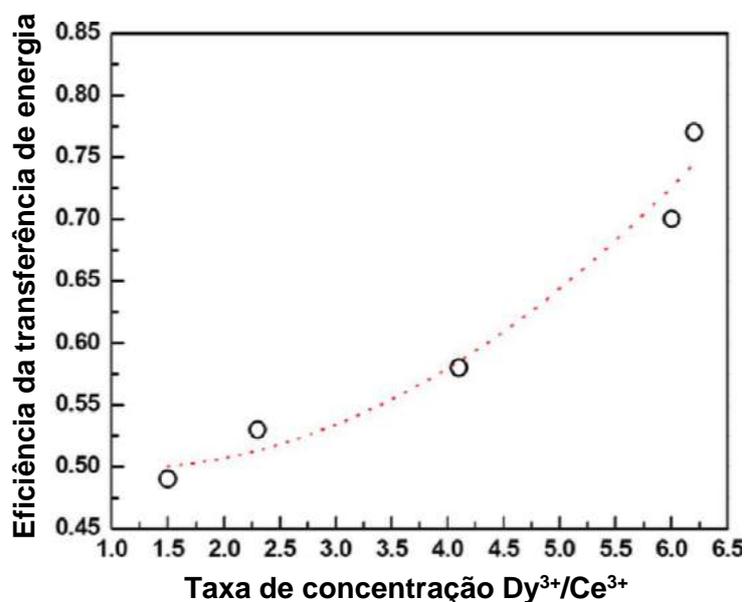


Figura 2.39 - Eficiência de transferência de energia do  $Ce^{3+}$  para  $Dy^{3+}$  em função da relação da taxa  $Dy^{3+} / Ce^{3+}$ . A linha pontilhada é desenhada para orientar os olhos (Martínez-Martínez et al., 2011 - adaptado).

Durante a revisão bibliográfica foram mostradas as características da alumina, material que tem uma aplicação em diversas áreas, inclusive com grande potencial na incorporação de íons luminescentes, como por exemplo, as terras raras, apresentando boa aplicabilidade em sistemas luminescentes.

De acordo com a pesquisa bibliográfica ainda não há estudos que relatam sobre filmes de  $Al_2O_3$  co-dopados com Tm, Tb e Mn e, além disso, pela primeira vez foram produzidos filmes no sistema spray-pirólise automatizado com aplicações fotoluminescentes. Sendo assim, no próximo capítulo será mostrada a metodologia que foi utilizada nessa tese para produzir e caracterizar os filmes.

### 3- MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1- Metodologia

Para a realização desta tese foram produzidos filmes fotoluminescentes de óxido de alumínio intrínsecos, dopados com Tm, co-dopados com Tm, Tb e Mn e co-dopados com Ce, Tb e Mn. Os filmes foram depositados sobre substrato de vidro em diferentes temperaturas, 300, 350 e 400 °C, utilizando o sistema de deposição spray-pirólise automatizado disponível na Oficina de Filmes do Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV/CCT/UENF.

O fluxograma 3.1 mostra a metodologia que foi empregada para a produção e caracterização dos filmes de alumina.



Figura 3.1 - Fluxograma da metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de alumina intrínsecos, dopados e co-dopados com ativadores de luminescência depositados por spray-pirólise.

Com a microscopia confocal foi possível analisar a homogeneidade da superfície das amostras, o surgimento de trincas ou não e a espessura dos filmes. A difração de raios X foi utilizada para identificar a estrutura cristalina das amostras. A medida da fotoluminescência foi realizada com o espectrofluorímetro ao excitar as amostras com comprimento de onda no UV. Após obter o espectro de luminescência de cada filme foi possível determinar as coordenadas (x,y) do diagrama de cor. A

medida da transmitância foi realizada usando o espectrofotômetro, a partir dos valores obtidos foram calculados o coeficiente de absorção e, sendo possível dessa forma, determinar o gap ótico de cada filme.

### **3.1.1- Corte e limpeza dos substratos**

Os substratos utilizados foram as lâminas de vidro com espessura de 1 mm. Com o intuito de melhor adaptação das amostras nos equipamentos, onde foram realizadas as caracterizações, primeiramente foi necessário cortar o substrato com dimensões, aproximadamente 10 mm x 20 mm, proporcionais aos encaixes dos suportes.

Com o objetivo de remover qualquer partícula ou resíduo aderente ao substrato foi imprescindível realizar a limpeza dos mesmos. Para a realização desta etapa foi utilizado o seguinte procedimento:

I - As lâminas de vidro foram lavadas em água deionizada com o uso de detergente neutro;

II - As lâminas foram inseridas em um reservatório com água deionizada e fervidas por aproximadamente 30 minutos.

III - As lâminas foram resfriadas e imergidas em um reservatório com álcool etílico onde foram levadas ao aparelho de ultra-som por 15 minutos;

IV - As lâminas foram secas com o sopro de ar comprimido filtrado.

### **3.1.2- Preparação da solução precursora**

A solução precursora foi constituída de cloreto de alumínio hexahidratado com três partes de álcool isopropílico e uma parte de água deionizada na concentração de 0,05 M. A concentração das soluções precursoras dos materiais dopantes também foi de 0,05 M. Foram preparados filmes de alumina intrínsecos e:

- dopados com Tm em 1, 2, 5 e 8 % at.;
- co-dopados com 2% at. de Tm, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn;
- co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn.

Com o intuito de descobrir a concentração que ocorre o *quenching* do Tm no filme de óxido de alumínio depositado por spray-pirólise automatizado, foi necessário realizar algumas deposições com diferentes porcentagens atômicas. Após a análise chegou-se à conclusão que 2% at. de Tm foi a concentração com o melhor desempenho luminescente. Por este motivo adotou-se esse valor de Tm para fazer

os filmes co-dopados com Tm, Tb e Mn. Os valores de concentrações do Tb e Mn tem como referência os estudos realizados por Henrique (2014), assim como as concentrações atômicas dos filmes co-dopados com Ce, Tb e Mn.

De acordo com a literatura não há, até o momento, nenhum estudo sobre filmes fotoluminescentes de  $Al_2O_3$  co-dopados com Tm, Tb e Mn depositados por spray-pirólise com objetivo de emitir luz branca. A deposição dos filmes co-dopados com Ce, Tb e Mn foram realizados com a finalidade de comparar o desempenho luminescente dos filmes co-dopados com Tm, Tb e Mn sob as mesmas condições de deposição.

Tabela 3.1 – Substâncias utilizadas na preparação das soluções precursoras dos filmes intrínsecos, dopados e co-dopados.

<b>Substância</b>	<b>Pureza</b>	<b>Procedência</b>
Cloreto de alumínio hexahidratado ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )	99%	Aldrich
Cloreto de túlio hexahidratado ( $TmCl_3 \cdot 6H_2O$ )	99,99 %	Aldrich
Cloreto de cério heptahidratado ( $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ )	99,9 %	Aldrich
Cloreto de térbio hexahidratado ( $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ )	99,9%	Aldrich
Cloreto de manganês hexahidratado ( $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ )	99%	Aldrich

### 3.1.3- Deposição dos filmes

Para as deposições dos filmes de alumina intrínsecos e dopados com íons luminescentes foi utilizado o sistema spray-pirólise automatizado (SPA). Esse sistema foi desenvolvido por Oséas Pereira Rocha na oficina de filmes no LAMAV/UENF em seu trabalho de tese. O SPA foi construído com o objetivo de “conferir maior confiabilidade na manutenção dos principais parâmetros de deposição durante o processo, principalmente no que diz respeito ao controle do fluxo da solução precursora e de temperatura da chapa aquecedora do substrato.”, Rocha (2017).

O sistema dispõe de um controle automatizado para o fluxo da solução precursora e temperatura da chapa aquecedora do substrato através de um microcontrolador pela plataforma Arduino Mega 2560. Os parâmetros de deposição são lançados numa interface gráfica, também desenvolvida pelo Oséas Pereira Rocha,

que fica hospedada em um computador pessoal (PC). A figura 3.2 ilustra de forma esquemática parte do controle de fluxo do sistema SPA.

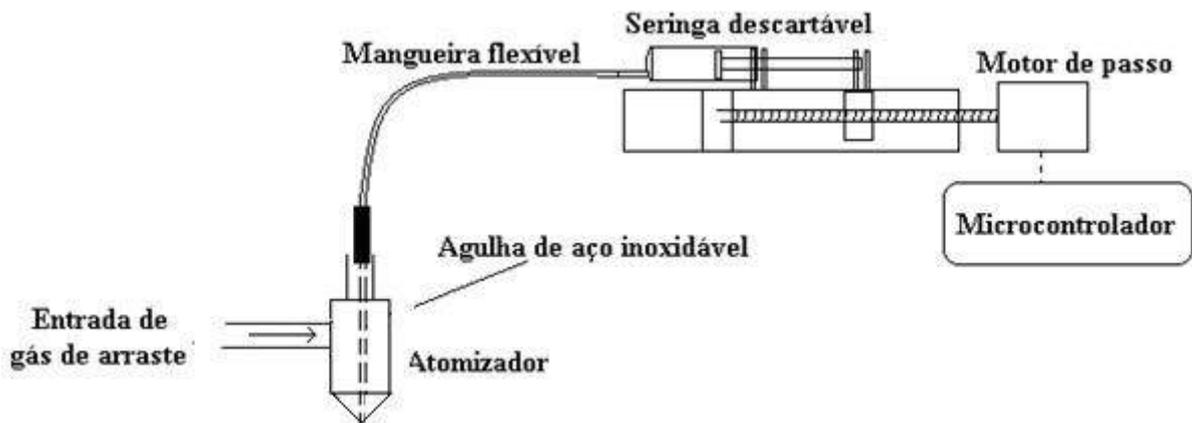


Figura 3.2 - Esquema do controle de fluxo com acionador de seringa (Rocha, 2017).

A solução precursora é introduzida numa seringa descartável e esta é encaixada em um suporte na qual é acionada através de um motor de passo. A velocidade do motor é controlada pelo microcontrolador de acordo com o fluxo de solução informado pelo usuário na interface gráfica do PC. O motor que compõe o sistema SPA tem uma definição de 200 passos por volta o que permite um avanço de 0,00625 mm e garante um bom controle do fluxo.

A solução é levada até o bico atomizador através de uma mangueira flexível na qual é colocada uma agulha tipo cateter intravenoso que atravessa todo o atomizador.

Em outra entrada, o bico atomizador recebe o fluxo do gás de arraste por meio de uma linha de ar comprimido que é alimentada pelo compressor com filtro. O impacto da solução precursora com o fluxo do gás de arraste em alta velocidade forma-se um spray de forma cônica composto por gotículas muito pequenas de solução. Essas gotículas incidem perpendicularmente o substrato aquecido que está sobre uma chapa de aço inoxidável de 1,2 cm de espessura aquecida por uma resistência de 20  $\Omega$ , alimentada em 220 V e, conseqüentemente, uma potência máxima de 2420 W. Esse sistema de aquecimento provoca uma decomposição das gotículas da solução precursora que são lançadas sobre o substrato, processo conhecido como pirólise.

A figura 3.3 mostra a fotografia da parte eletromecânica do sistema: atomizador (4), aquecedor (5), controlador de pressão do gás de arraste (6) e suporte para laser apontador e sensor do pirômetro óptico (7).

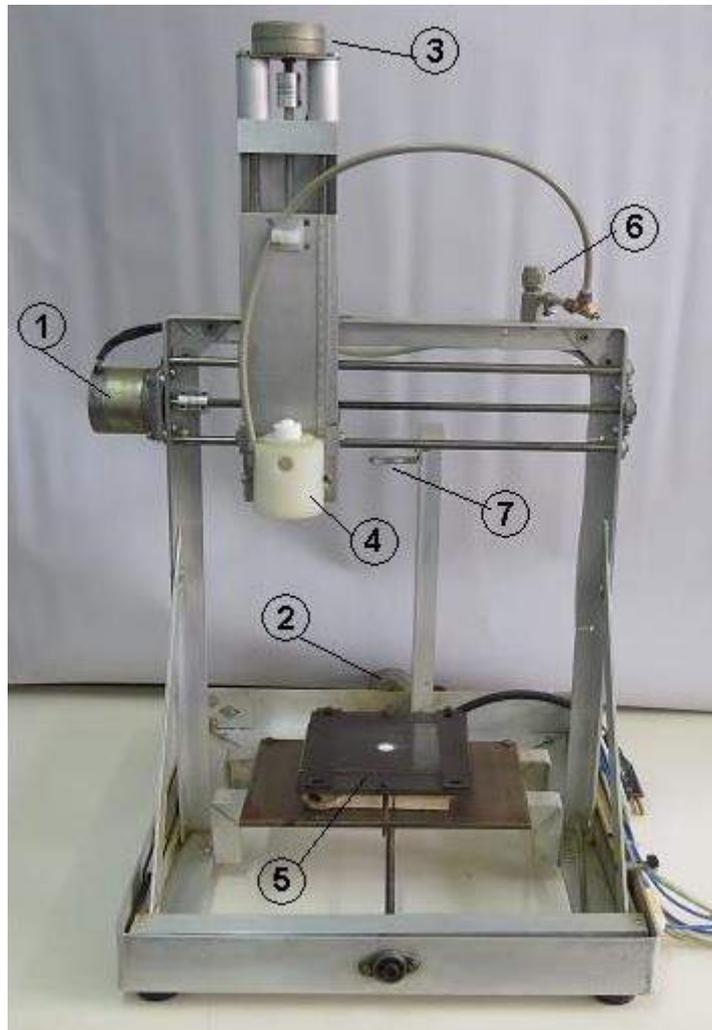


Figura 3.3 - Fotografia da parte eletromecânica do sistema SPA: (1), (2) e (3): motores de passo para deslocamento do atomizador nos eixos X, Y e Z, respectivamente; (4): Atomizador; (5): Chapa aquecedora; (6) válvula controladora de pressão para o gás de arraste; (7) suporte para instalação de pirômetro óptico e laser apontador. (Rocha, 2017)

Os parâmetros de deposição deste trabalho estão descritos na tabela 3.2. Todas essas informações são inseridas na interface gráfica do PC e enviadas ao controlador e, em seguida, é feito o alinhamento do substrato. A temperatura do substrato é um parâmetro que exerce grande influência na formação do filme. Por

este motivo, nesta tese variou-se a temperatura de deposição para estudar a influência que esta exerce nos filmes fotoluminescentes.

A escolha dos parâmetros referentes ao fluxo e ao tempo de deposição foram baseadas em alguns testes realizados com o objetivo de formar filmes sem trincas. Por exemplo, em relação ao fluxo da solução precursora, os filmes produzidos com 1 mL/min se apresentaram muito espessos devido a grande quantidade de material depositado sobre o substrato e com muitas trincas. Ao reduzir o fluxo pela metade, 0,5 mL/min, conseguiu-se estabelecer resultados mais satisfatórios. Inicialmente foi realizado deposição de filme com o tempo de 8 min, porém houve um excesso de material depositado sobre o substrato o que originou na formação de trincas. Então foi necessário diminuir o tempo de deposição e adotou-se 5 min pois obteve um melhor resultado.

Os parâmetros referentes a pressão do gás de arraste e a distância entre o bico atomizador e o substrato foram baseados no trabalho desenvolvido por Rocha (2017), o responsável pela construção do SPA.

Tabela 3.2- Parâmetros de deposição dos filmes de alumina dopados e co-dopados.

Parâmetros	Valores
<b>Temperatura do Substrato - <math>T_s</math></b>	300, 350 e 400 °C
<b>Fluxo da solução - <math>\phi_s</math></b>	0,5 mL/min
<b>Tempo de deposição - <math>t</math></b>	5 min
<b>Pressão do gás de arraste - <math>P_g</math></b>	0,5 Kgf/cm <sup>2</sup>
<b>Distância entre o bico atomizador e o substrato - <math>d</math></b>	25 cm

O SPA utiliza três motores de passo que fazem o movimento nas coordenadas XYZ. Os movimentos X e Y fazem com que o substrato e o bico atomizador fiquem centralizados. O movimento Z é utilizado para ajustar a distância entre o atomizador e o substrato, sendo este ajuste realizado logo inicialmente quando se posiciona a seringa.

Após o alinhamento é ligado o sistema de aquecimento com o auxílio do controlador PID, que teve o setpoint configurado com a temperatura que o operador inseriu na interface gráfica. Além disso, neste mesmo momento é acionada a válvula solenóide liberando o gás de arraste. Desta forma, a superfície é preparada com

condições próximas às de deposição. Após a temperatura estabilizar inicia-se a deposição.

Assim que o tempo de deposição termina, uma função implementada no software do Arduino, aciona o motor de passo que controla a seringa com  $\frac{1}{4}$  de volta no sentido contrário ao de deposição. Desta forma, evita-se que alguma gota remanescente caia sobre o filme. Posteriormente, os motores que fazem o movimento X e Y são programados para recolherem o atomizador deslocando para a posição inicial de repouso. Ao chegar na posição de repouso o gás de arraste é desligado.

## **3.2- Caracterização dos filmes depositados**

### **3.2.1- Caracterização Morfológica**

A caracterização morfológica é imprescindível para uma análise da superfície e microestrutura da amostra. Sendo também empregada na medição da espessura do filme.

Para a análise morfológica foi utilizado o microscópio confocal a laser modelo LEXT OLS4000 3D fabricado pela Olympus que fornece imagens de alta resolução permitindo um aumento de até 17091 vezes. O microscópio de varredura confocal utiliza como fonte de luz o laser que ilumina somente em pequenos pontos. Desta forma, as imagens são observadas com mais nitidez.

Esse equipamento é projetado para imagens a nível nanométrico, consegue identificar micro-rugosidades e micro-defeitos, realiza medida da espessura do filme através da análise da secção transversal entre outras características dos filmes. O microscópio confocal trabalha com processamento digital de imagens e encontra-se disponível no Setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF.

#### **3.2.1.1 – Espessura dos filmes**

A espessura dos filmes foi medida através da imagem da secção transversal da amostra obtida com o auxílio do microscópio confocal. Foram realizadas medições da espessura do filme em cinco pontos distintos ao longo do conjunto substrato/filme, como mostra a figura 3.4. Com os valores das medições armazenados no programa LEXT do microscópio confocal gera um relatório estatístico sobre a espessura do filme.

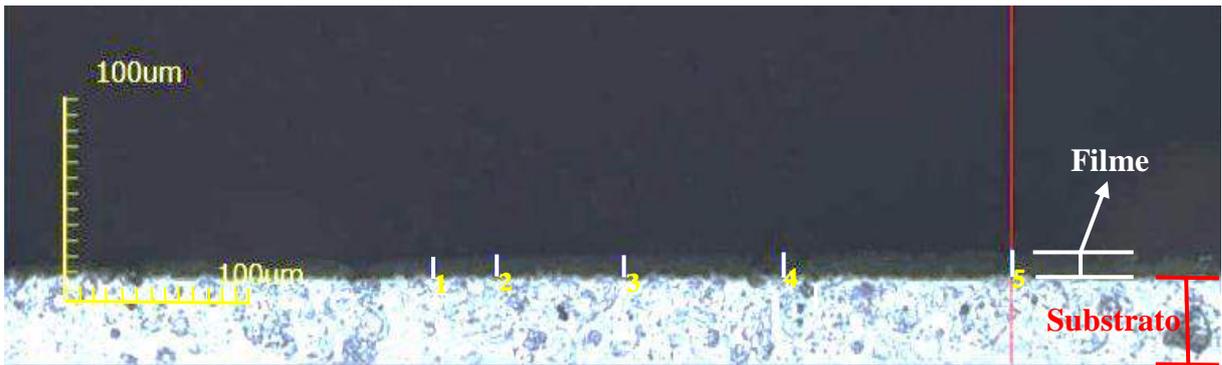


Figura 3.4 – Microscopia confocal da seção transversal do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  8% at. com  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$  e com aumento de 430x.

### 3.2.2- Caracterização estrutural

Essa técnica baseia-se na difração de raios X. Um feixe de radiação monocromática incide na amostra que o difrata conforme os parâmetros de rede da amostra, provocando o fenômeno da difração.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, esta estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, segundo ilustra a figura 3.5. De acordo com a posição das linhas de difração é possível realizar a identificação de fases, determinar o parâmetro de rede e os valores da distância interplanar.

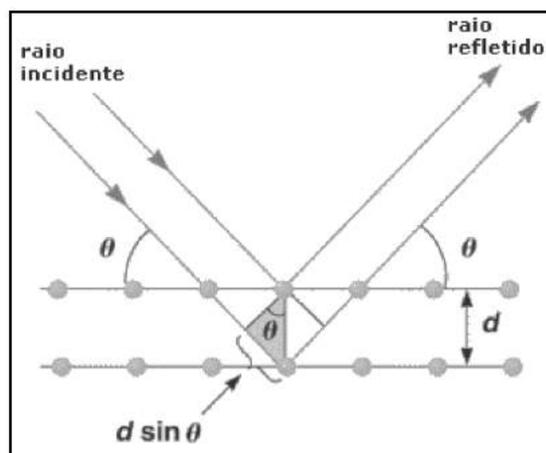


Figura 3.5- Modelo de Bragg (Cullity, 1978 - adaptado)

Onde:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$$

Eq. (3.1)

n= número inteiro

$\lambda$ = comprimento de onda dos raios X incidentes

d= distância interplanar

$\theta$ = ângulo de difração

Para esta análise estrutural foi utilizado o difratômetro de raios X (DRX) da marca Bruker modelo D8 Advance disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais no Instituto Federal do Espírito Santo – IFES – Campus Vitória. Foram adotadas algumas condições para esse procedimento:

- ✓ Comprimento de onda: 1,5418 Å (radiação CuK $\alpha$ )
- ✓ Faixa de varredura: 10 – 100°;
- ✓ Passo de varredura: 0,02°;
- ✓ Tempo por passo: 1 segundo.

### 3.2.3- Caracterização ótica

#### 3.2.3.1- Medida da Transmitância Ótica

Para análise da transmitância foi utilizado o espectrofotômetro na região do ultravioleta-visível de duplo feixe Shimadzu modelo UV-1800 disponível no Laboratório de Ciências Químicas - LCQUI/CCT/UENF. Este equipamento gera um sinal que surge da relação entre a radiação transmitida pelo material de referência, que é o substrato limpo e sem filme, e a radiação transmitida pela amostra com filme depositado em um determinado comprimento de onda. Nesta tese foi utilizada a faixa de comprimento de onda de 250 a 800 nm.

#### 3.2.3.2- Cálculo do Coeficiente de Absorção e Gap Ótico

A partir do espectro de transmitância obtido é possível calcular o valor do coeficiente de absorção das amostras. A transmitância em filmes pode ser definida de acordo com a equação 3.2:

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad \text{Eq.(3.2)}$$

onde:

T = Transmitância ótica

I = Intensidade do feixe transmitido

I<sub>0</sub> = Intensidade do feixe incidente

R = Energia refletida

$\alpha$  = coeficiente de absorção

t = espessura do filme

Ao desprezar as reflexões de primeira ordem, a equação de transmitância se reduz a equação 3.3:

$$T = e^{-\alpha t} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

Assim sendo, o coeficiente de absorção pode ser definido pela a equação 3.4:

$$\alpha = \frac{-\ln T}{t} \quad \text{Eq.(3.4)}$$

Após calcular o coeficiente de absorção, traça-se a curva de Tauc, na qual é formada por  $(ah\nu)^2$  em função de  $h\nu$ . Sendo  $h\nu$  a energia do fóton em elétron-volt mostrada na equação 2.1 na revisão bibliográfica no tópico 2.4. O gap ótico é obtido pela extrapolação da curva até interceptar o eixo da energia ( $h\nu$ ), ou seja, quando  $(ah\nu)^2 = 0$ .

### 3.2.3.3- Medida da Fotoluminescência

Para a análise da luminescência o equipamento que realizou a caracterização foi o espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu que está disponível no Laboratório de Fisiologia e Bioquímica de Microorganismos - LFBM/CBB/UENF. A configuração do espectrofluorímetro é descrito no diagrama de blocos apresentado na figura 3.6.

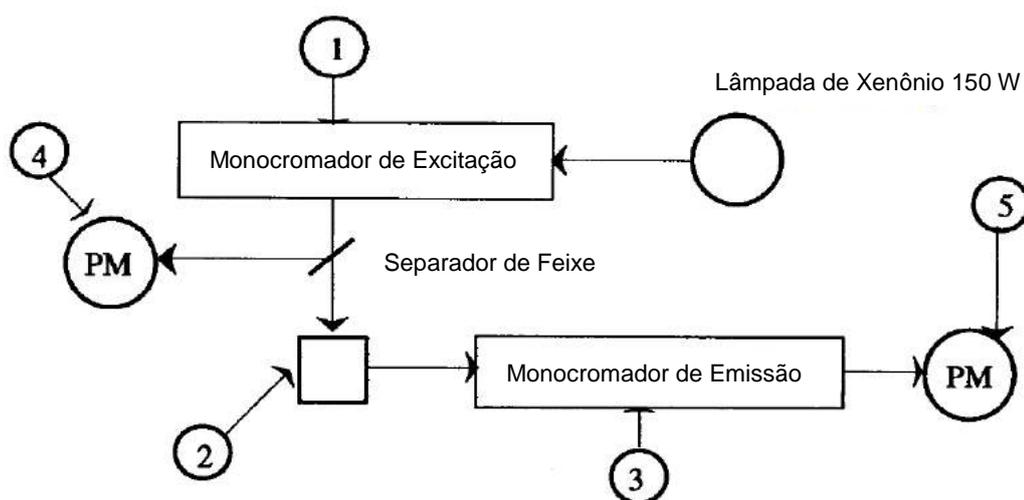


Figura 3.6 - Configuração do espectrofluorímetro RF-5301PC da Shimadzu.

(1) Monocromador de Excitação

(2) Porta-Amostra

- (3) Monocromador de Emissão
- (4) Tubo Fotomultiplicador de Monitoramento
- (5) Tubo Fotomultiplicador de Fluorescência

O espectrofluorímetro utilizado possui uma lâmpada de xenônio de 150 W que irradia luz em um determinado comprimento de onda sobre a amostra analisada, colocada no porta-amostra, com a luz de excitação e mede a fluorescência emitida a partir da amostra irradiada para realizar uma análise qualitativa ou quantitativa.

Este equipamento possui duas fendas (slits), slit de excitação e slit de emissão, que devem ser reguladas de acordo com as características e intensidade dos espectros. O programa utilizado pelo equipamento fornece alguns valores padronizados. Ao selecionar os slits de menor valor, reduzindo desta forma a abertura das fendas, ocorreu de alguns picos não aparecerem no espectro luminescente. Por outro lado, ao aumentar a abertura dos slits ocorreu de alguns picos serem tão intensos que excedeu o limite de detecção do espectrofluorímetro e produziu mais ruídos. Para a reprodução dos espectros dos filmes produzidos nesse trabalho fixou-se os slits de excitação e emissão em 5 e 10, respectivamente, pois foram os que apresentaram melhor relação sinal/ruído.

A escolha do comprimento de onda de excitação foi realizada fixando-se o comprimento de onda de emissão característico de cada material luminescente descritos na literatura (González et al., 2013; Martínez-Martínez et al., 2013; Henrique, 2014; Guo et al., 2017; Kabongo et al., 2017; Kumar et al., 2017). Com o espectro de excitação verifica-se o comprimento de onda de excitação, com a banda de absorção mais intensa, que melhor corresponderá com uma emissão luminescente com picos bem definidos e intensos.

As coordenadas de cromaticidade x e y foram calculadas a partir das intensidades dos espectros de emissão luminescente empregando um software específico, ColorCalculator desenvolvido pela OSRAM SYLVANIA (OSRAM, 2017), que reproduziu o diagrama de cromaticidade de acordo com o padrão CIE 1931.

## 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterizações dos filmes de alumina dopados com Túlio

#### 4.1.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$

Nesta seção serão apresentadas as micrografias dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com Tm ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ ) nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. A figura 4.1 mostra as micrografias de topo dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  intrínsecos depositados em 300, 350 e 400 °C.

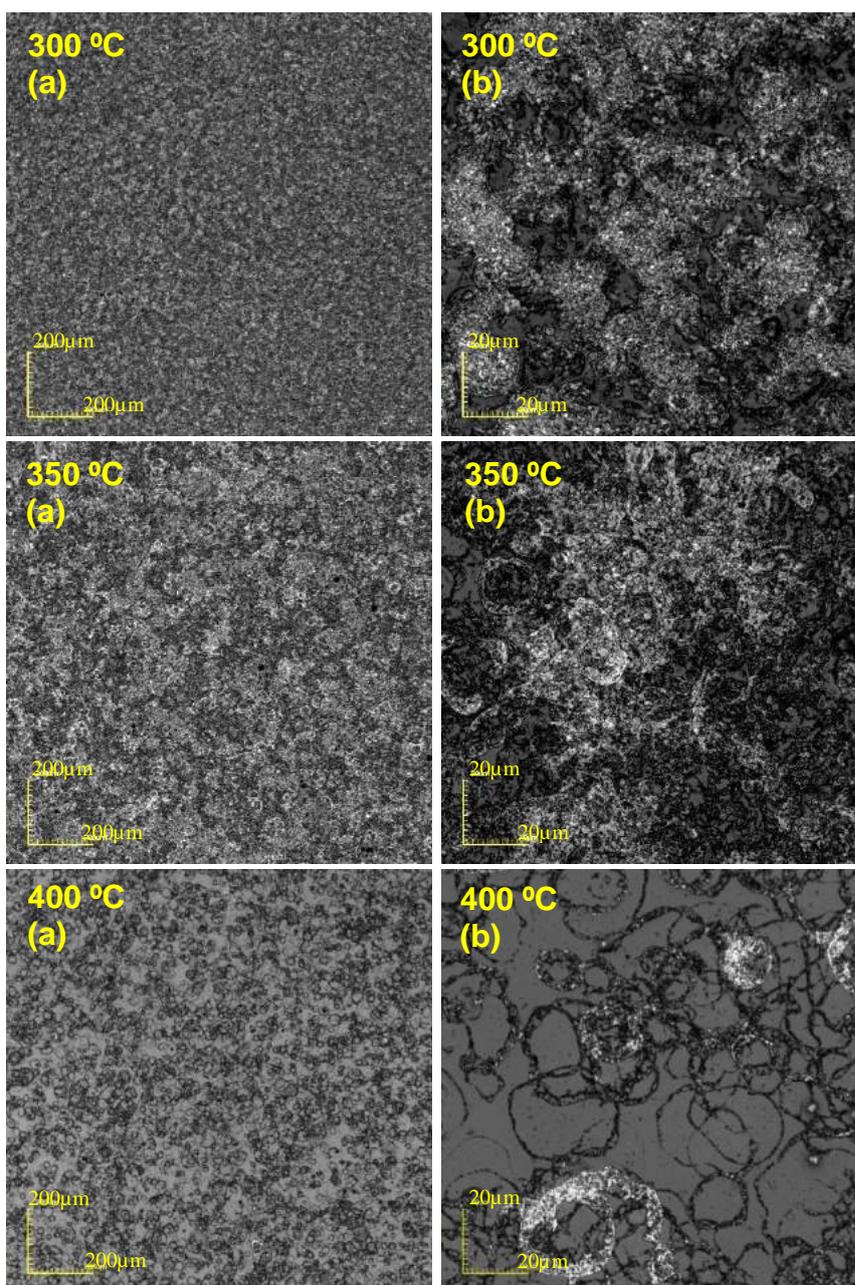


Figura 4.1 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  na concentração de 0% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x.

Os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  0% at. (intrínsecos) demonstram-se livres de trincas e as partículas foram bem distribuídas revelando uma boa homogeneidade. Entretanto, o filme depositado em 400 °C revela-se muito descontínuo. Isso demonstra a sensibilidade da solução precursora ao elevar a temperatura de deposição, na qual grande parte das gotículas evaporam antes de chegar próximo ao substrato.

As figuras 4.2 – 4.5 mostram as micrografias dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 1, 2, 5 e 8% at. de Tm depositados em 300, 350 e 400 °C.

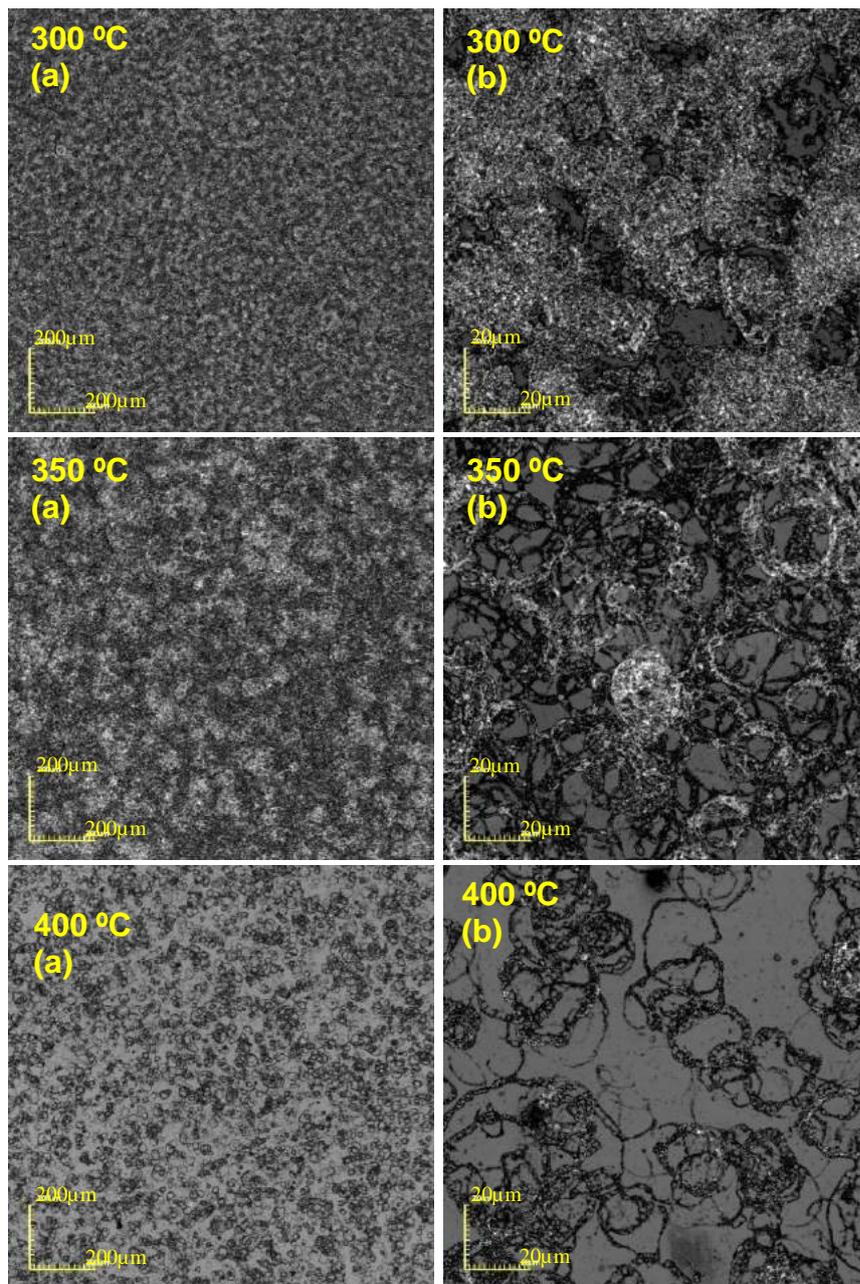


Figura 4.2 – Micrografias obtidas por confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  na concentração de 1% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x.

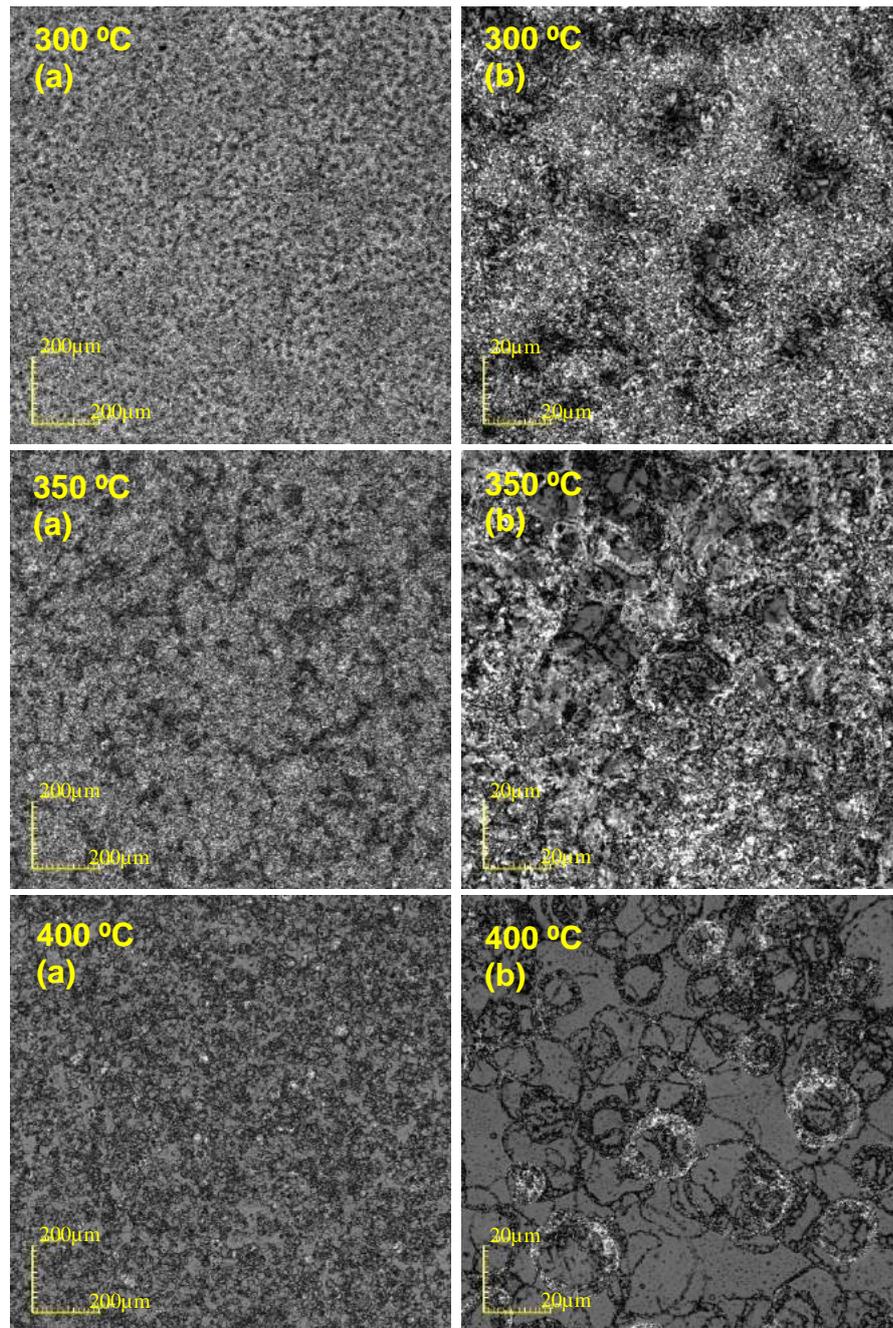


Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  na concentração de 2% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x.

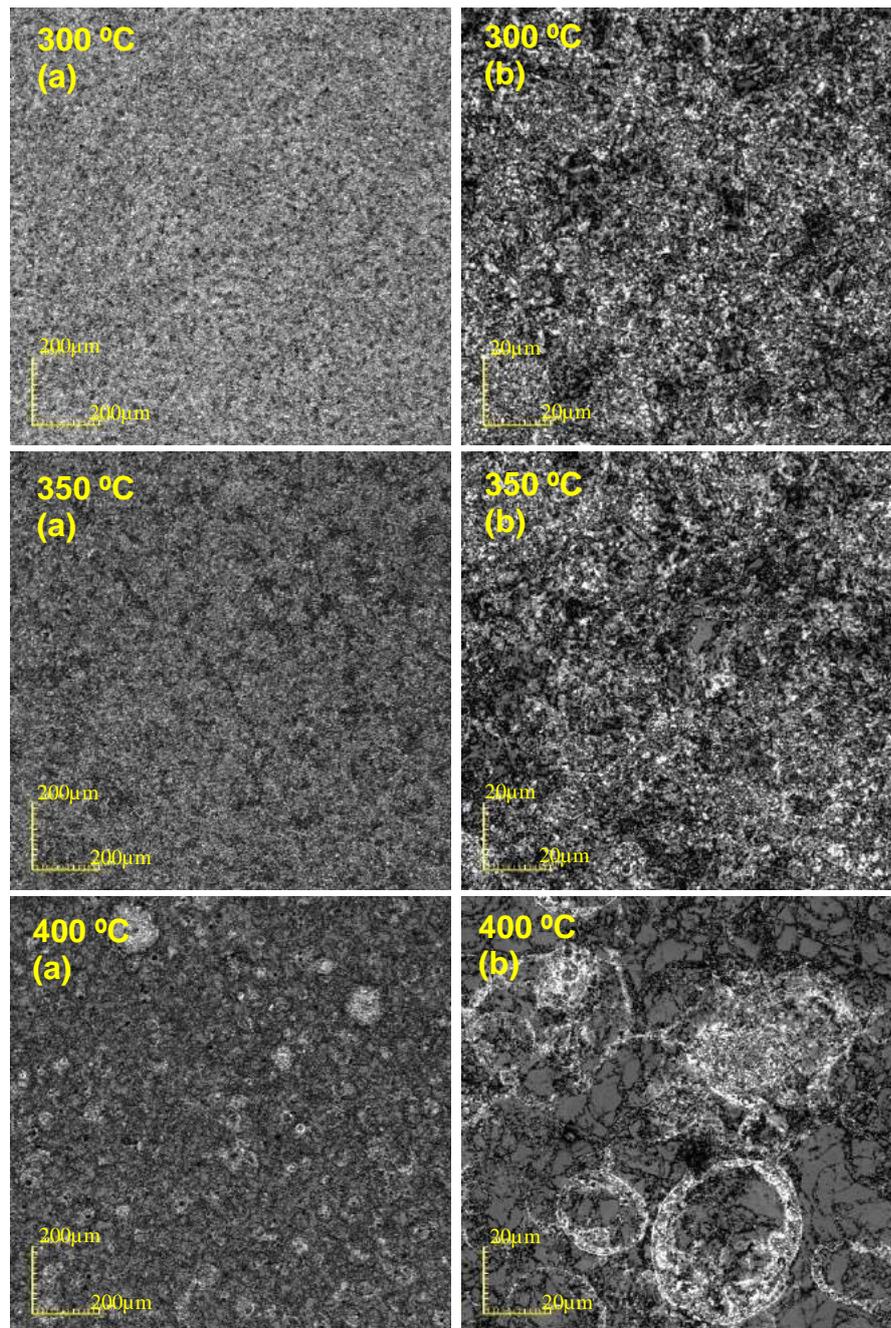


Figura 4.4 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  na concentração de 5% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x.

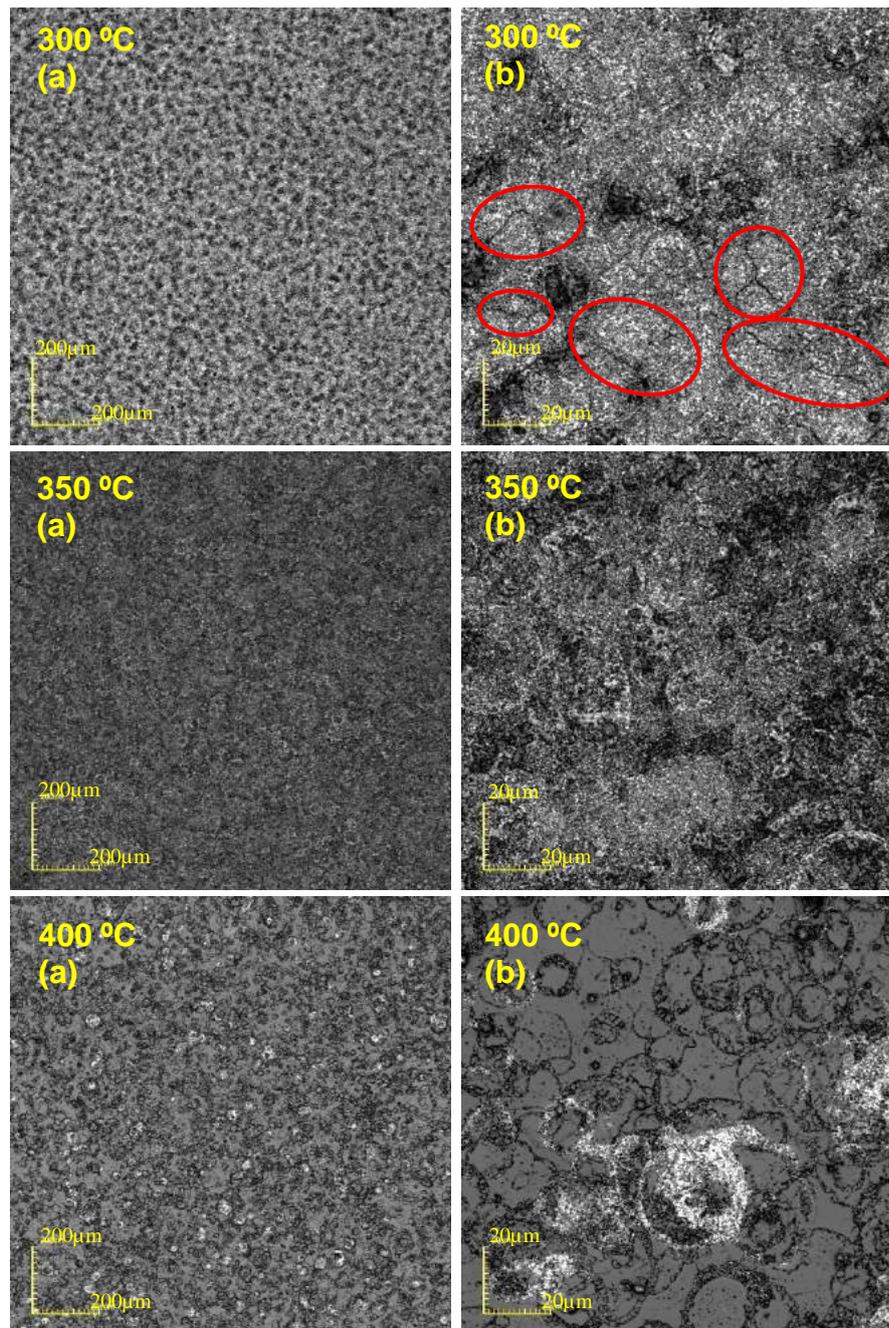


Figura 4.5 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  na concentração de 8% at. depositados em 300, 350 e 400 °C com aumento de (a) 216x e (b) 2136x.

As micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. depositados com temperatura do substrato em 300, 350 e 400 °C, indicam que com o aumento da quantidade de dopante na matriz os filmes se tornam mais densos, mais contínuos e há um aumento na quantidade de pontos brancos por toda a superfície da amostra mostrando, desta forma, uma boa homogeneidade.

Além disso, todos os filmes apresentaram boa aderência ao substrato e revelaram-se sem trincas, exceto o filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  dopado com 8% at. depositado em 300 °C que no aumento de 2136x foi possível observar microtrincas na superfície da amostra. Isso está relacionado ao fato que esta temperatura de substrato (300 °C) é baixa para a essa quantidade de material na solução precursora. O filme atingiu uma espessura crítica que originou a formação de trincas pela superfície. Contudo, ao aumentar a temperatura de substrato para 350 e 400 °C, utilizando essa mesma solução precursora, as trincas foram eliminadas.

Ao analisar o efeito da temperatura sobre o aspecto morfológico dos filmes, conclui-se que, de um modo geral, entre as temperaturas de substrato adotadas os melhores filmes foram formados em 300 °C, pois se mostraram mais contínuos. As deposições realizadas em 350 °C também mostraram bom aspecto morfológico (sem trincas, aderentes ao substrato e homogêneos), principalmente nas duas maiores concentrações de Tm. Além disso, os filmes apresentaram um aspecto menos rugoso, porém revelaram-se menos contínuos que os filmes depositados em 300 °C. Já a temperatura de substrato de 400 °C mostrou-se imprópria para deposições de filmes fotoluminescentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  utilizando os parâmetros de deposição adotados nesta tese devido a formação de filmes muito descontínuos.

Em relação as concentrações de Tm pode-se afirmar que os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  2 e 5% at. apresentaram as melhores morfologias. Sendo que, o filme dopado com 5% at. de Tm mostra um aspecto um pouco mais regular revelando-se mais uniforme e menos rugoso.

Um dos objetivos desta tese foi fazer filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositados por spray-pirólise sem trincas. Visto que os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzidos por Viana (2005) e Henrique (2014) utilizando o sistema spray-pirólise convencional apresentaram muitas trincas por toda superfície e isso resultou, em algumas regiões da amostra, no desprendimento do filme do substrato de vidro.

As espessuras dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  determinadas por micrografias da secção transversal obtidas por microscopia confocal são mostradas na tabela 4.1. Devido às características apresentadas pelos filmes depositados em 400 °C não foram realizadas as medições destas amostras.

As espessuras dos filmes diminuíram de acordo com a temperatura do substrato, fato já esperado, pois ao elevar a temperatura a solução precursora se decompõe mais rapidamente chegando em menor quantidade sobre o substrato.

Tabela 4.1 – Espessura dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm em função da temperatura do substrato.

Concentração dos filmes Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tm (% at.)	Ts= 300 °C	Ts= 350 °C
	Espessura média (µm)	
0	2,264	1,886
1	2,389	1,635
2	3,395	2,138
5	3,144	2,037
8	3,418	2,138

Observa-se que em 300 °C as espessuras médias variaram entre 2,264 e 3,418 µm para filmes intrínseco e dopados, respectivamente. Isso mostra que a incorporação do Tm na matriz aumentou a espessura do filme de forma expressiva, em aproximadamente 51%. É interessante notar que os filmes nas concentrações de 2, 5 e 8% at. de Tm apresentaram espessuras médias muito próximas, ou seja, com isso pode-se afirmar que a concentração do Tm não influencia significativamente na espessura do filme dopado.

Ao elevar a temperatura de deposição para 350 °C observa-se que as espessuras médias dos filmes dopados reduzem consideravelmente quando comparadas a do filme intrínseco. Isso indica que a perda do cloreto de Tm é substancialmente influenciada com o aumento da temperatura.

Os filmes de óxido de alumínio dopados com 5% at. de Ce depositados por spray-pirólise (convencional) em temperatura de substrato de 300 °C produzidos por Viana (2005) apresentaram espessuras entre 3 e 5 µm. Isto indica uma concordância com as espessuras medidas neste trabalho apesar dos parâmetros de deposição adotados como, por exemplo, tempo e concentração molar, além do sistema de deposição por spray-pirólise serem diferentes. Já os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm produzidos por Loiko et al. (2017) na qual utilizaram o sistema de deposição co-sputtering reativo por radiofrequência obtiveram filmes com 1 µm ± 30 nm.

#### 4.1.2- Propriedades Estruturais dos Filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm

Os difratogramas obtidos por difração de raios X para os filmes intrínseco de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dopados com 2 e 5% at. de Tm depositados em temperatura do substrato

igual a 300 °C são apresentados nas figuras 4.6. Sabe-se que a temperatura do substrato, o fluxo do gás de arraste e o fluxo da solução precursora desempenham um papel importante na formação da estrutura dos filmes, variando de amorfo a cristalino (Shamala et al.,2004).

As amostras revelaram o mesmo padrão de estrutura predominantemente amorfa. Observa-se que os picos presentes nos difratogramas são largos o que evidencia a não cristalinidade dos filmes de alumina. Nenhum pico referente as fases de transição da alumina foi apresentada. A incorporação do material dopante na matriz não modificou a estrutura dos filmes, como se observa na figura 4.6, eles apresentaram difratogramas muito semelhantes.

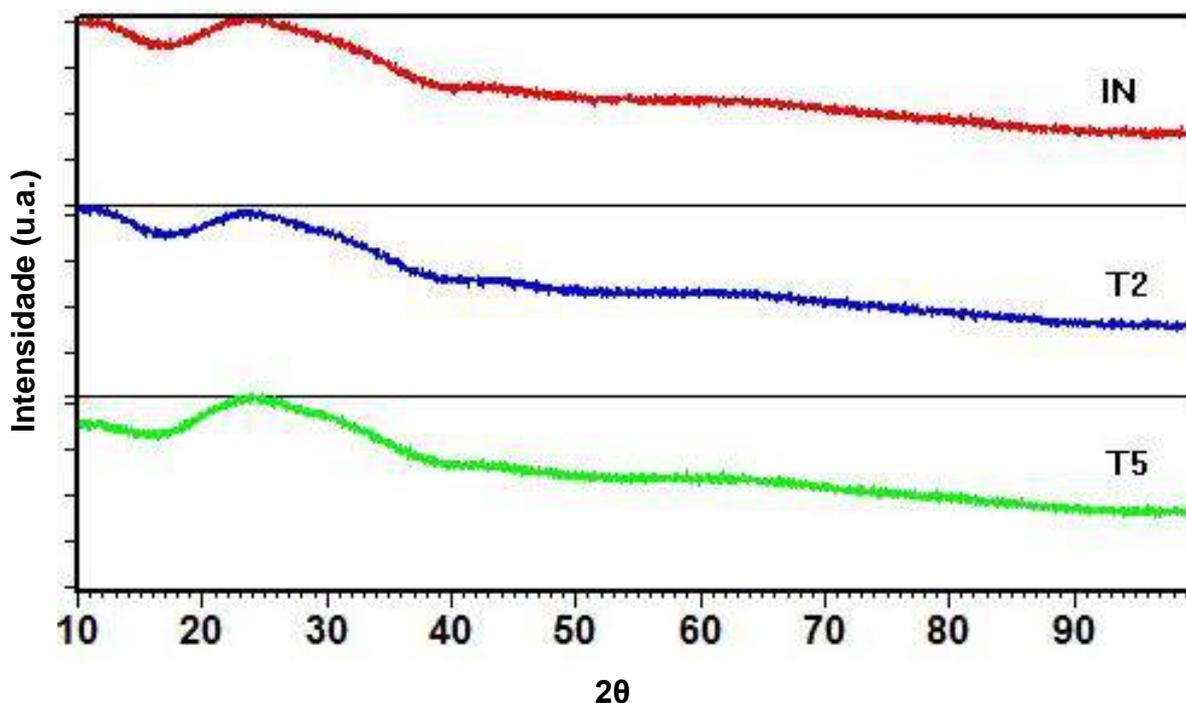


Figura 4.6 – Difratogramas de raios X dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intrínseco (IN) e dopado com Tm nas concentrações de 2% at. (T2) e 5% at. (T5) depositados por spray-pirólise com T<sub>s</sub>= 300 °C.

Esse resultado está em conformidade com os trabalhos, por exemplo, com Loiko et al. (2017) que fizeram filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> e também obtiveram filmes amorfos.

Segundo Loiko et al. (2017), alumina amorfa é de grande interesse devido às suas atrativas propriedades mecânicas, estabilidade química e, além disso, devido à

falta de ordem de longo alcance em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo, esta matriz pode adotar mais facilmente a incorporação de íons terras raras trivalentes que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalino. Eles ainda afirmam que íons  $\text{TR}^{3+}$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfo exibem bandas espectrais relativamente largas e intensas e moderado *quenching* de luminescência. Essa afirmação é coerente com os resultados da fotoluminescência obtidos nesta tese e mostrados no item 4.1.3.1.

### **4.1.3- Propriedades Óticas dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$**

#### **4.1.3.1- Fotoluminescência**

A figura 4.7 mostra os espectros de emissão dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 300 °C. Sob excitação de 285 nm, os filmes fotoluminescentes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  exibiram três bandas de emissão sem variações significantes referentes ao comprimento de onda central de cada faixa. Os dois primeiros picos são alusivos à matriz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que estão centrados em 364 e 394 nm, respectivamente. Segundo Ortiz et al. (1999) as emissões dos filmes intrínsecos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estão associadas a recombinação do nível excitado do íon de alumínio incorporados na solução.

Observa-se que os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  possuem os mesmos picos do filme intrínseco e, além disso, apresentaram um pico centrado em 470 nm. Esta emissão está associada a transição  $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$  (Guo et al., 2017) e corresponde a emissão de luz na cor azul. Com essa emissão característica o  $\text{Tm}^{3+}$  é considerado um dos íons terras-raras mais promissores e eficientes para aplicações em iluminação de estado sólido e laser de alta potência (Kabongo et al., 2017).

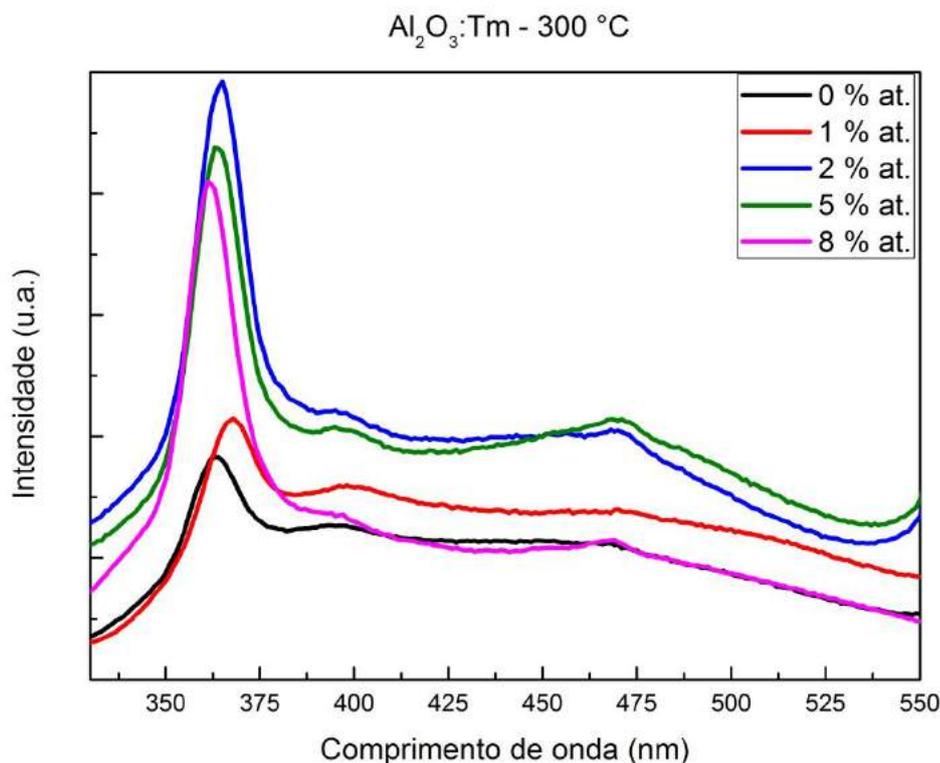


Figura 4.7 – Espectros de emissão dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Em filmes formados na temperatura de substrato de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , observa-se que a intensidade da luminescência aumenta com a concentração do dopante até 2% at. de Tm e a partir daí ao aumentar a concentração do dopante a luminescência atenuou, como também foi relatado por Kumar *et.al* (2017). Isto é atribuído ao efeito de extinção (*quenching*) da luminescência pela concentração devido à relaxação cruzada, conforme foi comentado no item 2.5 desta tese. Com o aumento da concentração a distância entre os íons de Tm trivalentes diminui e a troca de energia entre os íons vizinhos que são bastante próximos origina uma transferência de energia não luminescente.

A figura 4.8 mostra a emissão de luz azul dentro do espectrofluorímetro do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com 2% at. de Tm depositado em  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Essa foto foi tirada com a amostra sendo excitada a 285 nm.



Figura 4.8 – Emissão do filme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com 2% at. de Tm com T<sub>s</sub>= 300 °C.

A figura 4.9 mostra o diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm nas concentrações de 0,1, 2, 5 e 8% at. depositados na temperatura de 300 °C. Os filmes apresentaram coordenadas próximas. Para melhor visualização foi feito um zoom na região que os filmes se encontram no diagrama.

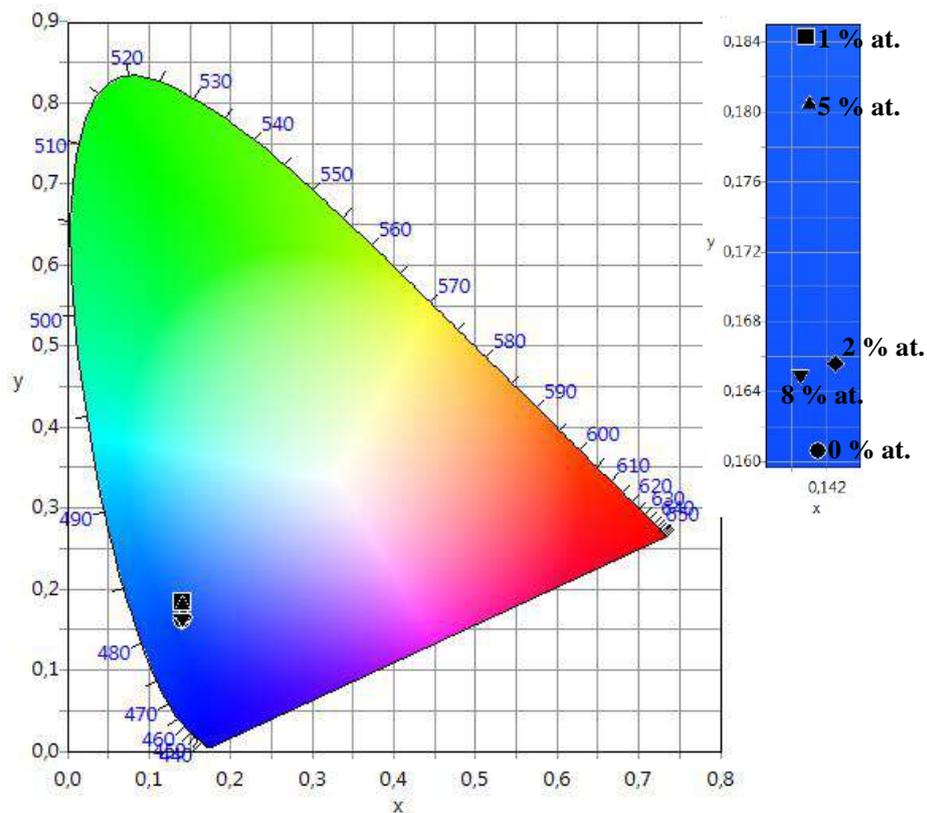


Figura 4.9 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. depositados na temperatura de 300 °C.

Os valores das coordenadas x e y do diagrama de cromaticidade estão apresentadas na tabela 4.2. Todas as amostras emitiram luz na região do azul.

Resultado semelhante ao relatado por Hao et. al. (2001). Eles produziram filmes de  $Y_2O_3$  dopado com Tm depositado por spray-pirólise, nos quais analisaram a catodoluminescência dos filmes e apresentaram coordenadas de cromaticidade de 0,158 e 0,150.

Tabela 4.2 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de  $Al_2O_3:Tm$  depositados em 300 °C.

Concentração dos filmes de $Al_2O_3:Tm$ (% at.)	Coordenadas de cromaticidade	
	x	y
0	0,1415	0,1606
1	0,1408	0,1843
2	0,1425	0,1656
5	0,1410	0,1805
8	0,1405	0,1650

Os espectros de emissão dos filmes  $Al_2O_3:Tm$  depositados nas temperaturas de 350 e 400 °C são apresentados nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Observa-se, ao comparar os espectros de emissão dos filmes fotoluminescentes formados nas diferentes temperaturas de substrato (figuras 4.7, 4.10 e 4.11), que a intensidade da luminescência é diretamente influenciada pela temperatura do substrato. De modo que ao aumentar a temperatura de deposição a luminescência diminui de forma significativa.

Além disso, verifica-se que em 350 °C os filmes nas diferentes concentrações, exceto o filme dopado com 1% at. de Tm, apresentaram uma fotoluminescência semelhante, inclusive na intensidade no comprimento de onda 470 nm. No primeiro pico, 363 nm, a concentração de 8% at. de Tm é o que apresenta maior intensidade. A concentração de 1% at. de Tm, por sua vez, apresentou uma intensidade luminescente bem inferior aos outros filmes e o pico característico do Tm em 470 nm não é nítido.

Em 400 °C, os filmes de alumina dopados com Tm demonstraram um comportamento diferente. A concentração de 1% at. é o que apresenta a maior intensidade. Nesta temperatura de deposição todos os filmes deixaram de apresentar um pico mais definido no comprimento de onda de 470 nm.

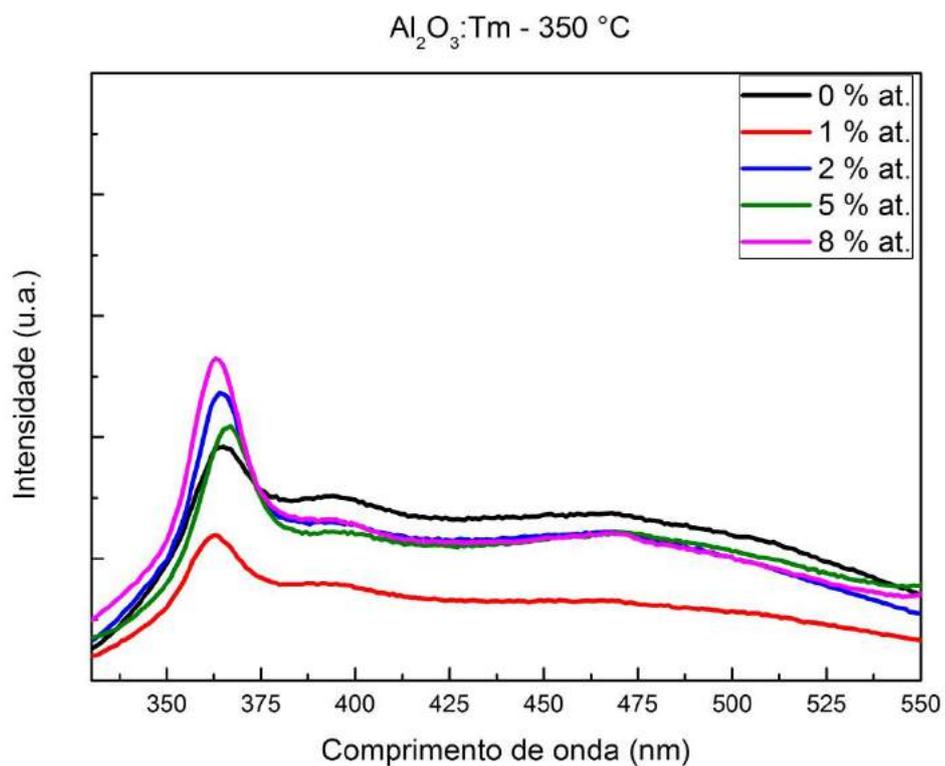


Figura 4.10 – Espectros de emissão dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

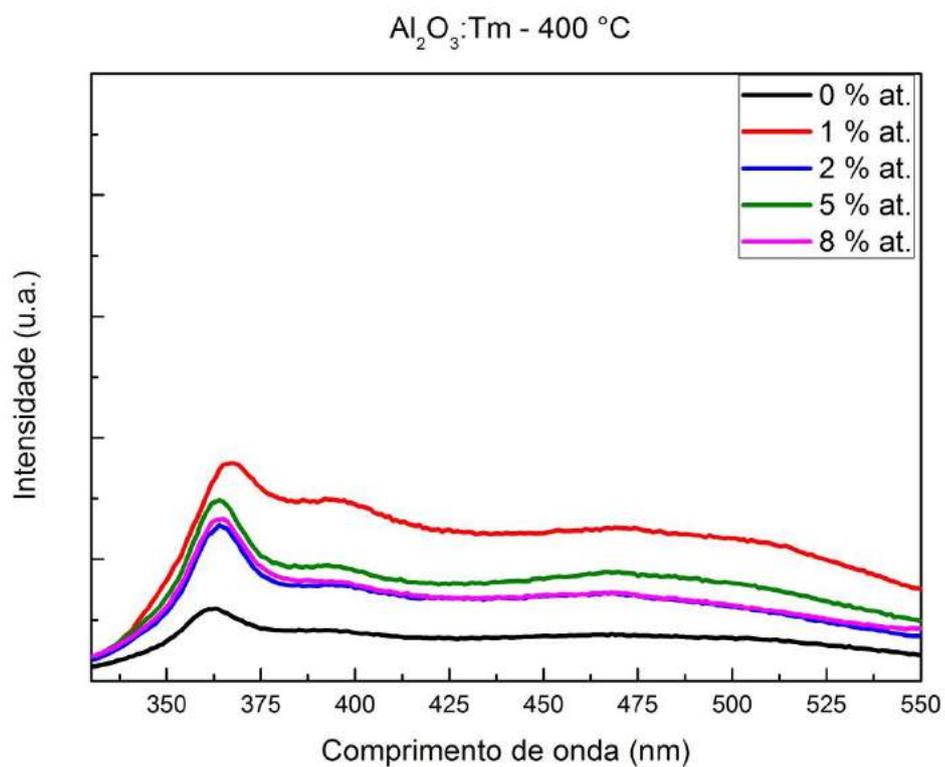


Figura 4.11 – Espectros de emissão dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3.2- Transmitância Ótica

Sendo a região visível do espectro eletromagnético situada aproximadamente entre 400 a 700 nm, para a análise da transmitância ótica dos filmes foi considerado o valor intermediário nessa faixa, 550 nm, como o comprimento de onda de referência.

A transmitância dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com Tm é apresentada na figura 4.12. Considera-se que a espessura e densidade de empacotamento dos filmes tem relação inversa com a transmitância (Khatibani e Rozati, 2014). Observa-se que a curva da transmitância em função ao comprimento de onda está em conformidade com os resultados apresentados no item 4.1.1. Visto que os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Tm 0 e 1% at. são os que apresentaram maior transmitância 83% e 86%, respectivamente, foram os que apresentaram uma morfologia e espessuras mais semelhantes.

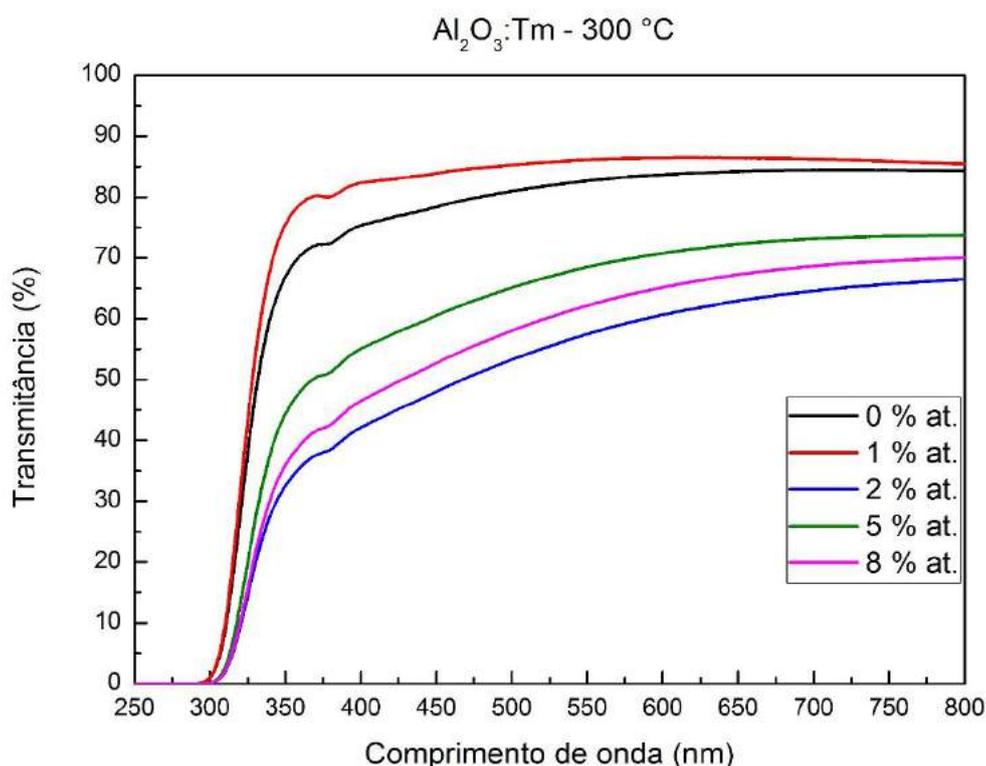


Figura 4.12 – Espectros de transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Tm nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 300 °C.

O percentual da transmitância dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com 1, 2, 5 e 8% at. de Tm aumentou com o aumento da temperatura de deposição do filme, como mostram as figuras 4.13 e 4.14 com os espectros de transmitância nas temperaturas

de 350 e 400 °C. Esta ocorrência está relacionada a espessura dos filmes, pois com o aumento da temperatura de deposição do filme diminui a quantidade de solução que deposita sobre o substrato. Entretanto, a amostra com 1% at. de Tm revela-se indiferente com a variação da temperatura. Ela mantém praticamente os mesmos valores de transmitância: 86, 89 e 89% nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C, respectivamente.

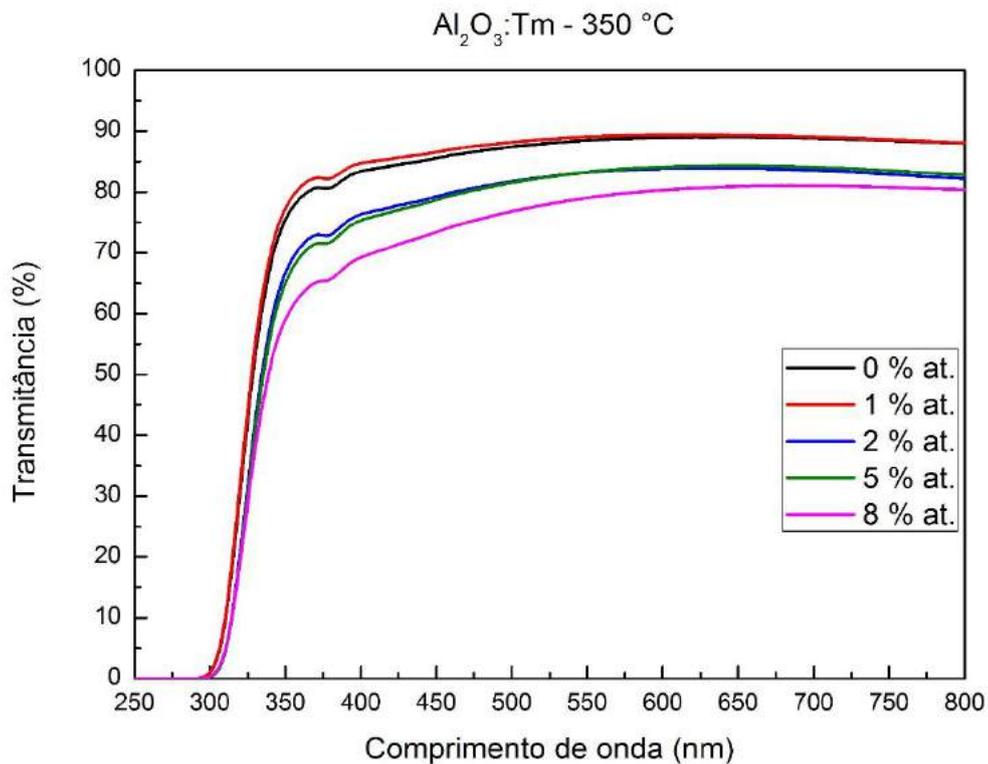


Figura 4.13 – Espectros de transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de 350 °C.

Em relação ao efeito da concentração do dopante na transmitância, de um modo geral, pode-se afirmar que, nas temperaturas de deposição dos filmes de 350 e 400 °C, o aumento da porcentagem atômica do dopante provoca uma redução na transmitância devido à criação de centros absorvedores óticos. A tabela 4.3 mostra os valores da transmitância dos filmes de alumina dopados com Tm nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C no comprimento de onda de 550 nm.

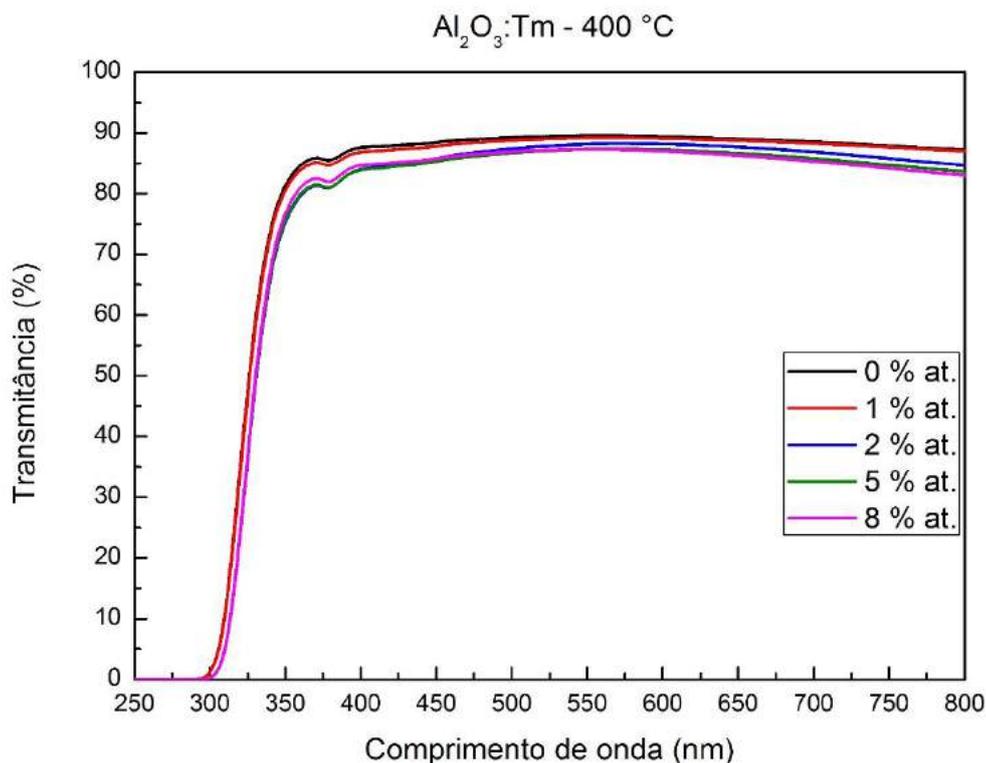


Figura 4.14 - Espectros de transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 1, 2, 5 e 8% at. na temperatura de deposição de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.3 – Transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  em 550 nm.

Filmes de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$	Transmitância %		
	$T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$	$T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$	$T_s = 400\text{ }^\circ\text{C}$
0 % at.	83	88	90
1 % at.	86	89	89
2 % at.	57	83	88
5 % at.	68	83	87
8 % at.	62	79	87

Os filmes dopados com Tm depositados em  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram um valor igual ou acima de 79% de transmitância. Esse resultado também é relatado por Guo et al., 2017 em filmes de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopado com Tm em diferentes concentrações depositados em substrato de safira através da deposição por laser pulsado (PLD) a uma temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Khatibani e Rozati (2014) relatam que os filmes de alumina produzidos por spray-pirólise com 0,1 M depositados com temperatura de

substrato igual a 250 e 500 °C apresentaram transmitância de 49 e 74%, respectivamente.

Desta forma, pode-se considerar que os filmes produzidos nesta tese estão em concordância com a literatura, em virtude que a molaridade utilizada na solução precursora dos filmes de alumina aqui produzidos foi de 0,05 M. A pesquisa realizada por Khatibani e Rozati (2014) comprovaram que com o aumento da molaridade a transmitância dos filmes tem uma tendência decrescente.

Guo et. al. (2017) relataram que o espectro de transmitância apresenta uma acentuada absorção em torno do comprimento de onda de 250 nm, caracterizando desta forma que os filmes exibem uma transição direta. Semelhantemente, todas as amostras produzidas neste trabalho apresentaram uma forte absorção nos comprimentos de onda entre 250 a 300 nm, referente ao espectro ultravioleta.

#### **4.1.3.3 - Gap Ótico**

A determinação do gap ótico dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  foi realizada tomando a extrapolação da reta da curva de  $(\alpha h\nu)^2$  versus  $h\nu$  até a interseção com o eixo referente a energia do fóton.

As figuras 4.15 - 4.19 mostram o gap ótico dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  com concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8% at. de Tm depositados com temperatura de substrato de 300 e 350 °C.

Observa-se que não há uma variação substancial do valor do gap ótico entre os filmes. De modo que é possível afirmar que, devido a discreta variação, os valores dos gaps óticos dos filmes se mantiveram praticamente constantes nas diferentes temperaturas de deposição e também com a incorporação do dopante na matriz. Os filmes produzidos a 300 °C apresentaram gap ótico entre 3,96 e 3,98 eV e para os filmes depositados em 350 °C o valor do gap compreendeu entre 3,94 e 3,97 eV.

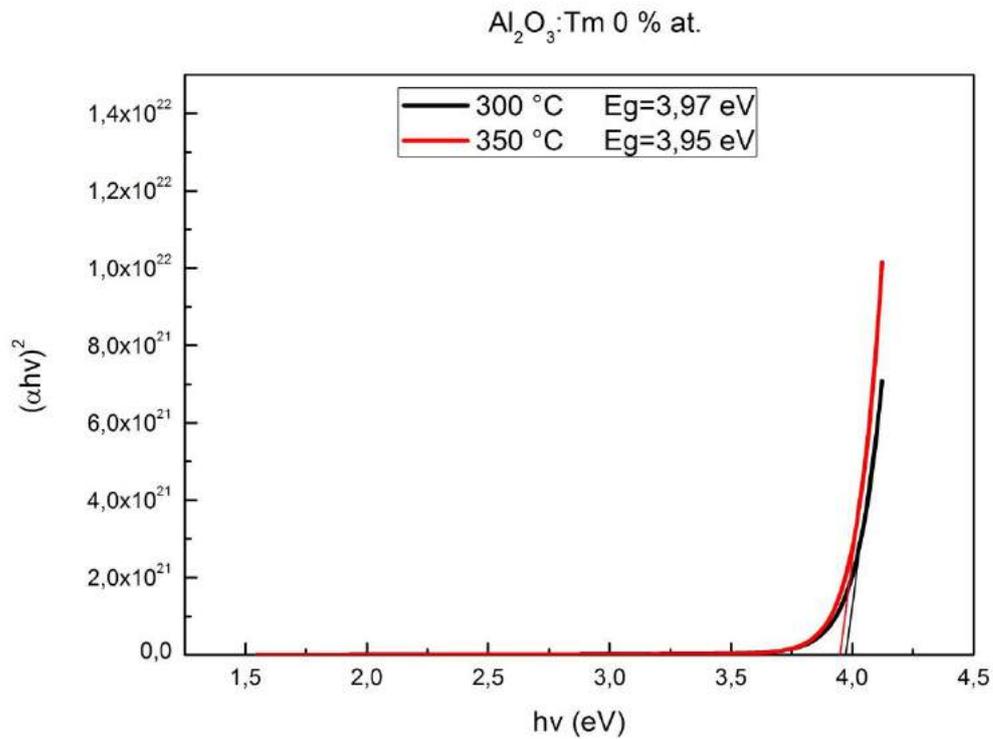


Figura 4.15 – Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  0% at. depositados em 300 e 350 °C.

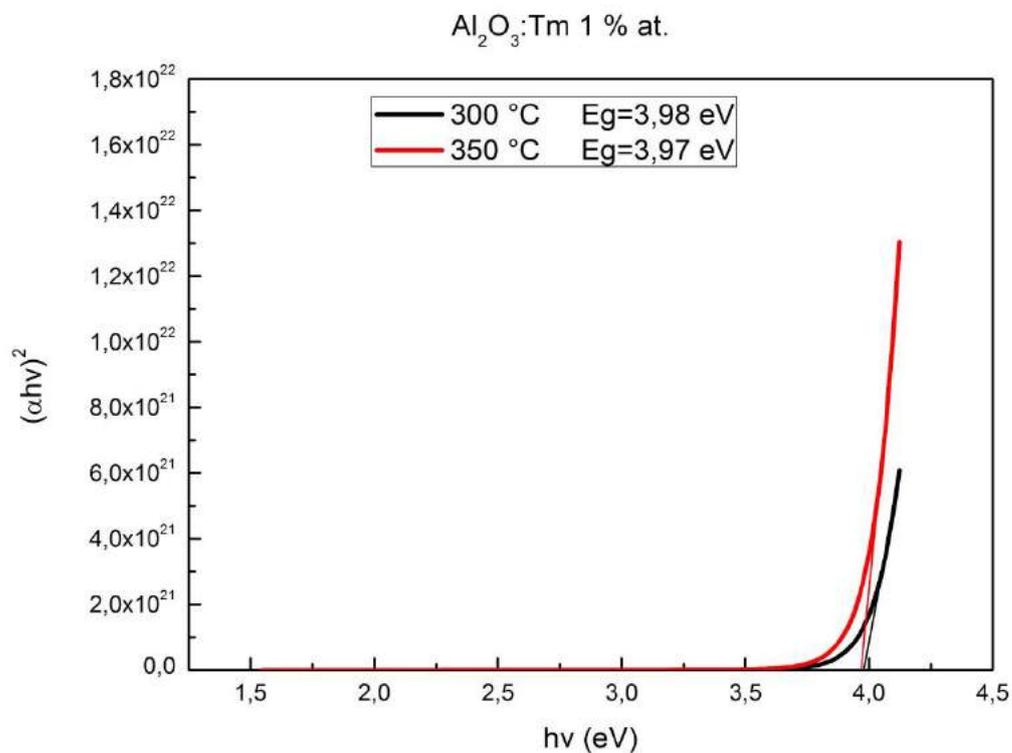


Figura 4.16 – Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  1% at. depositados em 300 e 350 °C.

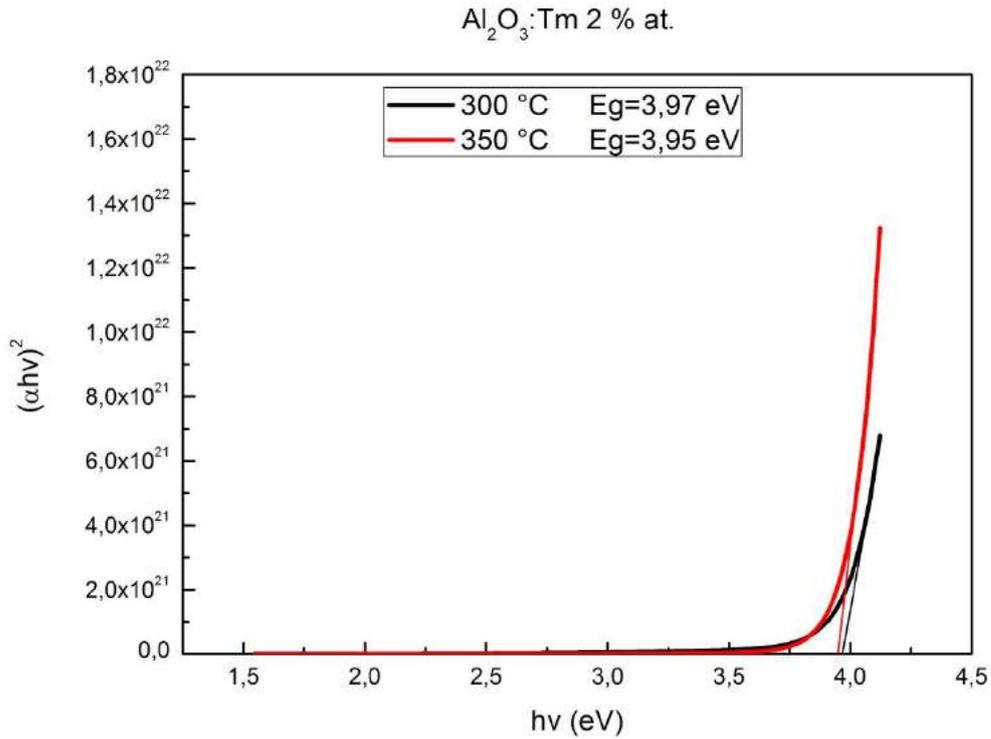


Figura 4.17 – Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  2% at. depositados em 300 e 350 °C.

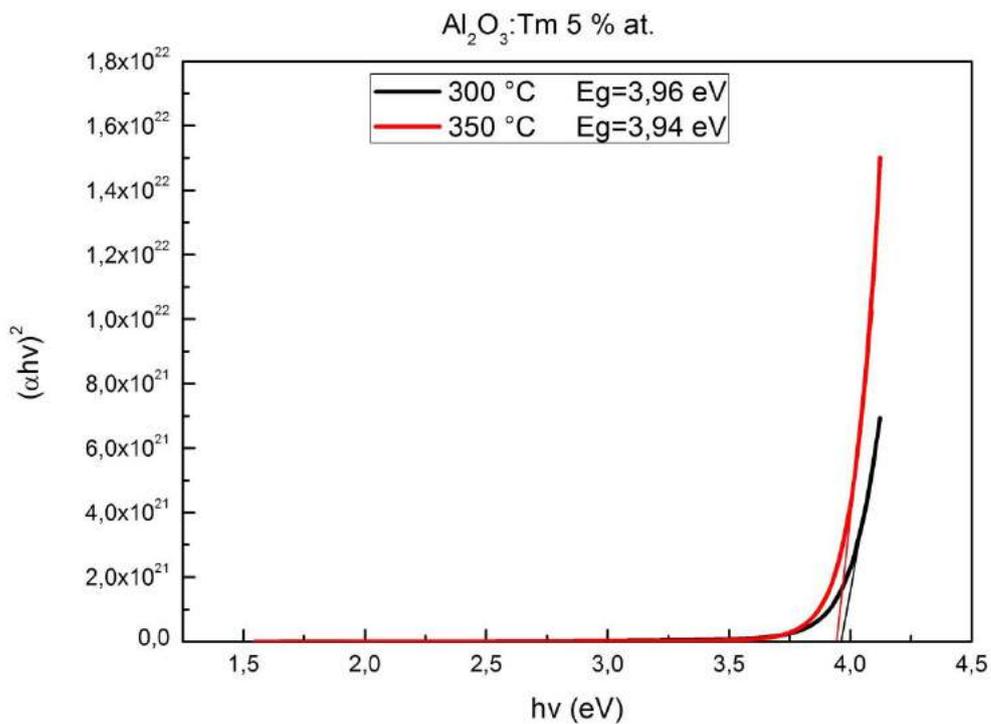


Figura 4.18 – Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  5% at. depositados em 300 e 350 °C.

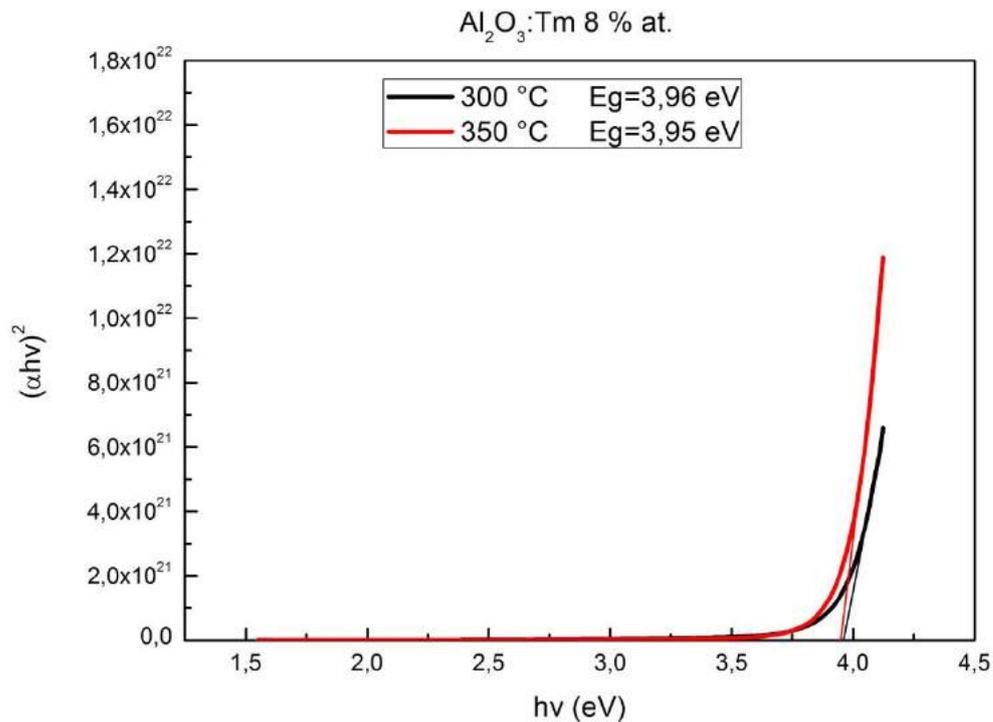


Figura 4.19 – Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  8% at. depositados em 300 e 350 °C.

Considera-se que os filmes de alumina apresentam gap ótico elevado, geralmente maior que 5 eV. Todavia, alguns autores reportam o gap ótico de filmes de alumina intrínseco depositados por spray-pirólise compreenderem entre 3,3 e 3,5 eV (Viana, 2005) na forma como-depositado e quando dopados com 1 a 10% at. de Ce foram obtidos valores de gap entre 3,25 a 4,06 eV, ou seja, o gap aumentou com a concentração do dopante.

Já os gaps óticos dos filmes de alumina relatados pelos autores Khatibani e Rozati (2014) variaram em 3,86 e 3,71 eV para amostras depositadas à 250 °C e entre 3,72 e 3,92 eV para 500 °C quando variou-se a molaridade entre 0,10 a 0,25 M.

Ao analisar os valores dos gaps óticos obtidos neste trabalho com a fotoluminescência dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  íntrosos e dopados com Tm, verifica-se que a energia de excitação utilizada (285 nm) que corresponde a 4,34 eV possui energia suficiente para vencer o gap de cada um dos filmes produzidos favorecendo a emissão de fótons.

Após investigar os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados com diferentes percentuais atômicos de Tm e em três diferentes temperaturas do substrato utilizando o sistema SPA, através dos resultados e análises, chegou-se à conclusão que o filme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  2% at. de um modo geral obteve o melhor desempenho, principalmente em relação emissão luminescente. Visto que acima desse percentual atômico ocorreu o quenching de luminescência quando depositado em 300 °C, sendo esta temperatura a que obteve maior intensidade. Contribuiu para esse desempenho fotoluminescente a formação do filme sem trinca e homogêneo e, além disso, possuir uma estrutura amorfa.

#### **4.2- Caracterizações dos filmes de alumina co-dopados com Tm, Tb e Mn**

Em função das análises realizadas e discutidas no item 4.1, para a formação dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados foram utilizados 2% at. de Tm, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn, sendo representados por  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm:Tb:Mn}$ . A porcentagem atômica do Tb e Mn foram baseadas no trabalho de Martínez-Martínez et al. (2010).

##### **4.2.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm:Tb:Mn}$**

Na figura 4.20 são apresentadas as micrografias dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm:Tb:Mn}$  depositados com temperatura do substrato de 300 °C. Observa-se que esse filme tem características semelhantes ao do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm}$  2% at., visto que ele possui a mesma porcentagem atômica de Tm, porém apresenta-se mais uniforme, com a superfície da amostra sendo melhor preenchida, ou seja, filme mais contínuo. Isto indica a influência do Tb e Mn presentes no filme. Além disso, essa amostra exibe uma boa homogeneidade e nenhuma trinca.

Como já foi mencionado no item 2.7.3 a temperatura de substrato exerce grande influência na formação dos filmes. Como pode-se observar nas figuras 4.21 e 4.22 o aumento da temperatura de deposição resultou em uma morfologia diferente nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Tm:Tb:Mn}$ .

Em 350 °C o filme exibe uma boa distribuição das partículas pela superfície, com aspecto menos denso quando comparado ao filme depositado em 300 °C e apresentou uma boa aderência ao substrato de vidro. Além disso, pode-se observar qualitativamente que a rugosidade do filme diminuiu com o aumento da temperatura de deposição.

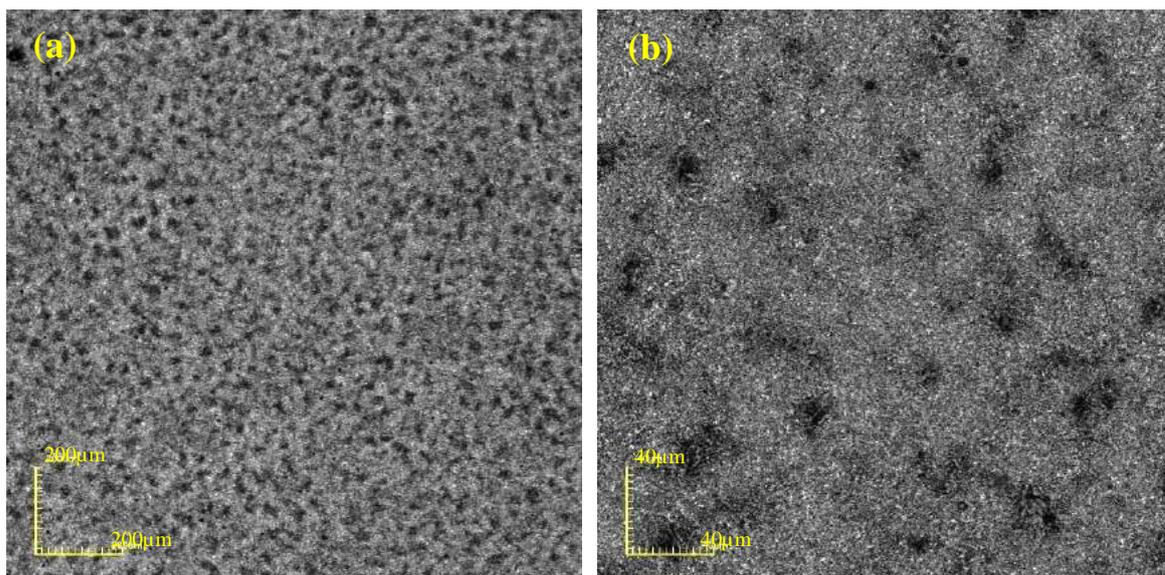


Figura 4.20 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  e  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$  com aumento de (a) 216x e (b) 1075x.

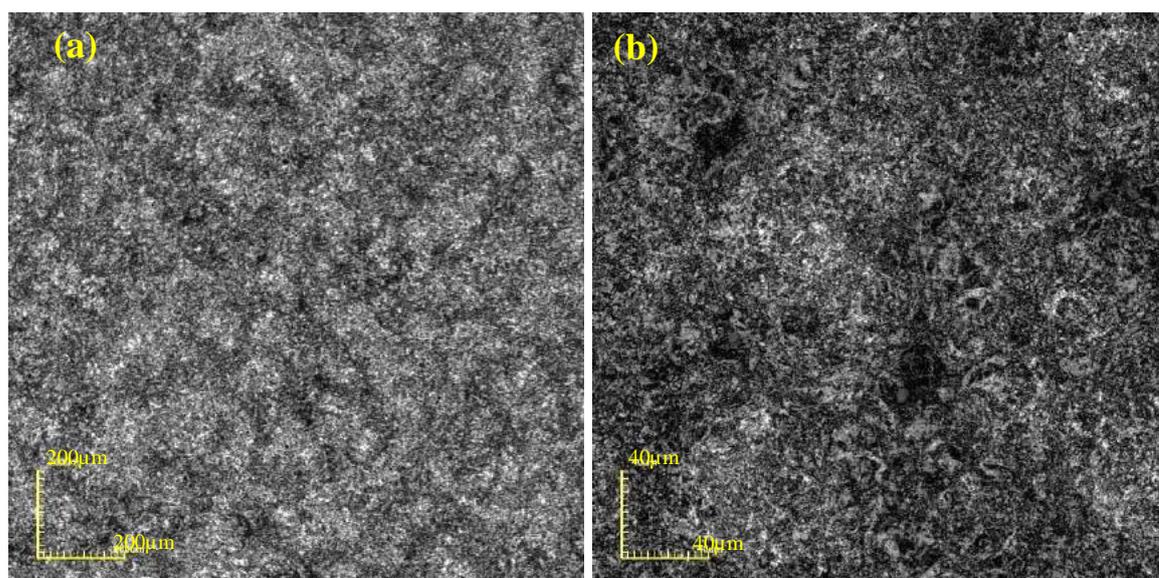


Figura 4.21 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  e  $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$  com aumento de (a) 216x e (b) 1075x.

Já o filme depositado com temperatura do substrato em  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mostrou-se muito descontínuo. Isto revela que essa temperatura é inapropriada com as condições de deposição utilizadas neste trabalho. Este resultado refletiu de forma negativa no desempenho fotoluminescente desse filme, como mostrado no item 4.2.3.1.

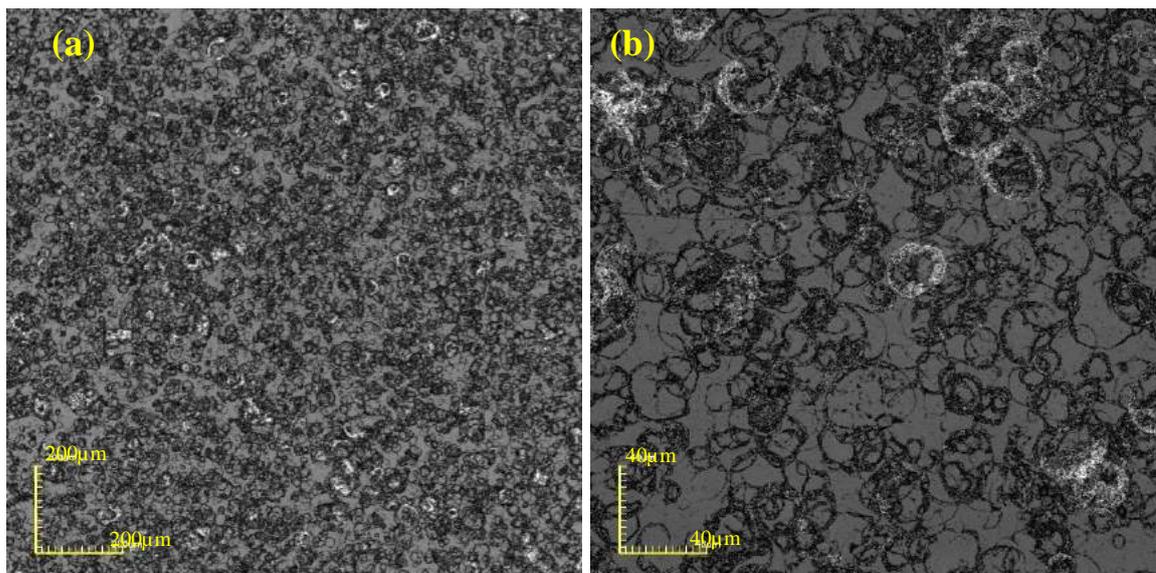


Figura 4.22 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  e  $T_s = 400\text{ }^\circ\text{C}$  com aumento de (a) 216x e (b) 1075x.

Os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  apresentaram espessura de 2,473  $\mu\text{m}$  e 1,698  $\mu\text{m}$ , respectivamente, nas temperaturas do substrato iguais a 300 e 350 $^\circ\text{C}$ . Devido às características morfológicas do filme depositado em 400  $^\circ\text{C}$  a espessura não foi medida.

#### 4.2.2- Propriedades Estruturais dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$

Os difratogramas dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  nas temperaturas do substrato 300, 350 e 400  $^\circ\text{C}$  são mostradas na figura 4.23 sendo representados pelas siglas TTM.

Todos apresentaram aspecto amorfo com duas bandas largas logo no início da varredura. Sabe-se que a temperatura de deposição é um fator de grande influência na formação de uma estrutura cristalina, porém a variação de temperatura utilizada neste trabalho não provocou a formação de picos definidos.

Observa-se que os difratogramas são semelhantes aos dos filmes intrínseco e dopados com Tm que foram apresentados no item 4.1.2.

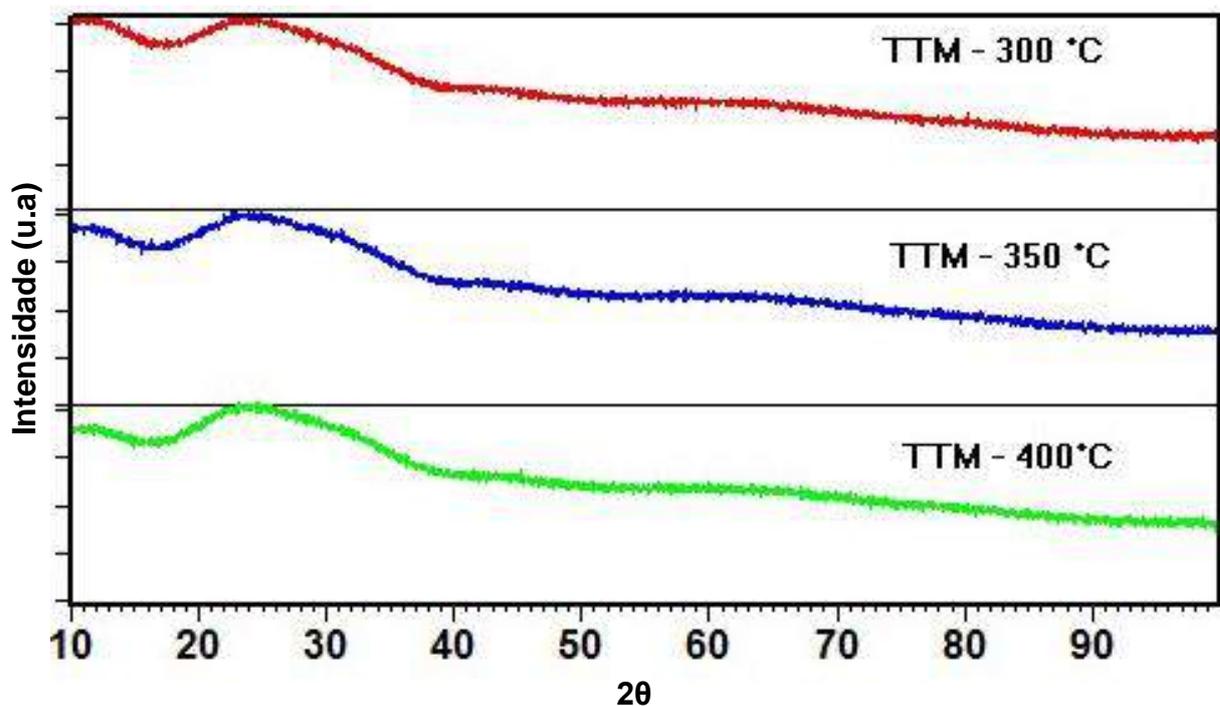


Figura 4.23 – Difratomogramas de raios X dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn depositados por SPA com Ts= 300, 350 e 400 °C.

Na forma como-depositado, os filmes produzidos por Zhou et al. (2008) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopados com Tm e Yt por deposição laser pulsado (PLD) também foram identificados como amorfo, pois no difratograma de raios X só apareceu o pico Si (200) que é referente ao substrato de Si que foi utilizado.

### 4.2.3- Propriedades Óticas dos Filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn

#### 4.2.3.1- Fotoluminescência

A fotoluminescência dos filmes de alumina co-dopados com 2% at. de Tm, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn sob excitação de 285 nm é mostrada na figura 4.24. Observa-se que a intensidade dos picos diminui com o aumento da temperatura de deposição. Isto provavelmente acontece devido a evaporação da solução precursora e decomposição dos elementos como, por exemplo, o cloro presente na solução precursora, cloreto de alumínio e cloretos dos íons dopantes, que se volatizam facilmente com o aumento da temperatura do substrato.

Os filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn apresentaram espectros de emissão semelhantes, apesar da intensidade e um pequeno deslocamento no comprimento de onda referente aos centros dos picos de emissão que, neste caso, são irrelevantes visto que se mostram na mesma região emissora. Entretanto, o filme

depositado em 300 °C é o que exhibe picos mais definidos e intensos. Os espectros de emissão dos filmes apresentam picos centrados em 365, 389, 455, 470, 491, 549, 638 nm. Os dois primeiros picos são referentes ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como foi comentado no item 4.1.3.1.

Os picos referentes a emissão do Tm<sup>3+</sup> se encontram em 455 nm, bem discreto, e em 470 nm. Eles estão associados às transições radiativas entre os estados de energia eletrônica do Tm  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  (Guo et. al., 2017), respectivamente. Esses dois comprimentos de onda estão na região correspondente a cor azul.

Ainda podem ser observados nos espectros dos filmes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn os picos em 491 e 549 nm que são referentes à emissão do Tb<sup>3+</sup> relacionados com as transições que ocorrem no nível  $^5D_4$  para os multipletos  $^7F_6$  e  $^7F_5$ , respectivamente. O último pico do espectro de emissão, uma banda larga, é característico do Mn<sup>2+</sup> que está relacionado à transição  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1(S)$  (González et. al., 2012).

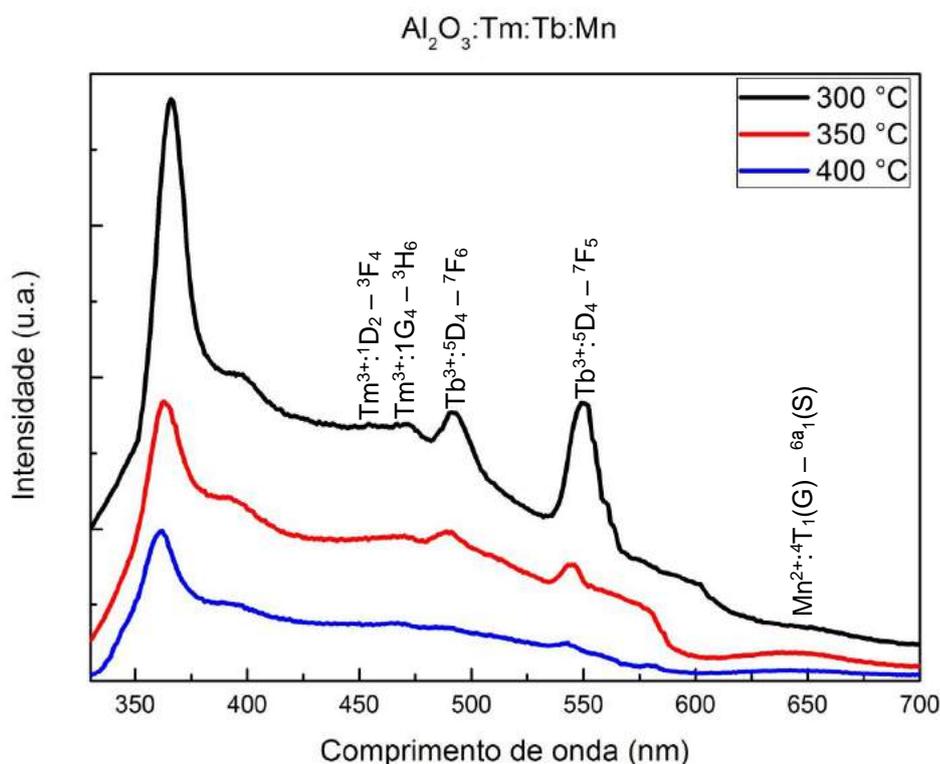


Figura 4.24 – Espectros de emissão dos filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn nas temperaturas de deposição em 300, 350 e 400 °C.

Com a combinação da emissão desses três ativadores de luminescência,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Mn^{2+}$ , na matriz  $Al_2O_3$  sob excitação do UV (285 nm) o resultado foi a emissão de luz branca azulada, correspondendo ao branco frio. A figura 4.25 mostra a luz emitida pelo filme depositado em 300 °C dentro do espectrofluorímetro sendo excitado pelo o UV.

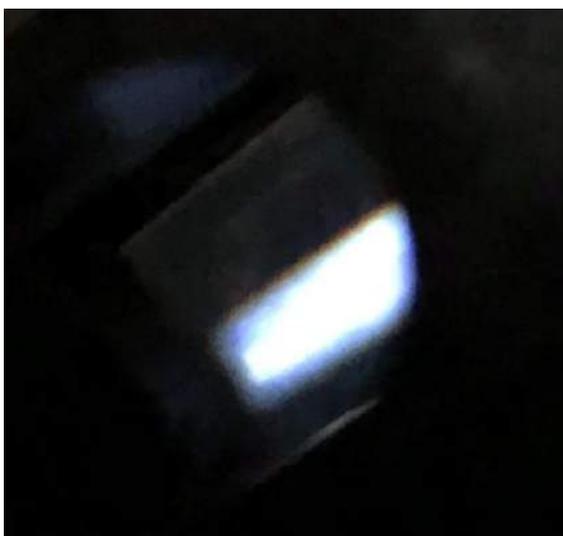


Figura 4.25 – Emissão do filme  $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$  depositado em 300 °C.

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos filmes de alumina co-dopados com Tm, Tb e Mn é mostrado na figura 4.26. As coordenadas de cromaticidade x e y dos filmes depositados em 300, 350 e 400 °C estão na tabela 4.4. Como observa-se as coordenadas ficaram um pouco distante da coordenada ideal ( $x= 0,333$  e  $y= 0,333$ ) referente a luz branca natural. A amostra de  $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$  depositada em 300 °C foi que apresentou melhor resultado com  $x= 0,244$  e  $y= 0,289$ .

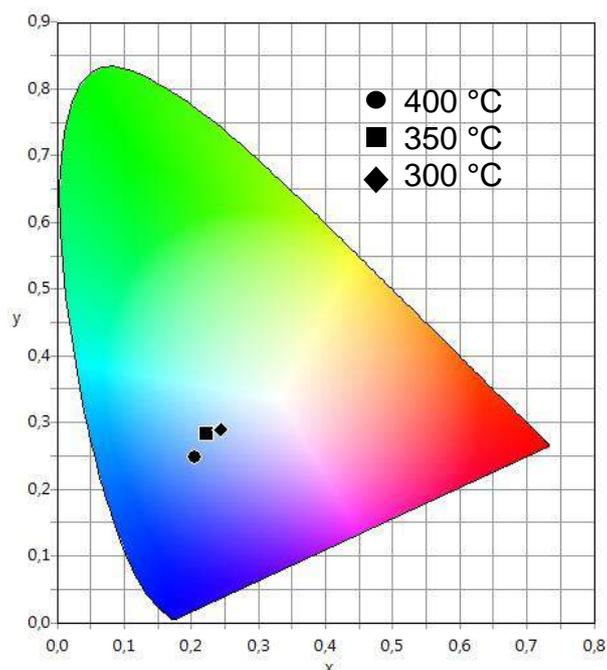


Figura 4.26 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados na temperatura de 300, 350 e 400 °C.

Tabela 4.4 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$

Temperatura de deposição dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$	Coordenadas de cromaticidade	
	x	y
300 °C	0,244	0,289
350 °C	0,222	0,282
400 °C	0,205	0,248

Pereira et al.(2014) relatam que as matrizes de aluminato (YAG / YAM) dopadas com  $\text{Tm}^{3+}$ /  $\text{Tb}^{3+}$ /  $\text{Eu}^{3+}$  obtidas por via sol-gel não hidrolítica emitiram diferentes cores dependendo do comprimento de onda de excitação. Ao utilizar 321 nm obtiveram luz branca com coordenadas de 0,32 e 0,35.

Partículas de  $\text{ZrO}_2$  dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  realizadas por Lovisa et al. (2016) foram tratadas termicamente em 600, 800 e 1000 °C. Sob excitação de 350,7 nm essas amostras apresentaram espectro de emissão com os picos característicos de cada um dos íons terras raras e obtiveram coordenadas de 0,34 e 0,34; 0,31 e

0,34 e 0,28 e 0,24, nas respectivas temperaturas mencionadas (600, 800 e 1000°C), mostrando que as coordenadas se distanciaram do padrão da luz branca (0,33 e 0,33) com o aumento da temperatura conforme aconteceu com filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ .

Apesar desses dois exemplos não estarem na forma de filme e trabalharem com matrizes diferentes ambos trabalharam com os mesmos íons terras raras e foram bem sucedidos no aspecto de emissão de luz branca. Isto demonstra a viabilidade de melhorar os resultados obtidos neste trabalho ajustando a porcentagem atômica dos íons dopantes a fim de chegar mais próximo do padrão da luz branca.

Na forma de filme não há relato na literatura de um estudo sobre a fotoluminescência de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ ,  $\text{Tb}$  e  $\text{Mn}$ . Entretanto, há estudos sobre a matriz alumina dopada com outros íons como, por exemplo, González et. al. (2012) que obtiveram coordenadas de cromaticidade  $x=0,34$  e  $y=0,23$  do filme de alumina co-dopado com  $\text{Ce}$ ,  $\text{Dy}$  e  $\text{Mn}$  sob excitação de 278 nm que corresponde a luz branca fria.

#### **4.2.3.2- Transmitância Ótica**

Os espectros de transmitância dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C são mostrados na figura 4.27. É possível verificar a influência que a temperatura de deposição exerce nos filmes. A transmitância aumenta com a temperatura de deposição. Este fato está relacionado com a espessura do filme, visto que em maior temperatura de deposição parte da solução precursora evapora antes de chegar sobre o substrato.

O filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  atingiu 62, 87 e 88% de transmitância no comprimento de onda de 550 nm quando depositado, respectivamente, em 300, 350 e 400 °C. Observa-se no espectro de transmitância que o filme co-dopado depositado na temperatura de 300 °C revela um pequeno deslocamento no início do espectro em relação às outras amostras o que caracteriza uma maior absorção na região do ultravioleta. Este fato refletiu na intensidade da luminescência que nesta temperatura foi mais intenso, como foi mostrado na figura 4.24.

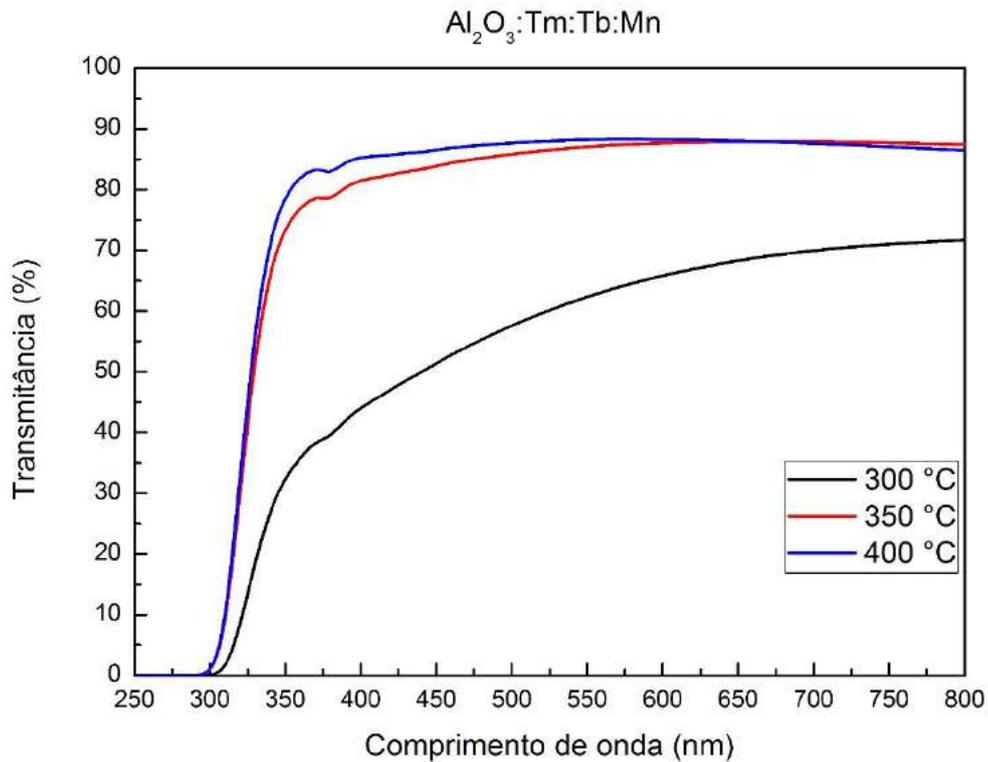


Figura 4.27 – Espectros de transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C.

#### 4.2.3.3 - Gap Ótico

A energia de gap dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados em 300 e 350 °C, calculados a partir da extrapolação da reta, são mostrados na figura 4.28. Os dois filmes apresentaram gap ótico com valores próximos, 3,95 e 3,97 eV, depositados, respectivamente, em 300 e 350 °C. Observa-se um pequeno aumento do gap com o aumento da temperatura de deposição, assim como relatado por Murali e Thirumoorthy (2010) sobre os filmes de alumina depositados por sol-gel.

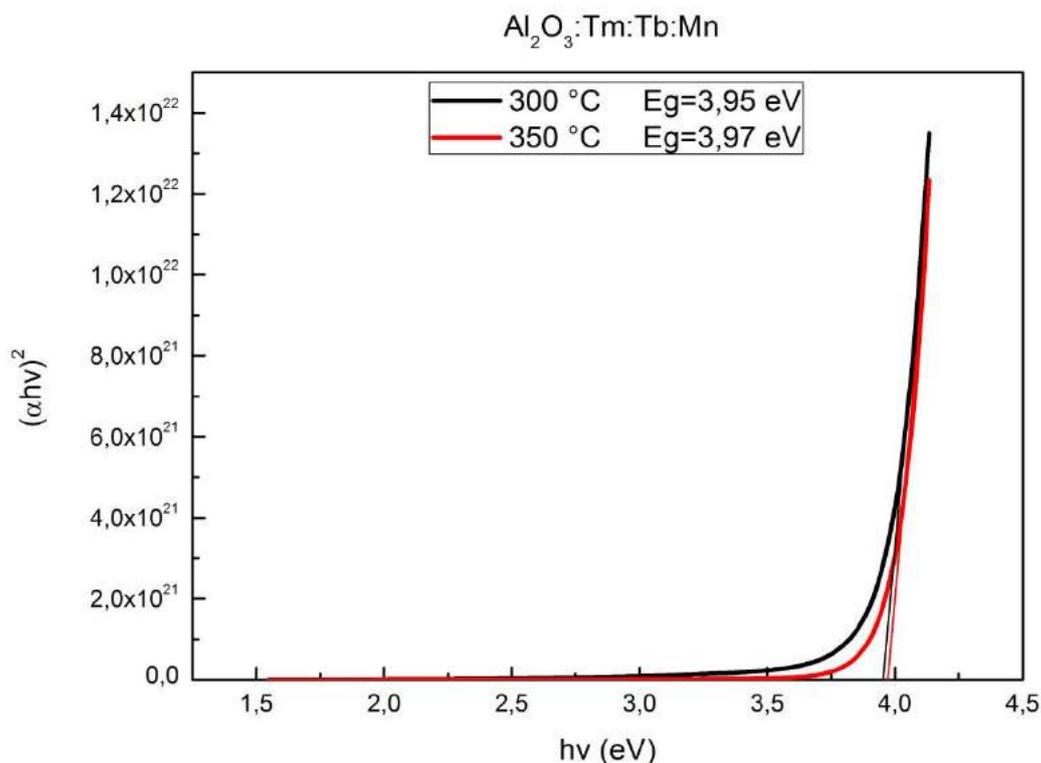


Figura 4.28 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados em 300 e 350 °C.

### 4.3- Caracterizações dos filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn

Os filmes de alumina co-dopados com 5 % at. de Ce, 1 % at. de Tb e 1 % at. de Mn ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ ) foram produzidos com objetivo de comparar com os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ , além de verificar a eficiência do sistema de deposição SPA na produção de filmes fotoluminescentes.

#### 4.3.1- Propriedades Morfológicas dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$

A vista de topo da superfície dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  que foram depositados com temperatura do substrato em 300 °C são mostradas na figura 4.29. Como observar-se, esse filme apresenta um aspecto diferente das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ . Desta forma, pode-se afirmar que os 5 % at. de Ce presentes na solução precursora exerceram grande influência na morfologia desse filme. Pode-se observar nas micrografias confocal com aumento de 216x e 1075x que a amostra apresenta um aspecto regular por toda a superfície, revelando-se homogênea e uniforme. Devido à quantidade de material e temperatura do substrato em 300 °C, o filme apresenta-se mais denso, verifica-se que atingiu uma espessura

crítica, pois microtrincas estão presentes por toda a superfície da amostra, como estão destacadas na figura 4.29 (b).

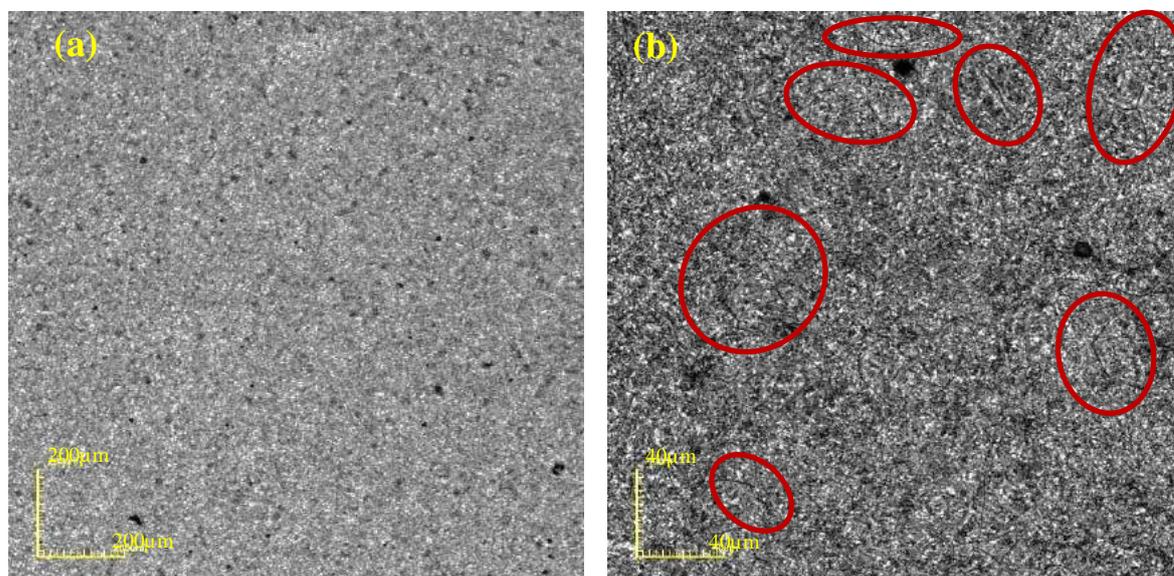


Figura 4.29 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce:Tb:Mn}$  e  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$  com aumento de (a) 216x, (b) 1075x.

As micrografias para os filmes depositados em  $350\text{ }^\circ\text{C}$  são mostradas na figura 4.30. As imagens revelam filmes menos rugosos, menos densos devido ao aumento da evaporação da solução e boa aderência ao substrato, entretanto, apresentaram trincas bem finas por toda a superfície.

O surgimento de trincas nos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce:Tb:Mn}$  nas temperaturas do substrato de  $300$  e  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , possivelmente seja devido a grande quantidade de Cério,  $5\text{ }\%$  at. na solução precursora, que para os parâmetros de deposição utilizados fez atingir uma espessura crítica.

Como mostram as micrografias do filme produzido em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , figura 4.31, há pouco material depositado sobre a superfície formando um filme descontínuo. Assim como aconteceu com os outros filmes, produzidos nesta tese, depositados nesta temperatura. Conclui-se, desta forma, que a temperatura do substrato  $400\text{ }^\circ\text{C}$  não é apropriada para formar filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce:Tb:Mn}$  com os parâmetros adotados neste trabalho.

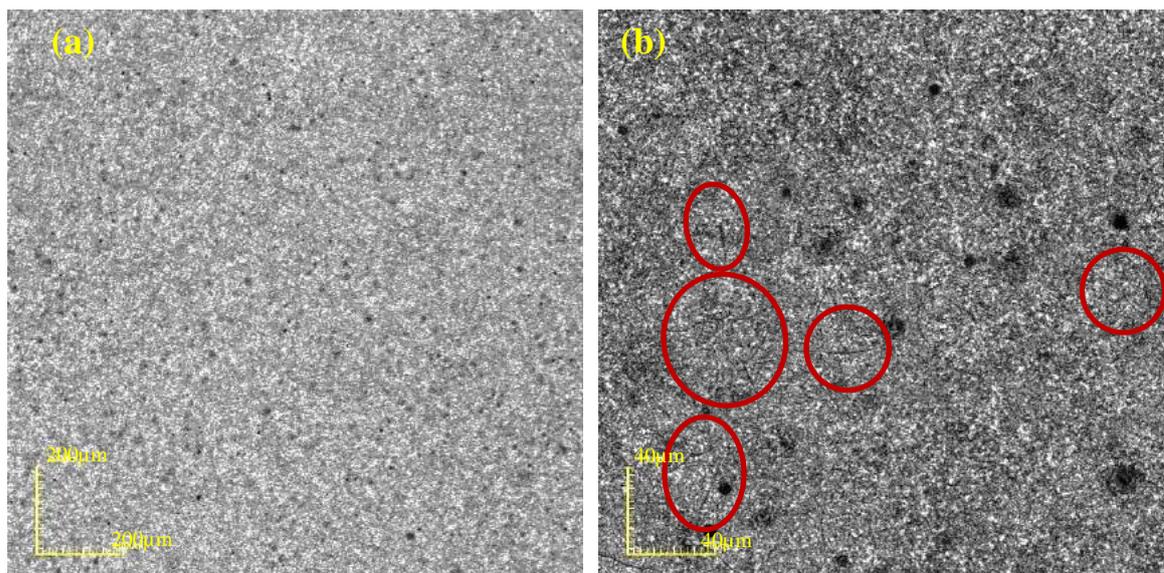


Figura 4.30 – Micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  com  $T_s= 350\text{ }^\circ\text{C}$ , aumento de (a) 216x, (b) 1075x.

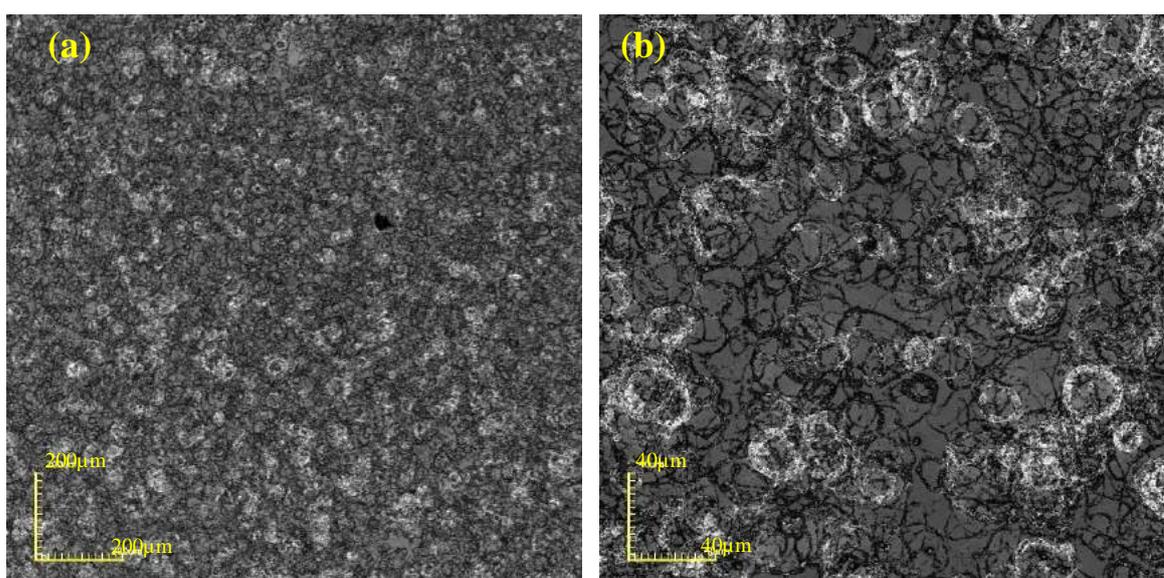


Figura 4.31 – Micrografias obtidas por microscopia confocal do filme de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  com  $T_s= 400\text{ }^\circ\text{C}$  e aumento de (a) 216x, (b) 1075x.

Os filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  apresentaram espessuras de 3,848 e 1,509  $\mu\text{m}$  nas temperaturas de deposição de 300 e 350  $^\circ\text{C}$ , respectivamente. Esses filmes são consideravelmente mais finos que os filmes formados por Martínez-Martínez et al. (2010) e Henrique (2014), como mostra a tabela 4.5 comparando os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  formados por esses autores. Esse resultado já era esperado visto

que a concentração molar da solução precursora é menor que a utilizada por Martínez-Martínez et al. (2010) e Henrique (2014).

O objetivo de trabalhar com uma concentração molar menor foi de conseguir obter filmes sem trincas, porém não foi o suficiente para eliminar o surgimento delas. Contudo, pode-se afirmar qualitativamente que as trincas que surgiram nos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  deste trabalho foram muito menores e finas em comparação ao relatado por Henrique (2014).

Tabela 4.5 – Comparação entre os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$

Autores	Espessura do filme ( $\mu\text{m}$ )		Tempo de deposição (min)	Concentração da solução precursora (M)	Spray-Pirólise
	Ts=300 °C	Ts=350 °C			
<b>Martínez-Martínez (2010)</b>	5,00	-	6	0,07	Ultrassônico
<b>Henrique (2014)</b>	5,52	4,47	3	0,10	Pressurizado manual
<b>Este trabalho</b>	3,85	1,51	5	0,05	Pressurizado automático

Ao comparar a espessura do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  com o filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  (2,473  $\mu\text{m}$  com Ts=300°C e 1,698  $\mu\text{m}$  com Ts=350°C) há uma diferença de um pouco mais de 1  $\mu\text{m}$ , em 300 °C. Isto se deve a porcentagem atômica adotado do Ce ser maior e, provavelmente, essa quantidade do Ce na solução precursora que esteja contribuindo a formação de trincas. Em 350 °C não há muita diferença na espessura entre os filmes co-dopados, possivelmente por causa da fácil volatilização que essas soluções precursoras apresentam.

#### 4.3.2 - Propriedades Estruturais dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$

A figura 4.32 mostra o difratograma de raios X do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  formado com temperatura do substrato em 300 °C. Como se pode observar não há uma estrutura cristalina definida. Assim como nos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  intrínseco, dopado com Tm e co-dopado com Tm:Tb:Mn o difratogramas apresenta basicamente duas bandas largas no início da varredura  $2\theta$  com características amorfas.

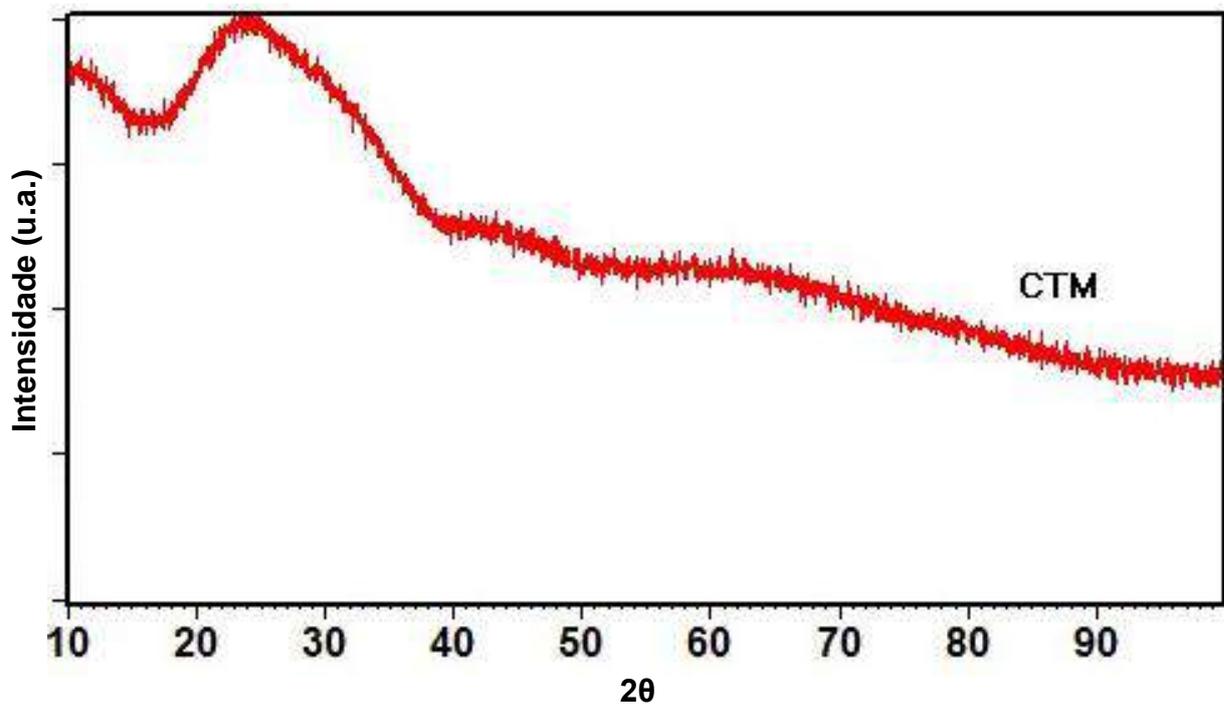


Figura 4.32 – Difratogramas de raios X dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce:Tb:Mn}$  depositados por spray-pirólise com  $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Mesma estrutura amorfa foi encontrada em filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn (Matínez-Martínez et al, 2010) e co-dopados com Ce, Dy e Mn (González et al., 2012), na qual relatam uma grande banda larga presente nos difratogramas.

Entretanto, este resultado diverge dos difratogramas obtidos por Henrique (2014) dos filmes de alumina intrínseco e co-dopados com Ce, Tb e Mn que apresentaram uma estrutura cristalina com quatro picos correspondentes a fase da gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e três últimos picos de menor intensidade se referem à fase de óxido de alumínio hidratado  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ .

### 4.3.3- Propriedades Óticas dos Filmes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ce:Tb:Mn}$

#### 4.3.3.1- Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos filmes de alumina co-dopados com 5% at. de Ce, 1% at. de Tb e 1% at. de Mn são mostrados na figura 4.33. Para o espectro de emissão os filmes foram excitados sob a radiação ultravioleta com comprimento de onda de 300 nm.

Os filmes apresentaram uma grande banda larga, com o pico centrado em 368 nm, característico do  $\text{Ce}^{3+}$  referente a transição  $5d \rightarrow 4f$ , também reportados na

literatura recente (Viana, 2005; Martínez-Martínez et al., 2010; González et al., 2013; Henrique, 2014). Há um pequeno deslocamento no comprimento de onda entre os filmes, considerando o filme depositado em 300 °C como referência, a primeira banda tem o pico centrado em 368 nm. O Ce<sup>3+</sup> emitiu luz na região correspondente ao violeta-azul.

O segundo pico, centrado em 488 nm, do espectro se apresentou de forma mais discreta e está relacionado a emissão do Tb devido a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ . O terceiro pico também está relacionado ao Tb com a emissão característica em torno de 548 nm referente a transição  $^5D_4$  para o multiplete  $^7F_5$ . O Tb<sup>3+</sup> tem característica de emitir no azul e no verde (Martínez-Martínez et al., 2010; González et al., 2013; Henrique, 2014) e aqui neste trabalho pode-se confirmar esse atributo.

O Mn<sup>2+</sup> tem a característica de emitir no comprimento de onda referente ao vermelho. O quarto pico dos espectros de emissão está relacionado à luminescência do Mn, na qual em 602 nm tem-se a transição  $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1(S)$ .

Os espectros de emissão apresentados na figura 4.33 mostram que o aumento da temperatura de deposição influencia negativamente na fotoluminescência dos filmes de alumina co-dopados com Ce, Tb e Mn, visto que a intensidade da luminescência diminui e provoca a quase aniquilação de alguns picos.

O Ce<sup>3+</sup> tem característica de atuar como um bom sensibilizador e transferir parte da sua energia para ativar outros íons, neste caso o Tb<sup>3+</sup> e o Mn<sup>3+</sup>. Entretanto com o aumento da temperatura do substrato os cloretos presentes na solução se volatizam e com menos cloro os íons Ce<sup>3+</sup> dispersos na matriz ficam vulneráveis e se oxidam. O oxigênio tende a fazer ligação com materiais mais eletropositivos, por sua vez o Ce<sup>3+</sup> é um aceitador de lacuna logo, com a ausência do cloro junto ao Ce, ocorre a oxidação deste íon terra rara mudando a valência do Ce de 3+ para 4+. Isso provoca uma queda na intensidade da luminescência, uma vez que o Ce<sup>4+</sup> não tem característica luminescente. Desta forma, com a diminuição dos centros luminescentes Ce<sup>3+</sup> menor também é a energia de transferência para o Tb<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>.

Com a combinação da emissão desses três íons, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>, foi possível obter a luz branca, porém resultou em um branco azulado. A figura 4.34 apresenta a amostra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ce:Tb:Mn depositado em 300 °C sob excitação de 300 nm dentro do espectrofluorímetro emitindo a luz branca azulada.

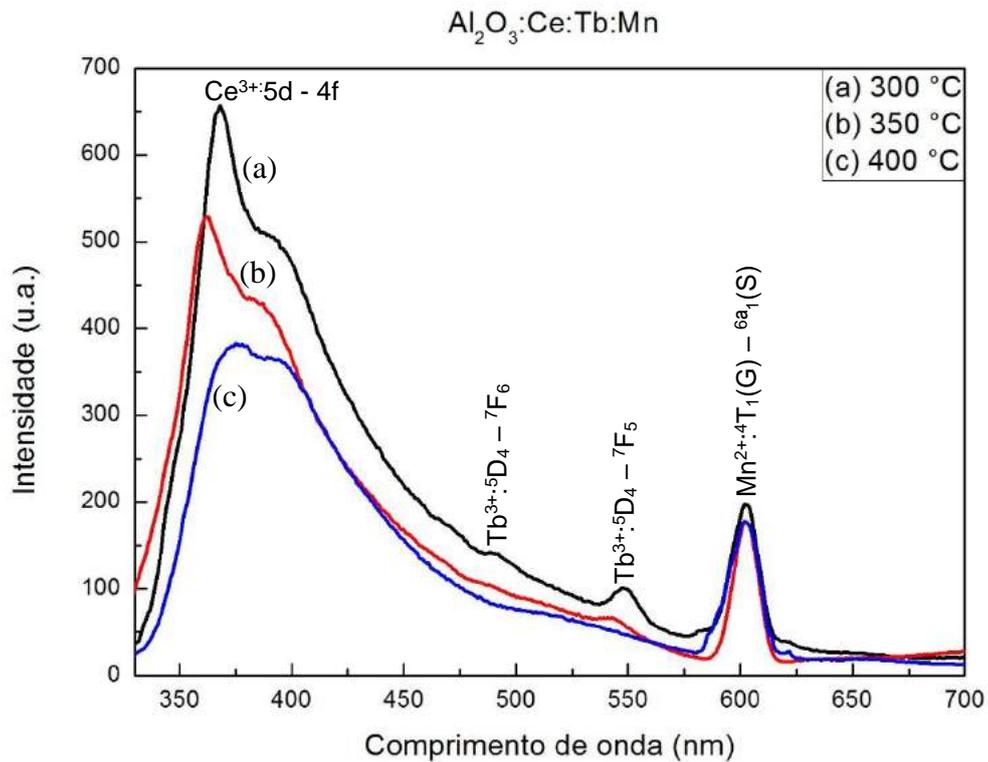


Figura 4.33 – Espectros de emissão dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  nas temperaturas de deposição em 300, 350 e 400 °C.



Figura 4.34 - Emissão do filme  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositado em 300 °C.

A figura 4.35 mostra o diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados em 300, 350 e 400 °C e as coordenadas são

apresentadas na tabela 4.4. O filme depositado em 300 °C foi o que apresentou melhor desempenho com  $x=0,261$  e  $y=0,203$ .

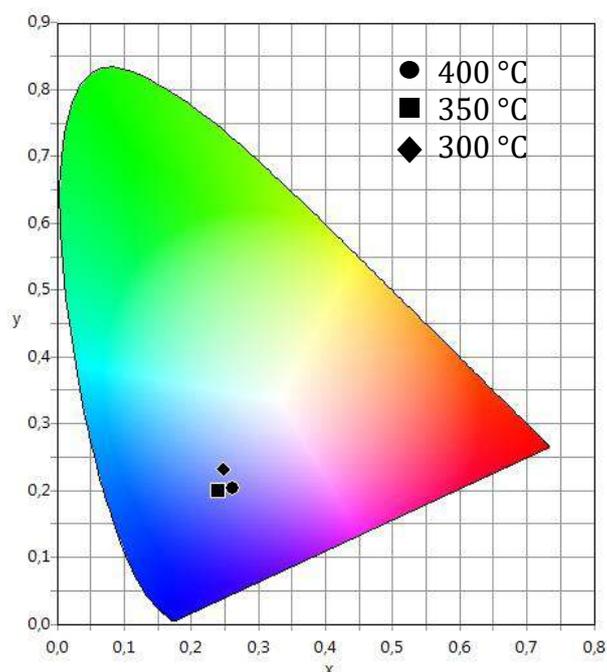


Figura 4.35 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da emissão de luz dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados na temperatura de 300, 350 e 400 °C.

Tabela 4.6 - Coordenadas de cromaticidade dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$

Temperatura de deposição dos filmes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$	Coordenadas de cromaticidade	
	x	y
300 °C	0,261	0,203
350 °C	0,241	0,199
400 °C	0,205	0,248

As coordenadas de cromaticidade calculadas não foram muito boas comparadas aos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  produzidos por Martínez-Martínez et al. (2010) que obtiveram  $x=0,30$  e  $y=0,32$  luz branca fria com temperatura de cor de aproximadamente 7320 K. Eles também tiveram um desempenho luminescente inferior ao comparar com os filmes de alumina co-dopados com Tm, Tb e Mn deste trabalho, se distanciaram mais das coordenadas da luz branca padrão (0,33 e 0,33).

#### 4.3.3.2 - Transmitância ótica

Na figura 4.36 são mostrados os espectros de transmitância dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$ . Na região do visível, tendo como referência o comprimento de onda de 550 nm, os filmes apresentaram 66, 74 e 88 % de transmitância nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C, respectivamente.

De um modo geral, todas as amostras mostraram alta transmitância na região do visível, todos acima de 65%, e também no infravermelho (800 nm), contudo, apresentaram forte absorção na região do ultravioleta. Isso mostra que esses filmes são indicados para serem excitados nesta faixa de comprimento de onda.

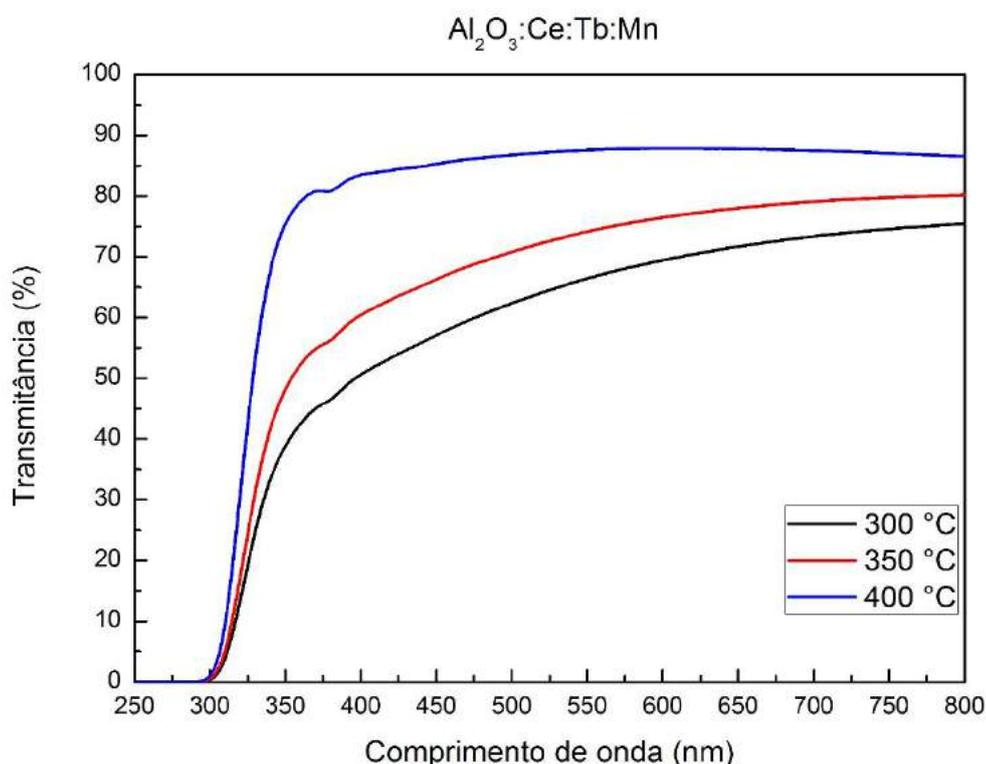


Figura 4.36 – Espectros de transmitância dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados nas temperaturas de 300, 350 e 400 °C.

#### 4.3.3.3 - Gap ótico

O gráfico  $(ah\nu)^2$  versus  $h\nu$ , figura 4.37, mostra a extrapolação da reta para determinar o gap ótico dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados em 300 e 350 °C. O gap ótico apresenta uma pequena redução com o aumento da temperatura, variando de 3,98 eV para 3,95 eV. A energia de gap foi influenciada diretamente

pela transmitância do filme nos menores comprimentos de onda 300-350 nm, região de forte absorção.

Conforme mostrado na figura 4.36 o filme depositado em 300 °C foi a amostra que apresentou a menor transmitância e esse resultado favoreceu a obter a energia do gap um pouco maior. Além disso, este filme foi o mais espesso o que resultou num coeficiente de absorção menor. A energia do fóton de excitação dos filmes em 300 nm é de 4,15 eV, ou seja, energia suficiente para ultrapassar o gap que os filmes apresentaram.

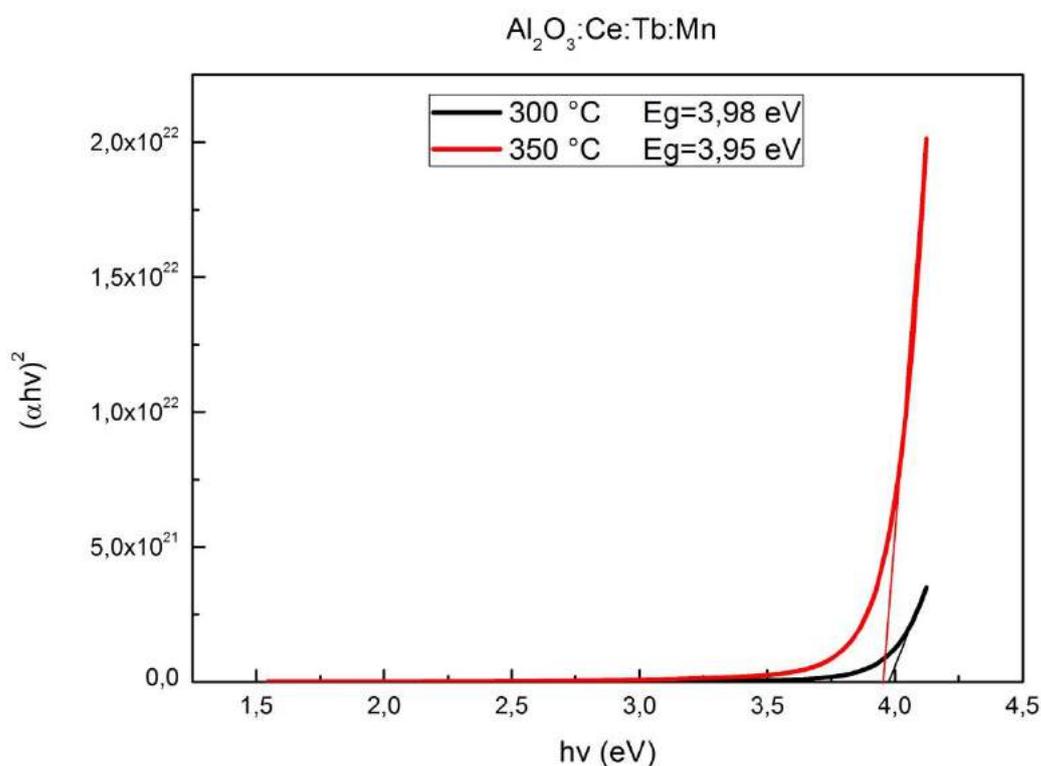


Figura 4.37 - Extrapolação da reta para determinação do gap ótico para os filmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tm:Tb:Mn depositados em 300 e 350 °C

Em relação aos gaps óticos calculados dos filmes de alumina, seja intrínsecos, dopados e co-dopados, todos apresentaram valores próximos mostrando que a incorporação de dopantes na matriz e essa variação de temperatura nas deposições (300 e 350 °C) não influenciaram significativamente no valor do gap. Com valores próximos a 4 eV são classificados como materiais isolantes.

## 5- CONCLUSÃO

### 5.1- Conclusões

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões são apresentadas:

- Através das micrografias obtidas por confocal os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  nas concentrações de 0, 1, 2, 5 e 8 % at. apresentaram boa homogeneidade e aderência ao substrato de vidro e não apresentaram trincas, exceto o filme dopado com 8% at. depositado em 300 °C.
- Os filmes depositados em 400 °C apresentaram-se muito descontínuos, sendo inadequados para aplicação fotoluminescente em sistema de iluminação.
- As micrografias confocal dos filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  mostraram que a incorporação dos íons Tb e Mn melhoraram o aspecto morfológico, com aparência menos rugosa e todos sem trincas.
- As micrografias confocal revelaram que os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  formaram trincas bem finas pela superfície da amostra, possivelmente devido a grande quantidade de Cério, 5 % at. na solução precursora, que para os parâmetros de deposição utilizados fez atingir uma espessura crítica.
- Quando depositado em temperatura do substrato 300 e 350 °C os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}:\text{Tb}:\text{Mn}$  apresentaram espessuras médias que compreenderam entre 3,418 a 1,886  $\mu\text{m}$ , 2,473 a 1,698  $\mu\text{m}$  e 3,848 a 1,509  $\mu\text{m}$ , respectivamente.
- Todos os filmes caracterizados por DRX neste trabalho apresentaram características amorfas, com bandas largas, sem nenhum pico definido.
- A fotoluminescência dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado com  $\text{Tm}^{3+}$  foi fortemente prejudicada com o aumento da temperatura de deposição. Desta forma os filmes, independente da concentração de Tm, apresentaram maior intensidade

luminescente em 300 °C devido a menor decomposição dos elementos presentes na solução precursora.

- Em relação a concentração de  $Tm^{3+}$  nos filmes depositados em 300 °C, observou-se que a intensidade luminescente integral aumentou com o acréscimo da porcentagem atômica de Tm até 2% at. a partir desse valor a luminescência diminui. Esse efeito é conhecido como quenching da luminescência.

- Os filmes  $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$  e  $Al_2O_3:Ce:Tb:Mn$  emitiram luz branca ao serem excitados sob UV, 285 e 300 nm, respectivamente. Entretanto, os filmes  $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$  apresentaram maior intensidade luminescente e, além disso, as coordenadas de cromaticidade ficaram mais próximas da luz branca padrão (0,33 e 0,33) com 0,244 e 0,289. Já a melhor coordenada de cromaticidade dos filmes  $Al_2O_3:Ce:Tb:Mn$  foi de 0,261 e 0,203.

- A transmitância dos filmes de  $Al_2O_3$  dopado com 1, 2, 5 e 8 % a.t de Tm, e os filmes co-dopados ( $Al_2O_3:Tm:Tb:Mn$  e  $Al_2O_3:Ce:Tb:Mn$ ) aumentou de acordo com o aumento da temperatura de substrato. A transmitância é diretamente influenciada pela espessura do filme.

- Todos os filmes produzidos nesta tese apresentaram uma boa transmitância no espectro do visível, todos acima de 60% (exceto o filme com 2% a.t de Tm com 57%), e alta absorbância no UV (~ 250-300 nm). Isto demonstra a viável aplicação desses filmes em sistema de iluminação que utilizam o método LED UV + fósforos.

- Todos os filmes de alumina apresentaram valor de gap óptico semelhantes, variaram entre 3,94 eV a 3,98 eV. Desta forma, os comprimentos de onda de excitação utilizados (285 e 300 nm) possuem energia suficiente para passar os elétrons de banda de valência para o estado excitado na banda de condução e emitir fótons.

- A técnica spray-pirólise automatizada mostrou-se eficiente em produzir filmes fotoluminescentes.

- Ainda não há relato na literatura sobre a fotoluminescência dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  depositados por spray-pirólise. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que os filmes  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  são promissores para aplicação em sistema de iluminação.

## **5.2 – Trabalho Publicado**

Artigo publicado na revista Matéria cujo título é “Efeito da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nas propriedades morfológica, estrutural e ótica de filmes de alumina”. ISSN 1517-7076 artigo e-11909, 2017.

## **5.3 – Sugestões para trabalhos futuros**

Para trabalhos futuros são sugeridos:

- Deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$  com diferentes concentrações de dopantes;
- Avaliação da propriedade composicional dos filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}$  e de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Tm}:\text{Tb}:\text{Mn}$ ;
- Estudo da degradação da luminescência dos filmes fotoluminescentes em relação ao tempo;
- Deposição de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-dopados com Tm e outros lantanídeos.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Álvarez, E., Zayas, Ma.E., Rodríguez-Carvajal, D., Félix-Domínguez, F., Duarte-Zamorano, R.P., Falcony, C., Caldiño, U. (2014) Cold white light generation through the simultaneous emission from  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  in sodium germanate glass. *Optical Materials* 37, 451–456.

Babu, B.H., Kumar, V.V.R.K. (2014) Photoluminescence properties and energy transfer in  $\gamma$ -irradiated  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ - codoped fluoroaluminoborate glasses. *Journal of Materials Science* 49, 7959–7969.

Balakrishnan, G., Kuppusami, P., Tripura Sundari, S., Thirumurugesan, R., Ganesan, V., Mohandas, E., Sastikumar, D. (2010) Structural and optical properties of  $\gamma$ -alumina thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 518, 3898–3902.

Brito, H.F.; Malta, O.M.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotônio, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. (Ed.). *The chemistry of metal enolates*. 1.ed. Chichester: Wiley, 2009, v. 1, p.131-184.

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

Caldiño, U., Álvarez, E., Speghini, A., Bettinelli, M. (2012) Cold and warm white light generation using  $Zn(PO_3)_2$  glasses activated by  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  and  $Mn^{2+}$ . *Journal of Luminescence* 132, 2077–2081.

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

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

Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. and Rana, R. S. (1988) A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>. Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8.

Chen, S., Liu, Z., Feng, L., Zhao, X. (2014) Photoluminescent properties of undoped and Ce-doped HfO<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Luminescence* 153,148–151.

Chen, Z. (2011) Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, Vol. 29, No. 1.

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

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

CIE (Commission Internationale de l’Eclairage). Disponível:< <http://www.cie.co.at>> Acesso em 24 de julho de 2015.

Cullity, B. D. (1978) *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2º Ed.

Departamento de energia dos Estados Unidos (2013) Energy efficiency of LEDs. Building Technologies Program - Solid-State Lighting Technology Fact Sheet. Disponível em:  
<[http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/led\\_energy\\_efficiency.pdf](http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/led_energy_efficiency.pdf)>. Acesso em 30 de setembro de 2015.

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

Eisberg, R., Resnick, R. (1994) Física Quântica – átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, 8ª edição, Editora Campus, Rio de Janeiro.

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

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

Fu, J., Xie, W., Hu, W., Zou, L., Qin, N., Bao, D. (2014) Structure and photoluminescent properties of (200)-oriented Eu-doped  $\text{CeO}_2$  thin films fabricated on fused silica substrates by chemical solution deposition. *Thin Solid Films* 573, 100–106.

Fu, J., Zhao, J., As, T., Qin, N., Bao, D. (2013) Photoluminescent and dielectric properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{LaAlO}_3$  thin films fabricated by chemical solution deposition method. *Applied Surface Science* 286, 1– 6.

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

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

González, W., Álvarez, E., Righini, G.C., Caldiño, U. (2013) New yellowish-green light emitting thin film:  $89\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{CeCl}_3.3\text{EuCl}_3.3\text{TbCl}_3$ . *Optical Materials* 35, 1304–1308.

Guo, Q., Nishihagi, K., Chen, Z., Saito, K., Tanaka, T. (2017) Characteristics of thulium doped gallium oxide films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 639, 123-126.

Halliday, D., Resnick, R., Walker, J. (2008) Fundamentos de Física 2 - Gravitação, Ondas, Termodinâmica. GEN/LTC – volume 2, 8ª Edição.

Hao, J. et al., (2001) Blue, green and red cathodoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphor films prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence* 93, 313-319.

Henrique, D. F. (2014) Efeito da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nas propriedades óticas de filmes de alumina. Campos dos Goytacazes – RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF.

Hu, B., Yao, M., Xiao, R., Chen, J., Yao, X. (2014) Optical properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films prepared by a sol–gel process. *Ceramics International* 40, 14133–14139.

Huang, C. Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. Asia: Wiley, 2010.

Huerta, E.F., Padilla, I., Martinez-Martinez, R., Hernandez-Pozos, J.L., Caldiño, U., Falcony, C. (2012) Extended decay times for the photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in aluminum oxide films through interaction with localized states. *Optical Materials* 34, 1137–1142.

IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) (2015) Uma visão comentada sobre minerais estratégicos e terras raras. Disponível em: <[http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD\\_CHAVE=241625](http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=241625)>. Acesso em 06 de junho de 2015.

Jusza, A., Anders, K., Jastrzebska, A., Polis, P., Olszyna, A., Kus, M., Kunicki, A., Piramidowicz, R. (2011) Luminescent and structural properties of Yb<sup>3+</sup>-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. *Optical Materials* 33,1487–1491.

Kabongo, G.L., Mhlongo, G.H., Mothudi, B.M., Hillie, K.T., Mbule, P.S., Dhlamini, M.S. (2017) Structural, photoluminescence and XPS properties of Tm<sup>3+</sup> ions in ZnO nanostructures. *Journal of Luminescence* 187, 141-153.

Kang, H.S., Sohn, J.R., Kang, Y.C., Jung, K.Y., S.B., Park, J. (2005) The characteristics of nano-sized Gd-doped CeO<sub>2</sub> particles prepared by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*. 398, 240–244.

Khatibani, A. B., Rozati, S.M. (2014) Growth and molarity effects on properties of alumina thin films obtained by spray pyrolysis. *Materials Science in Semiconductor Processing* 18, 80–87.

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

KOBELCO RESEARCH INSTITUTE. The Sputtering Target Division. Disponível em: < <http://www.kobelcokaken.co.jp/target/english/index.html>>. Acesso em 02 de agosto de 2015.

Kumar, A. S., Kumar, R. A., Bhattacharjee, R. R. (2017) Synthesis and optical characterization of Tm<sup>3+</sup> doped CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> for near-UV LED-based white light.

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

Lee, S.K., Park, S.Y., Yi, Y.S., Moon, J.H. (2010) Structures and disorder in amorphous alumina thin films: insights from high-resolution solid state NMR. *Journal of Physical Chemistry C* 114, 13890.

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

Li, J., Lu, C., Lu, H., Yang, X., Zhu, B., Yu, H., Sheng, J., Che, S. (2015) Photoluminescent properties of the promising red-emitting phosphor  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$  for WLEDs. *Ceramics International* 41, S725–S728.

Linhares, Horacio S. M. D. (2014) Síntese de nanocristais de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  pelo método de co-precipitação visando aplicações ópticas. Tese de Doutorado. São Paulo – SP. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo – IPEN.

Loiko, P., Ismail, N., Bradley, J. D.B., Götelid, M., Pollnau, M. (2017) Refractive-index variation with rare-earth incorporation in amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 476, 95 – 99.

Lovisa, L.X., Araújo, V.D., Tranquilin, R.L., Longo, E., Li, M.S., Paskocimas, C.A., Bomio, M.R.D., Motta, F.V. (2016) White photoluminescence emission from  $\text{ZrO}_2$  co-doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ . *Journal of Alloys and Compounds* 674, 245-251.

Maia, L. J. Q. (2006) Síntese e caracterização de filmes finos do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  para aplicação como amplificadores ópticos planares. Tese de Doutorado. São Paulo – SP e Grenoble – França. Instituto de Física de São Carlos – USP e Université Joseph Fourier.

Marcos, K. N. P. (2008) Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Tese de Doutorado. São Paulo – SP. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Poli-USP.

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

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

Miura, K., Osawa, T., Suzuki, T., Yokota, Y., Hanaizumi, O. (2015) Fabrication and evaluation of green-light emitting  $\text{Ta}_2\text{O}_5:\text{Er}$ ,  $\text{Ce}$  co-sputtered thin films. *Results in Physics* 5, 78–79.

Murali, K.R., Thirumoorthy, P. (2010) Characteristics of sol–gel deposited alumina films. *Journal of Alloys and Compounds* 500, 93-95.

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

Nayar, P., Khanna, A., Kabiraj, D., Abhilash, S.R., Beake, B. D., Losse, Y., Chen, B. (2014) Structural, optical and mechanical properties of amorphous and crystalline alumina thin films. *Thin Solid Films* 568, 19–24.

Nazarov, M., Noh, D.Y. (2011) New generation of europium and terbium activated phosphors: From syntheses to applications. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.

Novatski, A. (2009) Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$  para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente. Tese de doutorado – Maringá – PR. Universidade Estadual de Maringá – UEM.

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

Ortiz, A., Alonso, J.C., Pankov, V., Albarra, D. (1999) Violet-blue photoluminescence in aluminium oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Luminescence* 81, 45-51.

OSRAM. Manual Luminotécnico Prático. Disponível em:< <http://www.iar.unicamp.br/lab/luz/ld/Livros/ManualOsram.pdf>>. Acesso em 25 de julho de 2015.

OSRAM. Software ColorCalculator para download e manual do software ColorCalculator. Disponível em: <<https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp>>. Acesso em 12 de setembro de 2017.

Özer, N., Cronin, J. P., Yao, Y., Tomsia, A.P., (1999). Optical properties of sol–gel deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 59, 355–366.

Page, K. Photocatalytic Thin Films: their characterization and antimicrobial properties. 2009. 198f. Tese de Doutorado – Universidade de Londres, Londres.

Perednis, D. e Gauckler, L. J. (2004) Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics* 14, 103–111.

Pereira, P. F.S., Matos, M. G., Ferreira, C. M.A, Faria, E. H., Calefi, P S., Rocha, L.A., Ciuffi, K. J., Nassar, E. J. (2014) Aluminate matrix doped with Tm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> obtained by non-hydrolytic sol–gel route: White light emission. *Journal of Luminescence* 146, 394–397.

Pessoa, J. N. L. e Ghisi, E. (2013) Nota técnica referente à eficiência luminosa de produtos LED encontrados no mercado brasileiro. - Centro Brasileiro de Eficiência Energética em Edificações - Universidade Federal de Santa Catarina.

Pinto, D.Z. (2013) “Aplicação de LEDs de Luminescência Branca para Iluminação”. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá.

Prado, N. R.; Campos, A.; Seidel, A. R.; Pinto, R. A. Sistemas Eletrônicos Para Iluminação. GEDRE. 10 th COBEP. Bonito, MS, 2009.

Prasanna S., Mohan Rao G., Jayakumar S., Kannan M.D., Ganesan V. (2012) Dielectric properties of DC reactive magnetron sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Thin Solid Films* 520, 2689–2694.

PUC-RIO – Certificação Digital N° 0313430/CA. Disponível em: < [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0313430\\_07\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0313430_07_cap_03.pdf)>. Acesso em 11 de julho de 2015.

Qi, P., Zhai, J., Yao, X. (2012) Microwave dielectric properties of the (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> thin films on alumina substrate. *Ceramics International* 38S, S197–S200.

Rabelo, S.S. (2009) Filmes de Manganita de Lantânio Dopados com Estrôncio para Utilização como Catodo a Combustível do tipo PaCOS-TI. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

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

Reisfield, R; Jorgensen, C. K. Excited state phenomena in vitreous materials, Handbook on the Physics and chemistry of Rare Earths.( Elsevier Science Publishers), v. 9, chapter 58, p. 1-90, Amsterdam, 1987.

Revista em discussão! – Revista de audiências públicas do Senado Federal. “Terras-Raras estratégia para o futuro”. Ano 4 – N° 17 – setembro de 2013.

Revista Vértice - CREA-MINAS. Brasil investe em terras-raras. N° 11, p.20-21, abr/mai/jun. 2012. Disponível em: < <http://www2.cetem.gov.br/clipping/2012-abr-jun-revista-vertice-crea-mg-terras-raras.pdf>>. Acesso em 17 de agosto de 2015.

Rocha, O. P. (2017) Implementação de um sistema de spray-pirólise automatizado para deposição de filmes cerâmicos com gradiente de funcionalidades e dispositivos multicamadas. Tese de doutorado – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.

Rocha, R. A., Afonso, J. C. (2012) Manganês. Química Nova na Escola. Vol. 34, N° 2, p. 103-105. Disponível em: < [http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34\\_2/11-EQ-23-11.pdf](http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/11-EQ-23-11.pdf)>. Acesso em 17 de agosto de 2015.

Schubert, E. F. (2006) Light-Emitting Diodes. Second Edition ed., Cambridge: Cambridge Press.

Shamala, K.S., Murthy, L.C.S., Narasimha Rao, K. (2004) Studies on optical and dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method. *Materials Science and Engineering B* 106, 269-274.

Siefert, W. (1984) Properties of thin In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*, vol. 120, no. 4, pp. 275–282.

Steigerwald, D.A., Bhat, J.C., Collins, D., Fletcher, R.M., Holcomb, M.O., Ludowise, M.J., Martin, P.S., Rudaz, S.L. (2002) *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 8, 310.

Suciu, R.C., Indrea, E., Silipas, T.D., Dreve, S., Rosu, M.C., Popescu, V., Popescu, G., Nascu, H.I. (2009) TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol - gel method. *Journal of Physics: Conference Series* 182, 012080.

Sun, J., Zeng, J., Sun, Y., Du, H. (2013) Tunable luminescence of Ce<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>-coactivated Sr<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with efficient energy transfer for white-light-emitting diode. *Journal of Luminescence* 138, 72–76.

Tabela periódica. Disponível em:

<<http://www.tabelaperiodicacompleta.com/lantanideos>> acesso em 06 de junho de 2015.

Tatsch, P. J. Deposição de Filmes Finos. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>>. Acesso em 17 de agosto de 2015.

Tomala, R., Marciniak, L., Li, J., Pan, Y., Lenczewska, K., Streck, W., Hreniak, D. (2015) Comprehensive study of photoluminescence and cathodoluminescence of YAG:Eu<sup>3+</sup> nano- and microceramics. *Optical Materials* 50, 59-64.

Trinkler, L., Berzina, B., Jevsjutina, Z., Grabis, J., Steins, I., Baily, C.J. (2012) Photoluminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders of different phases. *Optical Materials* 34, 1553–1557.

Wefers, K., Misra, C. (1987) Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Technical Paper n° 19. Revised. Pennsylvania: Aluminum Company of America.

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

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

Viguié, J. C. e Spitz, J. (1975) Chemical vapor deposition at low temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 122, no. 4, pp. 585–588,

Ye S., Xiao, F., Pan, Y.X., Ma, Y.Y., Zhang, Q.Y. (2010) Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering R* 71, 1–34.

Yuhua, W., Ge, Z., Shuangyu, X., Qian, W., Yanyan, L., Quansheng, W., Chuang, W., Xicheng, W., Xin, D., Wanying, G. (2015) Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes. *Journal of Rare Earths*, Vol. 33, No. 1, P. 1.

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