



Cristine Santos de Oliveira

Sistemas nanoestruturados de ZnO contendo Eu^{3+} em sílica mesoporosa

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CRISTINE SANTOS DE OLIVEIRA

**SISTEMAS NANOESTRUTURADOS DE ZnO CONTENDO Eu^{3+} EM SÍLICA
MESOPOROSA**

ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR CRISTINE SANTOS DE OLIVEIRA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. ITALO ODONE MAZALI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

OL4s Oliveira, Cristine Santos de (1990-).
Sistemas nanoestruturados de ZnO contendo Eu³⁺
em sílica mesoporosa / Cristine Santos de Oliveira. –
Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Ítalo Odone Mazali.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Óxido de Zinco. 2. Nanopartículas. 3. Európio(III).
4. Luminescência. 5. Carço-casca. I. Mazali, Ítalo
Odone. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Nanostructured systems of ZnO containing Eu³⁺ loaded in mesoporous silica

Palavras-chave em inglês:

Zinc Oxide
Nanoparticles
Europium (III)
Luminescence
Core-shell

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Ítalo Odone Mazali [Orientador]
René Alfonso Nome Silva
Sergio Antonio Marques de Lima

Data de defesa: 22/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que me foram especiais ao longo da vida, e também àqueles que venham a usufruir de seu conteúdo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à UNICAMP e ao Instituto de Química por toda infraestrutura, suporte e apoio necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Italo Odone Mazali, pela amizade, disposição, entusiasmo e apoio demonstrados ao longo de todo trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli, pela amizade e pela valiosa colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos e demais funcionários do Instituto de Química, todos de grande importância não só para o pequeno pedaço que é este trabalho, mas para o todo que é o Instituto.

À minha família: meus pais Salete e Admar, minha irmã Caroline e meu cunhado Fernando, minha sobrinha Aurora e meus tios Miriam e Ademir. Vocês sempre me apoiaram, de uma forma ou de outra, e a vocês serei sempre grata.

Aos colegas e amigos presentes e passados do LMF: Adriana, André, Andréia, Cecília, Danilo, Deleon, Elias, Emille, Ernesto, Fabiana, Gabriela, João, Jorge, Juliana, Laura, Luiz, Mathias, Murilo, Nathália, Natiara, Rafael, Renata, Tábita, por toda ajuda, companheirismo, amizade e colaborações.

Aos demais amigos, que seja na vida real ou na “online”, sempre me foram muito queridos e por muitas vezes me apoiaram nesta empreitada.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela disponibilização da infraestrutura para as análises de difração de raios X, e em especial LNNano, pela disponibilização do HR-TEM e pelo treinamento e apoio na sua operação, e ao Elias pelas primeiras análises realizadas.

À FAPESP, ao CNPq e INOMAT, pelo apoio financeiro essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

CURRÍCULO

1. Dados Pessoais

Nome: Cristine Santos de Oliveira

Filiação: Admar Costa de Oliveira e Salete de Lourdes Santos de Oliveira

Data de Nascimento: 17/08/1990

Naturalidade: Campinas – SP

Nacionalidade: Brasileira

2. Formação Acadêmica

Graduação (Março/2007 - Dezembro/2010): Bacharelado em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Mestrado em Química (Março/2011 – Fevereiro/2013): Projeto “Sistemas nanoestruturados de ZnO contendo Eu^{3+} em sílica mesoporosa”, desenvolvido sob orientação do Prof. Dr. Italo Odone Mazali do Laboratório de Materiais Funcionais do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e financiado pela agência CNPq.

3. Apresentações em Congressos

1. de Oliveira, C. S., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Síntese de nanopartículas de ZnO contendo Eu^{3+} em sílica mesoporosa*, apresentado na 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Águas de Lindóia – SP, **2012**.
2. de Oliveira, C. S., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Estrutura multifuncional para aplicação como sensor fotocromico reversível de substâncias redutoras e oxidantes*, apresentado no XIX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP – Campinas – SP, **2011**.
3. de Oliveira, C. S., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Propriedades de detecção redox de vidros tungstenofosfato com estrutura caroço-casca porosa*, apresentado no XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP – Campinas - SP, **2010**.

4. de Oliveira, C. S., Sigoli, F. A., Mazali, I. O., *Monólitos vítreos com estrutura caroço denso/casca porosa com propriedades de detecção redox a partir de vidro tungstenofosfato*, apresentado na 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Águas de Lindóia - SP, **2010**.

3. Outras Atividades Científicas

1. Participante como ouvinte na 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Florianópolis, **2011**.
2. Participante como ouvinte na 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – Fortaleza, **2009**.
3. Projeto de Iniciação Científica Julho/2009 – Dezembro/2010: “Obtenção de vidros tungstênio-fosfato com estrutura caroço-casca porosa e sua aplicação como sensor fotocromico”. Projeto orientado pelo Prof. Dr. Italo Odone Mazali do Laboratório de Materiais Funcionais do Instituto de Química da UNICAMP, e financiado pelo PIBIC.

RESUMO

O trabalho consistiu na síntese de sistemas nanoestruturados de ZnO contendo Eu^{3+} em sílica mesoporosa, o vidro poroso Vycor (PVG), utilizando o método de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs). Sistemas de nanopartículas puras de ZnO, na forma PVG/10ZnO mostraram que o ZnO apresentou-se predominantemente na forma de sítios de ZnO monodispersos com absorção em 245-250 nm e na forma de nanopartículas, com tamanho médio em torno de 4,5 nm, para as quais inicialmente não se observou uma absorção característica. Através de espectroscopia de luminescência observou-se transferência de energia do ZnO monodisperso para a matriz, porém nenhuma emissão no visível característica de defeitos. Para o sistema PVG/10Eu observou-se transições f-f características nos espectros de emissão e excitação, e a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Os sistemas seguintes sintetizados na forma PVG/ZnO@ZnO/M@ZnO, com $\text{M} = \text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} , Sr^{2+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} visaram o estudo do sistema principal PVG/ZnO@ZnO/ Eu^{3+} @ZnO, o qual apresentou emissões do Eu^{3+} relativamente mais intensas do que no sistema PVG/10Eu além de apresentar o favorecimento do crescimento do ZnO sob a forma de nanopartículas, crescendo sobre os aglomerados de dopante. Nessas condições, surge a banda proibida do ZnO em torno de 360 nm, cuja borda é deslocada para menores energias com o número de CIDs, em acordo com uma equação da literatura, indicando um regime de confinamento quântico. Esta banda é observada na luminescência e também transfere energia para a matriz, ainda não sendo observadas emissões de defeitos do ZnO. Estudos com Sr^{2+} e Al^{3+} não confirmaram a formação de defeito do tipo Zn^+_i decorrente da inserção do íon Eu^{3+} na rede do óxido. Os espectros de excitação para os sistemas de ZnO contendo Eu^{3+} não foram conclusivos quanto à transferência de energia devido à presença de bandas do Eu^{3+} , e num sistema similar substituindo-se por Yb^{3+} não foi observada esta transferência. Medidas de tempo de vida mostraram um aumento da estabilidade do Eu^{3+} no sistema com a presença prévia do ZnO, e também sob seu recobrimento. Através das emissões excitônicas do ZnO observou-se o efeito de confinamento quântico também na luminescência, o qual se deu de forma similar ao observado para a análise por absorção no UV-Vis.

Palavras-chave: Óxido de zinco, luminescência, caroço@casca, európio(III).

ABSTRACT

The work consisted in the synthesis of nanostructured systems of ZnO containing Eu^{3+} loaded in a mesoporous silica, the porous Vycor glass (PVG), using the impregnation-decomposition cycles method (IDCs). Pure ZnO nanoparticles systems synthesized in the form PVG/10ZnO have shown that ZnO presents itself predominantly as monodisperse ZnO sites with absorption at 245-250 nm, and nanoparticles, with mean size around 4,5 nm, for which initially no characteristic absorption had been observed. Through luminescence spectroscopy an energy transfer from monodisperse ZnO to the matrix was observed, but no defect-related emissions. For the PVG/10Eu system Eu^{3+} characteristic f-f transitions were observed in both emission and excitation spectra, as well as the $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ charge transfer. The following systems synthesized in a PVG/ZnO@ZnO/M@ZnO pattern, with $M = \text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ e Yb^{3+} sought the study of the main system PVG/ZnO@ZnO/ Eu^{3+} @ZnO, which presented Eu^{3+} emissions relatively more intense than the PVG/10Eu system, also showing favoring growth of ZnO under the form of nanoparticles, which now grow over dopant clusters. Under such condition the ZnO band gap is now observed in UV-Vis absorption analysis, with peaks around 360 nm, whose edge is displaced towards lower energies with increasing number of IDCs, also in agreement with a theoretical equation from the literature, pointing to a condition of quantum confinement. This band is observed in luminescence, and also transfers energy to the matrix, and yet no defect-related emissions are observed for ZnO. Studies with Sr^{2+} and Al^{3+} did not confirm the formation of a Zn^+ defect due to the insertion of Eu^{3+} ions into the oxide's structure. Excitation spectra for Eu^{3+} -containing ZnO systems were not conclusive as to the existence of an energy transfer due to the presence of Eu^{3+} bands in the same range, and in the similar system exchanging Eu^{3+} for Yb^{3+} such transfer was not observed. Lifetime measurements have shown an increase in Eu^{3+} stability within the system with ZnO presence previous to its insertion, or after its coating layer(s). Quantum confinement effect was also observed for the ZnO excitonic emissions in luminescence, showing a similar behavior to that obtained thru UV-Vis absorption analysis.

Keywords: Zinc oxide, luminescence, core@shell, europium(III).

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE FIGURAS.....	xxi
LISTA DE SÍMBOLOS	xxix
LISTA DE ABREVIATURAS	xxxii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 Lista de reagentes.....	15
3.2 Suporte poroso funcional – Vidro poroso Vycor	16
3.3 Síntese de precursores 2-etilhexanoato de praseodímio e itérbio	16
3.4 Obtenção das nanopartículas	17
3.4.1 Nanopartículas sem dopagem – PVG/10ZnO e PVG/10Eu	18
3.4.2 Nanopartículas caroço@casca – ZDZ, EuZ e EZ.....	19
3.4.3 Esquema dos sistemas sintetizados.....	20
3.5 Caracterização	22
3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	22
3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	22
3.5.3 Gravimetria.....	22
3.5.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	22
3.5.5 Difração de Raios X (XRD).....	23
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM).....	23
3.5.7 Ressonância Magnética Nuclear através do Ângulo Mágico de Spin do núcleo ^{29}Si (MAS-NMR ^{29}Si)	23
3.5.8 Espectroscopia de Luminescência	23

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	25
4.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	27
4.3 Crescimento das Nanopartículas - Ganho de Massa.....	28
4.4 Difractometria de Raios X (XRD)	32
4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)	33
4.6 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	39
4.7 Ressonância Magnética Nuclear através do Ângulo Mágico de Spin do núcleo ^{29}Si (MAS-NMR ^{29}Si).....	70
4.8 Espectroscopia de Luminescência.....	71
5. CONCLUSÃO	99
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	103
7. BIBLIOGRAFIA.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos reagentes utilizados no trabalho	15
Tabela 2: Sistemas de nanopartículas sem dopagem – PVG/10ZnO e PVG/10Eu.....	20
Tabela 3: Sistemas de nanopartículas caroço@casca – ZDZ, EuZ e EZ.....	21
Tabela 4: Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para a síntese de Pr(hex) ₃ e Yb(hex) ₃ acompanhadas dos valores obtidos pela referência ⁴¹	26
Tabela 5: Valores obtidos para as regressões lineares relativas ao ganho de massa em função do número de CIDs para as concentrações C1 e C2, com $Y = A+BX$	29
Tabela 6: Valores obtidos para as regressões lineares relativas ao ganho de massa em função do número de CIDs para os sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ, ZEZ A, EuZ, EZ e EZ 00, com $Y = A+BX$, obtidos a partir das curvas da Figura 9.	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura wurtzita com ênfase em sua cela unitária, extraído do trabalho por Rodnyi et al. ³	1
Figura 2: Diagrama dos níveis eletrônicos do ZnO extraído do trabalho por Schmidt-Mende et al. ⁵	2
Figura 3: Diagrama das posições energéticas das bandas de valência e condução do ZnO e dos níveis fundamentais dos íons lantanídeos 3+ (curva azul) e 2+ (curva vermelha) em função do número de elétrons na camada 4f, como construído por Dorenbos e van der Kolk ¹⁵	5
Figura 4: Curva obtida por Schoenhalz et al. para a variação da energia da banda proibida (E_g) em função do diâmetro de nanocristais de ZnO ⁴⁰	11
Figura 5: (a) Esquema do método de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs) e (b) ilustração do crescimento camada por camada proporcionado por este método, e possibilidade de alternância dos precursores para obtenção de estruturas caroço@casca.	18
Figura 6: (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho para estudo da reação de síntese dos precursores Pr(hex) ₃ e Yb(hex) ₃ , onde foi analisado o reagente Na(hex) e os produtos finais obtidos e (b) Estrutura do ânion 2-etilhexanoato.....	26
Figura 7: Análise Termogravimétrica (TGA) do precursor Zn(hex) ₂ livre (curva preta) e impregnado no vidro poroso Vycor (PVG) (curva vermelha). A primeira normalização é realizada somente para a curva vermelha, para a qual é subtraído o TGA do PVG puro, de modo a eliminar sua contribuição. A segunda normalização é aplicada a ambas, e se dá através de um cálculo de equivalência dos valores iniciais e finais, de modo que aplica-se às curvas $m(\%) = (m_o - m_f) * 100 / m_i - m_f$, onde m_o é a massa obtida, m_f é a massa final e m_i a massa inicial, obtendo-se o resultado desejado.	27
Figura 8: Ganho de massa acumulado percentual do material em função do número de CIDs e suas respectivas regressões lineares, para duas concentrações da solução de precursor de ZnO (Zn(hex) ₂), e valores obtidos através de regressão linear.	29
Figura 9: (PARTE A) Ganho de massa acumulado percentual em função do número de CIDs para os ensaios (a) ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ e ZEZ A e (b) EuZ, EZ.....	30

Figura 9: (PARTE B) (c) Ganho de massa acumulado percentual em função do número de CIDs para o ensaio EZ 00.	31
Figura 10: Difratogramas de raios X obtidos para as amostras PVG/10ZnO C2 e ZEZ 5/2/10 e o padrão do ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451) deslocado para $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$. Somente a região de 36° a 45° é estatisticamente válida.	33
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/7ZnO C1 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.	34
Figura 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/10ZnO C1 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.	35
Figura 13: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/7ZnO C2 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.	36
Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra ZEZ 5/2/10 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.	37
Figura 15: Histogramas e gaussianas associadas para as amostras (a) PVG/7ZnO C1, (b) PVG/10ZnO C1, (c) PVG/7ZnO C2 e (d) ZEZ 5/2/10, a partir das imagens obtidas através de HR-TEM.	39
Figura 16: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para (a) matriz porosa, o vidro poroso Vycor (PVG), (b) ZnO na forma bulk, obtido a partir da queima do precursor puro 2-etilhexanoato de zinco e da sua solução em hexano, e destaque para cálculo de E_g .41	
Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para (a) amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C1 e (b) obtenção da energia das transições a partir do gráfico de $(F(R).hv)^2$ vs $h\nu$ para o mesmo sistema. O asterisco indica o momento da troca da lâmpada.	43

Figura 18: (PARTE A) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para (a) amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C2 e (b) obtenção da energia das transições através do gráfico de $(F(R).h\nu)^2xh\nu$. O asterisco indica o momento da troca da lâmpada.....	44
Figura 18: (PARTE B) (c) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C2, obtidos em condições mais lentas para visualização da região esperada da banda proibida.....	45
Figura 19: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para as amostras do sistema PVG/10Eu (PVG/xEu , com $x = 1, 2, 3, \dots, 10$).....	45
Figura 20: Proposição de sítios de ZnO monodispersos ligados à superfície da sílica.	46
Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa convertidos para $F(R)$ obtidos para as amostras do sistema PVG/xZnO TT500 ($x = 1, 2, 3, 4, 5$).....	47
Figura 22: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZEZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	49
Figura 22: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).h\nu)^2xh\nu$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	50
Figura 23: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZAZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	53
Figura 23: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).h\nu)^2xh\nu$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	54
Figura 24: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZSZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	55

Figura 24: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2xhv$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	56
Figura 25: Comparação dos espectros obtidos para as amostras 5/2/10 dos sistemas ZEZ, ZAZ e ZSZ.....	57
Figura 26: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZPZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	58
Figura 26: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2xhv$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	59
Figura 27: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZYZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	60
Figura 27: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2xhv$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	61
Figura 28: Proposição do crescimento do ZnO na forma de nanopartículas favorecido pela inserção de um dopante no meio. Sítios de ZnO monodispersos ligados à superfície da sílica continuam sendo formados, mesmo nessas condições.	62
Figura 29: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa (DRS) convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EuZ 1, 1/1, 1/3 e 1/10.....	63
Figura 30: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa (DRS) convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EZ 1, 1/1, 1/3 e 1/10.....	63
Figura 31: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZEZ A 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.	64
Figura 31: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2xhv$ e (d) E_g em função do número de CIDs.	65

- Figura 32:** (PARTE A) **(a)** Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EZ 00 1 a 2/27 e **(b)** Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO. 66
- Figura 32:** (PARTE B) **(c)** Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ vs $h\nu$ e **(d)** E_g em função do número de CIDs. 67
- Figura 33:** Comparação dos sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ e ZEZ A com relação à variação da largura da banda proibida do ZnO. 68
- Figura 34:** Gráficos obtidos para a equação por Schoenhalz et al.⁴⁰ ($E_g = 3,41 + 3,87 d - 1,83$), utilizando-se o valor da banda proibida original (3,41 eV), os valores obtidos para ZnO “bulk” no trabalho (2,82 eV e 3,04 eV) e a média entre eles (2,93 eV). 69
- Figura 35:** Espectros de RMN de ²⁹Si obtidos para PVG puro (curva preta) e PVG/10ZnO C1 (curva vermelha). 71
- Figura 36:** Espectros de emissão das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 com excitação em **(a)** 245 nm e **(b)** 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente). 72
- Figura 37:** Espectros de emissão das amostras do ensaio ZEZ com excitação em **(a)** 245 nm e **(b)** 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente). 73
- Figura 38:** Espectros de excitação das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 para emissões em (a) 414 nm e (b) 435 nm. 76
- Figura 39:** Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ para emissões em (a) 414 nm e (b) 435 nm. 77
- Figura 40:** Espectros de excitação das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 para emissão em (a) 613 nm e (b) 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴. 78
- Figura 41:** Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ para emissão em (a) 613 nm e (b) 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴. 79

- Figura 42:** (PARTE A) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para as amostras do sistema ZEZ: **(a)** 5/1, **(b)** 5/2, **(c)** 5/2/1, **(d)** 5/2/3, **(e)** 5/2/5 e **(f)** 5/2/7..... 81
- Figura 42:** (PARTE B) **(g)** Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para a amostra 5/2/10 do sistema ZEZ..... 82
- Figura 43:** Espectros de emissão das amostras do ensaio ZEZ A com excitação em **(a)** 245 nm e **(b)** 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente). O hashtag indica uma falha de correção de alguns espectros de **(a)** e o harmônico residual em **(b)**. 83
- Figura 44:** Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ A para emissões em **(a)** 414 nm e **(b)** 435 nm. 84
- Figura 45:** Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ A para emissão em **(a)** 613 nm e **(b)** 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴. 85
- Figura 46:** (PARTE A) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para as amostras do sistema ZEZ A: **(a)** 5/1, **(b)** 5/2, **(c)** 5/2/1, **(d)** 5/2/4, **(e)** 5/2/6 e **(f)** 5/2/8. 87
- Figura 46:** (PARTE B) **(g)** Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para a amostra 5/2/10 do sistema ZEZ A..... 88
- Figura 47:** Comparação da variação da banda proibida do ZnO através das emissões excitônicas presentes nos espectros obtidos com $\lambda_{exc} = 245$ nm, e comparações com os resultados obtidos através de espectroscopia no UV-Vis de **(a)** ZEZ e **(b)** ZEZ A..... 90
- Figura 48:** Espectro resolvido no tempo para $\lambda_{exc} = 245$ nm, monitorando-se a emissão de 290 a 550 nm, com 60 s de acumulação para cada tempo de vida, utilizando-se um “range” de 340 μ s, para a amostra ZEZ A 5/2/10..... 91

Figura 49: (PARTE A) Comparação do perfil da curva de emissão em função do tempo, onde o tempo decorrido é de 0,00933 ms.	91
Figura 49: (PARTE B) Comparação do perfil da curva de emissão em função do tempo, onde o tempo decorrido é de 0,028 ms.....	92
Figura 50: Espectros de (a) excitação, para $\lambda_{em} = 980$ nm e (b) emissão, para $\lambda_{exc} = 262$ nm, obtidos para o sistema ZYZ, e atribuições ⁵²	93
Figura 51: (PARTE A) Estudos de tempo de vida obtidos e os valores obtidos para as amostras (a) PVG/10Eu e (b) ZEZ A 5/1, utilizando-se 1024 canais, 11 ms de tempo de aquisição para cada espectro (22 ms para ZEZ A 5/2/10), $\lambda_{exc} = 261$ nm e $\lambda_{em} = 613$ nm. As curvas em vermelho são as curvas exponenciais de segundo grau.	94
Figura 51: (PARTE B) Estudos de tempo de vida obtidos e os valores obtidos para as amostras (c) ZEZ A 5/2/1, (d) ZEZ A 5/2/10, utilizando-se 1024 canais, 11 ms de tempo de aquisição para cada espectro (22 ms para ZEZ A 5/2/10), $\lambda_{exc} = 261$ nm e $\lambda_{em} = 613$ nm. As curvas em vermelho são as curvas exponenciais de segundo grau.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de difração
r_i	Raio iônico
Zn^+_i	Zinco intersticial com carga +1
V^n_{Zn}	Vacância de zinco com carga n
V^m_O	Vacância de oxigênio com carga m
eV	Elétron-Volts – unidade de energia
λ	Comprimento de Onda
λ_{exc}	Comprimento de Onda de excitação (luminescência)
λ_{em}	Comprimento de Onda de emissão (luminescência)

LISTA DE ABREVIATURAS

@	Indicativo de nanopartícula composta por um caroço encapsado por uma casca
PVG	Vidro Poroso Vycor
CID(s)	Ciclo(s) de Impregnação-Decomposição
C1	Concentração $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ do precursor 2-etilhexanoato zinco(II)
C2	Concentração $1,10 \text{ mol L}^{-1}$ do precursor 2-etilhexanoato zinco(II)
XRD	Difração de Raios X
JCPDS	“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”
HR-TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
UV-Vis	Região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético
F(R)	Função Kubelka-Munk
MAS - NMR	Ressonância Magnética Nuclear segundo o Ângulo Mágico de Spin do
(²⁹ Si)	núcleo ²⁹ Si
TGA	Análise Termogravimétrica
Zn(hex) ₂	2-etilhexanoato de zinco(II)
Eu(hex) ₃	2-etilhexanoato de európio(III)
Al(acac) ₃	acetilacetato de alumínio(III)
Sr(hex) ₂	2-etilhexanoato de estrôncio(II)
Pr(hex) ₃	2-etilhexanoato de praseodímio(III)
Yb(hex) ₃	2-etilhexanoato de itérbio(III)
NC	Número de coordenação do íon
BP	Banda Proibida
ZDZ	Sistemas na forma 5ZnO@2ZnO/D@10ZnO, onde D = Eu ³⁺ (ZEZ), Al ³⁺ (ZAZ), Sr ²⁺ (ZSZ), Pr ³⁺ (ZPZ), Yb ³⁺ (ZYZ)
ZEZ A	Sistema na forma 5ZnO@(2ZnO/Eu ³⁺ @2ZnO)x3
EuZ	Sistema na forma PVG/1Eu@10ZnO
EZ	Sistema na forma PVG/1ZnO/Eu ³⁺ @10ZnO (2ZnO/28ZnO para EZ 00)

1. INTRODUÇÃO

O ZnO é um óxido semicondutor do tipo II-VI, com larga banda proibida (~ 3.3 eV) e alta energia de ligação de éxciton (~ 60 meV) à temperatura ambiente, encontrado comumente na estrutura cristalina hexagonal wurtzita (Figura 1) e mais raramente nas estruturas cúbicas metaestáveis zinco-blenda e “rock-salt”¹. A estrutura wurtzita, além de não possuir centro de inversão, apresenta uma separação de O^{2-} e Zn^{2+} em planos alternados ao longo do eixo z, o que juntamente com a alta polaridade da ligação Zn-O conferem ao material propriedades piro e piezoelétricas². Esta é uma das grandes motivações, por exemplo, para a síntese de nanobastões de ZnO crescidos sobre um substrato de forma orientada preferencial no eixo z, para aplicação em dispositivos de coleta de energia (“energy harvesting”)¹.

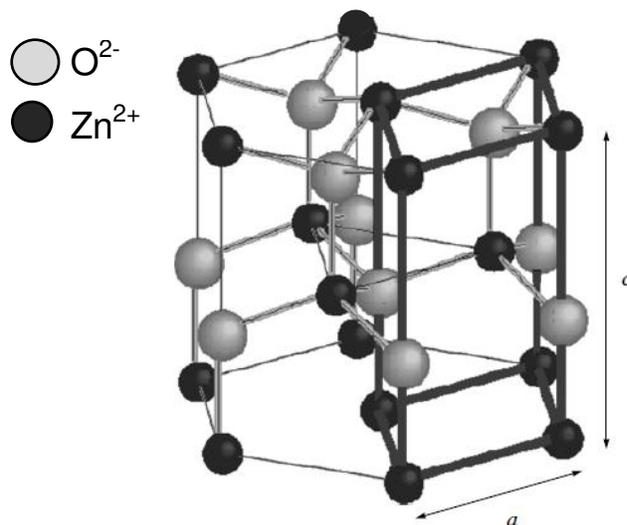


Figura 1: Estrutura wurtzita com ênfase em sua célula unitária, extraído do trabalho por Rodnyi et al.³

Este óxido é não-estequiométrico, apresentando principalmente deficiência de oxigênio a qual leva a uma necessária redução de Zn^{2+} a Zn^+ ou Zn^0 para manutenção da eletroneutralidade do material. Este zinco reduzido, por sua vez, migra para posições intersticiais, em geral o interstício octaédrico o qual melhor acomoda o cátion de maior tamanho conforme sua redução, resultando em zinco intersticial (Zn^n_i) ($n = 0, +1$) e vacâncias de cátion e ânion (V^n_{Zn}, V^m_O) ($n = 0, +1, +2, -1$ e $m = 0, -1, -2$)⁴. Estes

defeitos e outros mais incomuns observados em condições de dopagem ou outras condições especiais apresentam níveis eletrônicos característicos localizados na região da banda proibida (Figura 2), conferindo ao ZnO propriedades únicas.

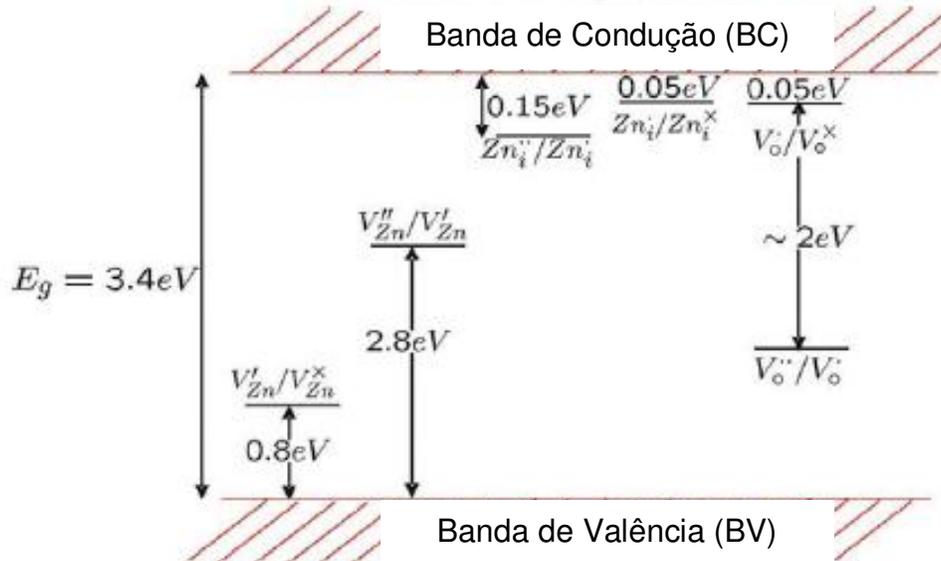


Figura 2: Diagrama dos níveis eletrônicos do ZnO extraído do trabalho por Schmidt-Mende et al.⁵

Em especial, as propriedades luminescentes são em grande parte influenciadas pelo método de preparo, estando relacionadas principalmente às estruturas eletrônica e cristalina⁶. As principais emissões são: uma na região do ultravioleta, correspondendo à emissão excitônica, uma na região do verde, além de emissões observadas na região do laranja/vermelho e do amarelo. Quanto às origens das emissões na região do visível existe grande controvérsia na literatura: as emissões no verde e no laranja/vermelho são atribuídas a vacâncias de oxigênio ou Zn^+ intersticial, e outras vezes a transições entre níveis distintos⁵⁻⁹, como $Zn^+_{i} \rightarrow V^-_{Zn}$ ou $V^{2-}_{Zn} \rightarrow V^-_{Zn}$ ⁶. Apesar deste desacordo, o ZnO além de já ser utilizado em diversas aplicações como varistores, transistores, células solares, dentre outros, apresenta grande potencial de eletroluminescência para aplicação em LEDs, especialmente para emissões na região do azul e ultravioleta^{1,10,11}. Outras propriedades do ZnO envolvem ferromagnetismo¹², especialmente quando

dopado com Mn^{2+} , piro e piezoelectricidade², mas em especial apresenta baixa toxicidade, sendo pouco agressivo ao meio ambiente.

Enquanto as propriedades do óxido puro já o tornam de grande interesse para a construção de materiais funcionais, a alta funcionalidade, ou multifuncionalidade, hoje exigidas para o desenvolvimento tecnológico tornam necessário o uso de técnicas até já bastante exploradas para a melhoria deste composto, como por exemplo a modificação de sua superfície, dopagem de sua estrutura com outro composto que também possua propriedades de interesse para modificação da estrutura eletrônica ou reticular^{1,12}, síntese de partículas⁹ e estruturas caroço@casca heterogêneas e a síntese de compósitos⁴.

Dentro destas possibilidades, a dopagem do ZnO com íons de terras raras visa à intensificação das propriedades de luminescência deste óxido, podendo levar à obtenção de sistemas com potencial para aplicação em dispositivos ópticos e eletrônicos, pela possibilidade, por exemplo, de apresentar várias emissões bem definidas no visível, como quando na dopagem com íons como Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , entre outros¹³. Os íons terras raras apresentam transições eletrônicas intracamada 4f, camada a qual é blindada do ambiente externo pelas camadas preenchidas mais externas 5s e 5p, dando origem a linhas estreitas de emissão. Sob esta perspectiva, estes íons são bons centros luminescentes comparados, por exemplo, com os metais de transição, pela pureza das cores emitidas^{10,14}. Entretanto, estas transições intracamada 4f são proibidas pela regra de Laporte, pela qual são proibidas transições entre estados de mesma paridade, como no caso de uma transição intracamada, e pela regra de spin, pela qual são proibidas transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin ($\Delta S = 0$). Desta forma, a absorvidade molar dos terras raras é bastante baixa, tornando suas emissões também de baixa intensidade. Existem então duas principais maneiras pelas quais se pode melhorar esta intensidade de modo à melhoria de sua aplicabilidade prática: a síntese de complexos com proeminente efeito antena – a absorção da radiação é realizada pelo complexo, o qual transfere parte desta energia para o terra rara, compensando então sua absorvidade baixa – e a inserção destes íons em retículos sólidos, de maneira que, por exemplo, uma matriz que absorva na região do ultravioleta possa transferir esta energia para o íon em seu

retículo sob uma forma não-radiativa, melhorando a intensidade de sua emissão¹³. Outra possibilidade ainda melhor é não só a desta transferência, como também a possibilidade de combinação de emissões na região do UV-Vis, aquela provinda do terra rara e as demais provindas da matriz. Nestas condições o ZnO com seu importante potencial de aplicação em eletroluminescência, quando dopado com íons terras raras deve apresentar propriedades inovadoras. Deve-se avaliar primeiramente então se existe a possibilidade de transferência de energia do ZnO para os íons terras raras, e para tanto baseou-se no trabalho por Dorenbos e van der Kolk¹⁵ para a escolha dos íons utilizados no trabalho: o principal sendo Eu^{3+} , e para ensaios secundários Pr^{3+} e Yb^{3+} .

Dorenbos e van der Kolk¹⁵ estimaram a posição do estado fundamental de Eu^{2+} baseando-se na energia da transferência de carga para Eu^{3+} , e chegaram à conclusão de que este nível deve estar próximo ao fundo da banda de condução do ZnO. Yang et al.¹⁶ descrevem que o $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ comporta-se como um semiconductor do tipo n com energia de ativação de 0,19 eV. Propôs-se então que o Eu^{3+} age como uma armadilha (“trap”) rasa, que levaria ao comportamento tipo n do material, e estimou-se a posição do nível fundamental do Eu^{2+} próxima ao fundo da banda de condução do ZnO. Para a obtenção das posições dos estados fundamentais para Ln^{3+} os autores basearam-se na emissão do íon Tb^{3+} , em especial no artigo por Pereira et al.¹⁷, em que reportam a síntese de nanocristais de ZnO dopados com Tb^{3+} . Para este material é observada a emissão a partir do nível $^5\text{D}_4$, mas não a partir do $^5\text{D}_3$, o que para Dorenbos e van der Kolk significaria que o $^5\text{D}_4$ estaria abaixo e o $^5\text{D}_3$ acima do fundo da banda de condução do ZnO. O confinamento quântico, por sua vez, afeta a energia e, portanto, as posições das bandas de valência e condução do ZnO, enquanto os níveis 4f do terra rara se mantêm na mesma posição, de maneira que nanopartículas sob efeito de confinamento poderiam apresentar variações nas emissões de TR^{3+} observadas. O gráfico construído pelos autores é apresentado na Figura 3.

Em suma, a proximidade do nível eletrônico de transferência de carga do íon Eu^{3+} com a borda da banda de condução do ZnO proporcionaria certa facilidade na transferência de energia da matriz óxido para os íons Eu^{3+} dopantes. No entanto, o ZnO

dopado com íons terras raras em geral ainda não apresenta uma utilidade prática, pois apresenta baixa eficiência de luminescência, atribuída justamente à baixa eficiência de transferência de energia da matriz para os íons¹⁸. Isto se deve, no entanto, a outro fator importante: estes íons não são facilmente incorporados ao retículo do ZnO devido às diferenças de raio iônico, carga e número de coordenação entre o zinco presente na matriz (Zn^{2+} , $r_i = 0,60 \text{ \AA}$ (NC=4), $r_i = 0,90 \text{ \AA}$ (NC = 6)) e os terras raras (Por exemplo Eu^{3+} , $r_i = 1,07 \text{ \AA}$ (NC = 6))^{18,19}.

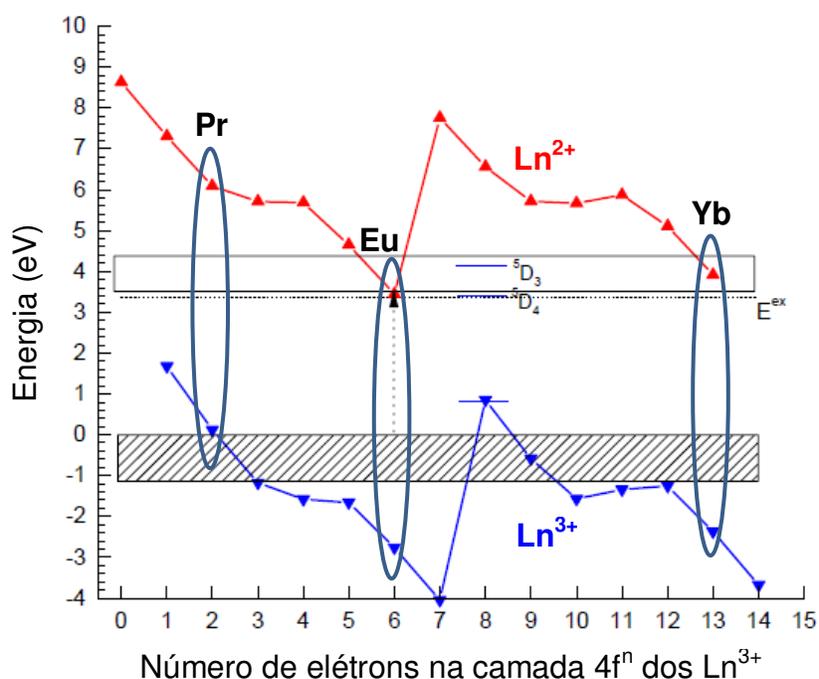


Figura 3: Diagrama das posições energéticas das bandas de valência e condução do ZnO e dos níveis fundamentais dos íons lantanídeos 3+ (curva azul) e 2+ (curva vermelha) em função do número de elétrons na camada 4f, como construído por Dorenbos e van der Kolk¹⁵.

Explorando-se um pouco a literatura verifica-se que existem diversos estudos acerca da tentativa de inserção do Eu^{3+} na rede do ZnO, mas nenhum destes trabalhos apresenta uma prova evidente e clara de sua inserção, como a presença de uma transferência de energia a partir do ZnO nos espectros de excitação das emissões

características do Eu^{3+} . Existem também diversos trabalhos com resultados interessantes envolvendo outros íons terras raras.

Jia et al.²⁰ sintetizaram ZnO contendo Eu_2O_3 e Li^+ , e EuF_3 e Li^+ , macerando-se e comprimindo-se na forma de pastilhas os compostos puros e a seguir realizando a sinterização a 1020 °C. O íon Li^+ foi utilizado como codopante para melhorar a solubilidade do Eu^{3+} devido a seu menor tamanho, e também como um contrabalanço de carga. Os autores reportam a observação de uma possível transferência do ZnO para o Eu^{3+} , mas deve-se observar, no entanto, que nos espectros de emissão na região das emissões do íon Eu^{3+} existe também uma banda larga de emissão a qual pode ser atribuída a uma emissão de defeito do ZnO, significando que os espectros de excitação obtidos refletem ambas emissões, e não somente do Eu^{3+} , tornando o resultado incerto.

Lima et al.²¹ sintetizaram filmes de ZnO contendo Eu(III) através do método de Pechini e, apesar de não observarem uma transferência de energia no espectro de excitação, ao excitarem na região do ZnO em 340 nm observam a emissão do Eu(III). Isto poderia se dever também pela presença da cauda da banda do Eu(III) em 325-330 nm na região de 340 nm. Em um trabalho mais recente de Lima²², foram sintetizados também filmes de ZnO contendo Eu^{3+} , para os quais observou-se que sua emissão depende da região de excitação, pois não se observa transferência de energia entre ZnO e Eu^{3+} .

Zeng et al.²³ sintetizaram através de síntese hidrotérmica seguida de pirólise, microesferas compostas por nanofolhas de ZnO e doparam com íons terras raras e dizem observar transferência $\text{ZnO} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ para Eu^{3+} , pela observação de suas bandas de emissão através da excitação na região do UV ($\lambda < 365$ nm), região da banda proibida do ZnO. É observada também uma emissão do ZnO atribuída a defeitos do tipo oxigênio intersticial. Os autores dizem que a transferência se daria na forma de uma transferência de carga a partir de pares elétron-buraco (éxcitons) do ZnO para íons Eu^{3+} na região da camada superficial das nanofolhas. Neste trabalho observa-se a mesma complicação dos anteriores: a região das bandas de emissão do Eu^{3+} apresenta emissões de defeitos características do ZnO, de modo que no espectro de excitação

observa-se tanto as bandas pertinentes ao íon Eu^{3+} quanto a banda proibida do ZnO. No caso da excitação na região do UV, no caso deste trabalho, a excitação se dá em 365 nm, de modo que há excitação também de bandas do Eu^{3+} , como ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ nesta região.

Liu et al.²⁴ sintetizaram nanocristais de ZnO dopados com Eu(III) através de método sol-gel, adicionando Li^+ para balanço de carga para inserção do íon Eu(III) na rede. Os autores avaliam que o Eu(III) se encontra em dois ambientes químicos distintos, o primeiro na superfície do ZnO e o segundo inserido no retículo. Os autores estudam os desdobramentos das bandas de emissão do Eu(III) para fundamentar sua afirmação, explicando que o íon Eu(III) substitui Zn(II) na rede, gerando distorção. No caso da superfície, o ambiente seria similar ao de um vidro, apresentando desdobramentos característicos de baixa simetria. Deve-se lembrar, no entanto, que num ambiente vítreo, as bandas de emissão aparecem bastante largas devido à presença de vários ambientes similares. Em outro artigo²⁵ mostram a distinção destes dois ambientes, e em ambos os autores afirmam que existe uma transferência de energia do ZnO para Eu(III) pois ao excitarem na banda que assumem como sendo da banda proibida do ZnO em 362 nm observam as emissões do Eu(III) nos dois ambientes. No entanto, isto não comprova que ocorreu de fato a transferência devido a alguns motivos: 1: Esta banda poderia conter a transferência de carga do Eu(III), 2: Existem bandas de excitação do íon Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$) nesta região. Estas explicações justificariam a presença das emissões características dos dois ambientes químicos sob esta excitação. Para comprovação, ou reforço da afirmação, seria necessário avaliar um sistema de ZnO puro.

Shahmoradi et al.²⁶, utilizaram n-butilamina e ácido caprílico como modificadores de superfície para o controle sobre o tamanho das nanopartículas de ZnO, assim como a mudança de morfologia e alteração das cargas na superfície, que juntamente com a bem-sucedida impregnação de Nd^{3+} na superfície, levou a importantes resultados. A dopagem com este íon terra-rara reduziu a energia da banda proibida de 3,35 eV do ZnO puro para 3,27 e 3,22 eV do ZnO dopado com 2 mol% e 5 mol% de Nd, respectivamente, e com isso aumentou a viabilidade da propriedade de fotodegradação

do material com a utilização da luz visível, pois o óxido de zinco puro só é fotoativo na região do UV próximo de modo que somente 3-4% da luz solar é efetivamente aproveitada. Em suma, a dopagem e a modificação da superfície das nanopartículas de ZnO pôde mudar a distribuição das cargas da superfície, limitar o tamanho das nanopartículas, assim como deslocar a banda proibida para a região do visível, melhorando a atividade fotocatalítica do material. Em um trabalho similar Aneesh e colaboradores¹⁴ sintetizaram nanopartículas de ZnO contendo Eu^{3+} através do método hidrotérmico, e confirmaram a impregnação similar dos íons terras raras na superfície do ZnO, porém através de EDX (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia). Estas nanopartículas dopadas apresentaram uma emissão estreita na região do vermelho quando excitadas com radiação de comprimento de onda de 397 nm e 466 nm, caracterizada pelas transições intracamada 4f do Eu^{3+} . O aumento da concentração de Eu^{3+} , no entanto, levou à mitigação da luminescência do material.

Hong et al.²⁷ sintetizaram compósitos na forma ZnO-SiO₂ através de método sol-gel e verificaram não só uma melhoria da emissão do íon Eu^{3+} quando na presença de ZnO, como observam a presença de uma banda larga com máximo em torno de 370 nm no espectro de excitação, atribuída à transferência de energia a partir da interface do compósito Zn-O-Si, e não diretamente do ZnO. Mbule et al.²⁸ sintetizaram pós de SiO₂ dopada com Pr^{3+} através de método sol-gel e observaram que com a adição de nanopartículas de ZnO ao sistema obteve-se uma melhoria da emissão do Pr^{3+} , sem, entretanto, observar-se qualquer transferência de energia característica a partir do ZnO.

Em suma, não há evidências claras na literatura da transferência de energia a partir do ZnO para o Eu^{3+} ou quaisquer íons terras raras. O que muitas vezes se observa são melhorias da emissão dos íons, sem a existência de uma transferência de energia clara nos espectros de excitação, usualmente sendo observadas bandas de transferência pela presença da emissão de defeitos do ZnO na mesma região das emissões do Eu^{3+} . Quanto à localização do európio, a maioria dos resultados sugere que este se encontra segregado na superfície do ZnO.

Pensou-se então na síntese de nanocompostos: a aproximação se dá a partir das sínteses conhecidas para construção de materiais na escala “bulk”, como a partir

de precursor “single-source”, deposição de vapor, troca iônica, intercalação, inclusão matriz-hospedeiro, sol-gel, síntese hidrotérmica, entre outras. O mais interessante é a possibilidade de construção de sistemas com nanoestruturação planejada, controlando-se a organização dos chamados “blocos” (de dimensão inferior à nanoescala), a qual depende de suas interações entre si e com o meio, sua mobilidade em função das condições em que o(s) composto(s) se encontra(m), energia estrutural, entre outros fatores. Este é o motivo pela formação preferencial de uma ou outra estrutura em determinada condição, levando a diversas possibilidades de estruturas e formas, muitas vezes até para um único composto²⁹.

Uma das principais consequências observadas para um dado composto na escala nanométrica é o chamado efeito de confinamento quântico, o qual consiste basicamente na passagem da condição eletrônica de bandas de energia para níveis discretos de energia, conforme o tamanho em dada direção, de uma até três dimensões, se aproxima da dimensão do raio de Bohr do par elétron-buraco (éxciton)^{29,30}.

Primeiramente planejou-se a obtenção de nanopartículas dispersas, a qual é atingida através de determinados métodos, como a passivação, a utilização de um suporte para ancoramento das partículas, ou uma matriz porosa com a mesma finalidade. Esta última alternativa permite a obtenção de nanopartículas dispersas ancoradas dentro dos poros da matriz, os quais também limitam seu crescimento de acordo com o seu tamanho, além da possibilidade de combinação de propriedades da matriz com aquelas do composto convidado, dando origem aos chamados sistemas quimicamente integrados³¹. Neste âmbito os estudos de sistemas onde nanopartículas são imobilizadas (ancoradas) num suporte de vidro poroso Vycor, um vidro composto majoritariamente por SiO₂, são de grande interesse³¹⁻³⁹. As vantagens deste suporte são as de um produto tecnologicamente bem desenvolvido, disponível no mercado (Corning Glass®) com poros abertos e excelentes propriedades de absorção. Devido à sua porosidade, a sua área interna é de aproximadamente 250 m² g⁻¹ com diâmetro de poros de 4 a 20 nm. Além disso, é bastante resistente a ataques químicos, tem rigidez e suporta temperaturas de até 1000 °C, exibindo elevada transmitância na região do UV-Visível. Outra característica importante do vidro poroso Vycor (PVG) refere-se à alta

reatividade dos grupos silanóis (-Si-OH) presentes na superfície dos poros, que atuam como sítios de interação para os materiais incluídos.

Em trabalhos anteriores do grupo, utilizou-se o método chamado de ciclos de impregnação-decomposição, ou CIDs, em conjunto com a matriz PVG para síntese de sistemas de nanopartículas. Este método proporciona não só a possibilidade de um crescimento controlado destas partículas através do controle do número de ciclos, como também a possibilidade de construção de sistemas contendo nanopartículas caroço@casca, através da alternância dos precursores utilizados na etapa de impregnação. Dois destes trabalhos envolveram o estudo de nanopartículas caroço@casca de TiO_2 e MoO_3 , por Elias et al.³⁶ e CeO_2 e TiO_2 , por Corrêa et al.³⁷. Através de espectroscopia Raman foi possível monitorar o comportamento do sistema com a variação do diâmetro do caroço e espessura da casca, e os autores confirmaram que ocorre de fato a formação deste tipo de estrutura.

Baseando-se nesta estratégia planejou-se a síntese de um sistema caroço@casca envolvendo um caroço de ZnO, uma primeira camada de ZnO contendo íons Eu^{3+} , e uma segunda camada de ZnO. Desta forma, os íons Eu^{3+} estariam cercados por camadas de ZnO, sendo “forçados” a migrar para dentro da rede do ZnO. Tal inserção se daria na forma do íon ocupando um interstício octaédrico, e tendo o diferencial de carga equilibrado pela formação de Zn^+ , um defeito típico do ZnO e de relativa fácil formação, visto que este íon de maior tamanho pode migrar também para uma posição intersticial octaédrica (Zn^+_i), que melhor o acomodaria.

Quanto ao estudo do crescimento das nanopartículas com relação ao efeito de confinamento quântico, um exemplo de estudo teórico sobre o efeito do tamanho sobre as características do ZnO está no trabalho publicado por Schoenhalz et al.⁴⁰, em que os autores, através de cálculos teóricos baseados na DFT (“Density Functional Theory”), estudaram e mostraram a importância do efeito de confinamento quântico com a diminuição do tamanho dos nanocristais e dos efeitos de superfície em nanocristais de ZnO de estrutura wurtzita e zinco-blenda. Primeiramente estudou-se os nanocristais com a superfície saturada com átomos de hidrogênio, isto é, uma situação ideal, de modo a evitar-se estados de superfície na banda proibida, e verificou-se que estas

partículas se encontram num regime de confinamento quântico e que há um alargamento da banda proibida com a diminuição do tamanho do nanocristal. Em um segundo estudo analisou-se o efeito da não-saturação total da superfície, outra situação ideal, e observou-se que além do surgimento de diversos tipos de reconstruções na superfície, como a presença de dímeros e faces planares, os níveis quânticos de superfície inseridos na banda proibida do ZnO podem ser spin-polarizados, de modo que estes nanocristais podem apresentar propriedades magnéticas sem a dopagem com materiais magnéticos. A partir de seus resultados os autores construíram uma curva da energia da banda proibida em função do tamanho da nanopartícula, e viram que medidas extraídas de artigos da literatura estavam de acordo com a equação obtida (Figura 4). Enxergou-se a possibilidade de utilização desta equação para análise dos sistemas estudados no trabalho, tendo em vista que o crescimento das nanopartículas é controlado através do método de CIDs. O tamanho estimado poderia então ser comparado àquele obtido através de microscopia eletrônica de transmissão.

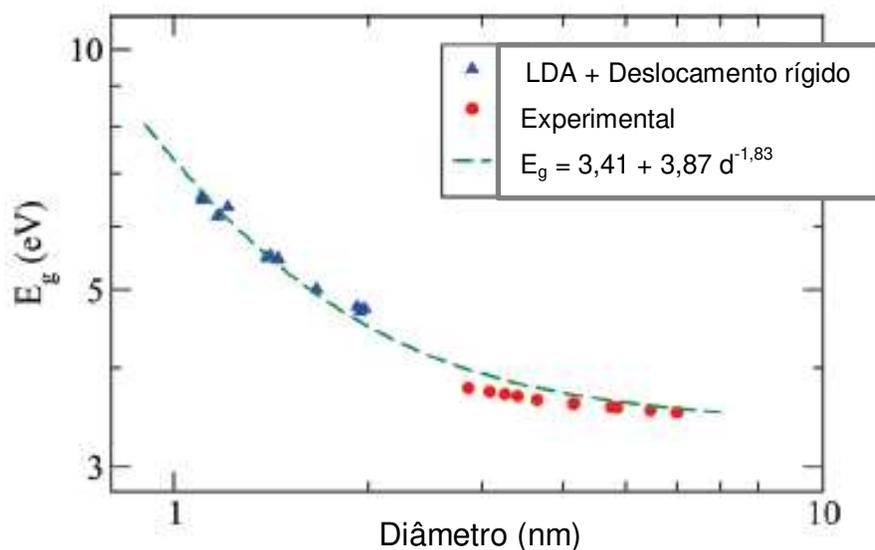


Figura 4: Curva obtida por Schoenhalz et al. para a variação da energia da banda proibida (E_g) em função do diâmetro de nanocristais de ZnO⁴⁰.

Portanto, neste projeto adotou-se o método de ciclos de impregnação e decomposição para síntese de nanopartículas caroço@casca utilizando o vidro poroso Vycor como substrato explorando-se a possibilidade de obtenção destas nanopartículas com controle de tamanho (diâmetro do caroço e espessura da casca), e a avaliação do

efeito de crescimento da partícula, já que elas se encontram ancoradas de forma dispersa no material, não ocorrendo crescimento por coalescência³¹⁻³⁸. Este método permite a obtenção de sistemas da forma caroço@casca alternando-se os precursores utilizados em cada ciclo e com controle sobre o ganho de massa, como mostrado em trabalhos recentes publicados pelo grupo³²⁻³⁷. Desta forma tem-se como um dos objetivos principais a obtenção de um material de composição ZnO:Eu³⁺ através da construção de nanopartículas da forma PVG/xZnO@ZnO/yEu₂O₃@wZnO com x,y,w = n° de ciclos, utilizando-se diferentes espessuras do caroço (x), da primeira (y) e da segunda casca (w), na tentativa de inserção do Eu³⁺ na rede do ZnO para obtenção de um material inédito e com propriedades ópticas promissoras.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho, teve-se como objetivos:

- Estudo das interações matriz-hospedeiro – PVG-ZnO e PVG-Eu₂O₃ – através de espectroscopias de absorção na região do UV-Vis e de luminescência;
- Estudo através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis das variações de banda proibida e consequentemente tamanho do ZnO, explorando-se o controle sobre crescimento proporcionado pelo método de CIDs associado à utilização de uma matriz porosa para limitação de tamanho máximo;
- Atribuição dos valores de banda proibida obtidos através de absorção no UV-Vis à equação teórica elaborada por Schoenhalz et al. para obtenção da média de tamanho, e comparação com a média obtida através de microscopia de transmissão de alta resolução (HR-TEM);
- Síntese de um sistema caroço@casca através do método de CIDs, envolvendo uma camada intermediária contendo Eu³⁺ visando à sua inserção na rede do ZnO, para obtenção de um material inovador;
- Estudo dos comportamentos das emissões excitônica e de defeitos do ZnO e das emissões intracamada 4f do Eu³⁺ com a variação do número de CIDs para os sistemas sintetizados;
- Estudo de transferências de energia envolvendo matriz, Eu³⁺ e ZnO, buscando-se a transferência ZnO→Eu³⁺, através de espectroscopia de luminescência;

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Lista de reagentes

Na Tabela 1 encontra-se uma relação dos reagentes utilizados neste trabalho, sua procedência e grau de pureza. Os reagentes não foram submetidos a qualquer purificação prévia.

Tabela 1: Relação dos reagentes utilizados no trabalho

Nome do reagente	Forma abreviada	Fórmula molecular	Procedência	Concentração/Pureza
2-etilhexanoato de zinco(II)	Zn(hex) ₂	Zn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	STREM	Solução 17-19% Zn em óleo mineral
2-etilhexanoato de európio(III)	Eu(hex) ₃	Eu(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₃	STREM	99,9 % - Sólido
2-etilhexanoato de estrôncio(II)	Sr(hex) ₂	Sr(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂	STREM	Solução 11,3% em óleo mineral
Acetilacetato de alumínio(III)	Al(acac) ₃	Al(C ₅ H ₈ O ₂) ₃	STREM	99 % - Sólido
Hexano	Hexano	C ₆ H ₁₄	SIGMA ALDRICH	P.A.
Óxido de Ytérbio(III)	Yb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	SIGMA ALDRICH	99,9 % - Sólido
Óxido de Praseodímio(III)	Pr ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	SIGMA ALDRICH	99,9 % - Sólido
2-etilhexanoato de sódio(I)	Na(hex)	Na(C ₈ H ₁₅ O ₂)	SIGMA ALDRICH	97 % - Sólido
Ácido clorídrico	HCl	HCl	SIGMA ALDRICH	C ≥ 37%
Álcool etílico absoluto	EtOH	C ₂ H ₅ OH	Synth	99,5 %

Os demais reagentes utilizados foram sintetizados, e a descrição de sua síntese encontra-se nos itens que seguem.

3.2 Suporte poroso funcional – Vidro poroso Vycor

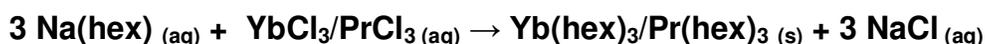
O vidro poroso Vycor 7930 (PVG) fabricado pela Corning Glass® com forma de bastões de 0,5 cm de diâmetro, foi cortado em discos de 0,1 cm de espessura, otimizada para a melhor homogeneidade e distribuição do composto impregnado. Estes discos foram tratados em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ por 30 min e depois em acetona por 30 min, para eliminação de vapores de compostos indesejáveis. A seguir os discos foram aquecidos em estufa a 120 °C por 2 h, depois tratados a 550 °C por 72 h e por fim transferidos para dessecador, onde foram armazenados.

3.3 Síntese de precursores 2-etilhexanoato de praseodímio e itérbio

A síntese dos precursores Pr(hex)₃ e Yb(hex)₃ se deu numa mesma sequência: dissolveu-se 200 mg de Yb₂O₃ (50 mg de Pr₂O₃) em HCl concentrado sob aquecimento à ebulição e agitação, levando em torno de 30 min para a total dissolução.



Adicionou-se então água destilada (etanol absoluto para Pr₂O₃) lentamente, acompanhando a evaporação, de modo a eliminar o ácido residual. Verificou-se o pH da solução utilizando-se papel tornassol azul, e quando a solução passou a neutra, deixou-se esfriar até aproximadamente a temperatura ambiente. Esta foi então adicionada a uma solução aquosa (etanólica para praseodímio) de Na(hex) em excesso (500 mg para itérbio e 400 mg para praseodímio), e observou-se a formação de um sólido branco (Yb(hex)₃) ou verde claro (Pr(hex)₃).



A solução contendo o sólido foi filtrada com auxílio de vácuo utilizando-se um funil de placa sinterizada, e o filtrado foi lavado com água destilada (etanol absoluto para o praseodímio). O sólido foi então seco em estufa à vácuo com aquecimento brando (~60 °C) por aproximadamente 30 min, sendo por fim pesado e armazenado em dessecador.

3.4 Obtenção das nanopartículas

O método adotado para a obtenção das nanopartículas foi o de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs). A impregnação dos precursores *single-source* se deu pela imersão dos discos de PVG em solução dos compostos metalorgânicos individuais em hexano por 18 h. Após a impregnação lavou-se as lâminas com hexano puro para garantir que o composto metalorgânico estivesse apenas no interior da matriz porosa, evitando a formação de filme na superfície das lâminas. Este procedimento consiste em uma etapa de impregnação. Nesta etapa realizou-se a caracterização por TGA para estudo do efeito do ambiente confinado sobre o comportamento de decomposição do precursor. Após a impregnação as lâminas foram submetidas à etapa de pirólise em temperatura/tempo estabelecidos nos ensaios de TGA, 600 °C por 4 h com velocidade de aquecimento de 10 °C/min em forno mufla e atmosfera ambiente, e após esfriarem até temperatura de 200-250 °C transferidas para um dessecador para término do resfriamento, de modo a evitar contato com umidade, e a seguir foram pesadas em balança analítica. O término da etapa de pirólise completa um ciclo de impregnação-decomposição. Sucessivos ciclos de impregnação-decomposição foram realizados, alternando a natureza do precursor a fim de se obter as estruturas tipo caroço@casca. Os precursores utilizados foram soluções em hexano de 2-etilhexanoato de zinco ($\text{Zn}(\text{hex})_2$), e deste dopado com 2-etilhexanoato de európio ($\text{Eu}(\text{hex})_3$), estrôncio ($\text{Sr}(\text{hex})_2$), praseodímio ($\text{Pr}(\text{hex})_3$), itérbio ($\text{Yb}(\text{hex})_3$) e acetilacetato de alumínio ($\text{Al}(\text{acac})_3$). Um esquema simplificado, juntamente com uma ilustração do crescimento camada por camada proporcionado pelo método, e da possibilidade de alternância de precursores para síntese de nanopartículas caroço@casca se encontra na Figura 5.

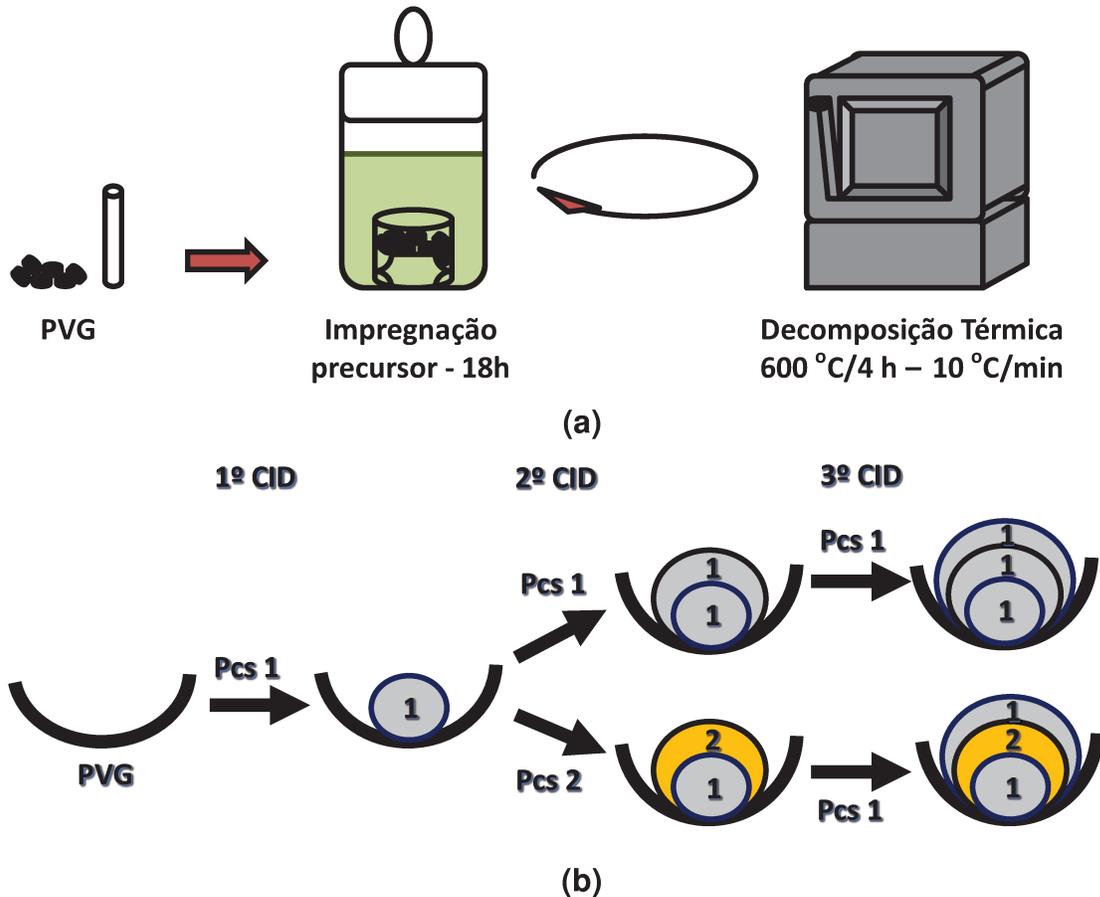


Figura 5: (a) Esquema do método de ciclos de impregnação-decomposição (CIDs) e (b) ilustração do crescimento camada por camada proporcionado por este método, e possibilidade de alternância dos precursores para obtenção de estruturas caroço@casca.

3.4.1 Nanopartículas sem dopagem – PVG/10ZnO e PVG/10Eu

Sintetizou-se nanopartículas sem dopagem através de 10 CIDs de ZnO (PVG/xZnO, $x = 1, 2, 3, \dots, 10$) para estudo inicial da síntese e das características das nanopartículas deste óxido ancoradas na matriz porosa (vidro poroso Vycor), utilizando-se duas concentrações de precursor 2-etilhexanoato de zinco, 0,75 e 1,10 mol L⁻¹ (calculadas por gravimetria), chamadas respectivamente de **C1** e **C2** ao longo da dissertação, para avaliação do efeito da concentração sobre o crescimento da partícula. Sintetizou-se um sistema através de 10 CIDs de Eu₂O₃ (PVG/xEu, $x = 1, 2, 3, \dots, 10$) para estudo dos efeitos da matriz sobre os íons Eu³⁺, utilizando uma solução de 2-

etilhexanoato de európio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Retirou-se amostras para cada ciclo (PVG/xZnO) e para $x = 1, 3, 5, 7, 10$ ciclos (PVG/xEu) de impregnação-decomposição, de 1 até 10 ciclos.

3.4.2 Nanopartículas caroço@casca – ZDZ, EuZ e EZ

Sintetizou-se cinco sistemas na forma PVG/ZnO@ZnO/D@ZnO com $D = \text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} , Sr^{2+} , Pr^{3+} e Yb^{3+} , nomeados respectivamente ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ e ZYZ. O primeiro ensaio, realizado na forma PVG/xZnO@yZnO/Eu³⁺@wZnO (ZEZ), foi sintetizado através de 5/2/10 ciclos utilizando-se a concentração C2: 5 ciclos do precursor 2-etilhexanoato de zinco puro, 2 ciclos deste precursor dopado com 2-etilhexanoato de európio (0,5 mol% Eu^{3+}) e por fim mais 10 ciclos do precursor de ZnO puro, resultando numa estrutura do tipo PVG/5ZnO@2ZnO/Eu³⁺@10ZnO. Os outros ensaios foram realizados de maneira idêntica, porém substituindo a dopagem de 0,5 mol% Eu^{3+} por Al^{3+} (ZAZ) e Sr^{2+} (ZSZ), utilizando-se respectivamente $\text{Al}(\text{acac})_3$ e 2-etilhexanoato de estrôncio, para investigação da formação de defeito do tipo Zn^+_i , devendo-se à dopagem com íons de carga 3+, e Pr^{3+} (ZPZ) e Yb^{3+} (YZZ), utilizando-se respectivamente 2-etilhexanoato de praseodímio e de itérbio (0,5 mol%), para melhor visualização da região da banda proibida do ZnO nos espectros de excitação para estudo da existência ou não da transferência de energia do óxido para o íon terra-rara. Retirou-se amostras para 5, 5/1, 5/2, 5/2/1, 5/2/3, 5/2/5, 5/2/7 e 5/2/10 ciclos. Por fim sintetizou-se um sistema na forma PVG/5ZnO@2ZnO/Eu³⁺@2ZnO@2ZnO/Eu³⁺@2ZnO@2ZnO/Eu³⁺@2ZnO, ou PVG/5ZnO@3x[2ZnO/Eu³⁺@2ZnO], nomeado ZEZ A, o qual visou a alternância de camadas de ZnO puro e contendo Eu^{3+} buscando maximizar a quantidade de Eu^{3+} inserido no retículo. Utilizou-se as mesmas soluções do preparo do sistema ZEZ, e retirou-se amostras para 5, 5/1, 5/2, 5/2/1, 5/2/2/2, 5/2/2/2/2, 5/2/2/2/2/2 e 5/2/2/2/2/2/2, abreviados para 5/2/4, 5/2/6, 5/2/8 e 5/2/10 nas discussões.

Sintetizou-se também dois sistemas nas formas PVG/1Eu@10ZnO e PVG/1ZnO/Eu³⁺@10ZnO, nomeados respectivamente EuZ e EZ, os quais foram sintetizados a partir de: EuZ: 1 ciclo de $\text{Eu}(\text{hex})_3$ puro seguido de 10 ciclos $\text{Zn}(\text{hex})_2$ puro e EZ: 1 ciclo de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ dopado com $\text{Eu}(\text{hex})_3$ (0,5 mol%) seguido de 10 ciclos de

Zn(hex)₂ puro. Estes sistemas foram sintetizados para estudo do comportamento de crescimento do ZnO com a dopagem. Foram retiradas amostras para 1, 1/1, 1/3, 1/5, 1/7 e 1/10 ciclos. O último sistema foi sintetizado na forma PVG/2ZnO/Eu³⁺@28ZnO, nomeado EZ 00, em busca da quantidade máxima possível de ZnO que poderia ser incorporada à matriz, com o maior número possível de ciclos para acompanhar o crescimento gradual das nanopartículas de ZnO através da variação da energia da banda proibida. Para tanto, iniciou-se o sistema com dois ciclos da mesma solução 0,5 mol% Eu³⁺ em Zn(hex)₂ C2 utilizada nos sistemas anteriores, e uma solução 0,5 mol L⁻¹ de Zn(hex)₂ para os ciclos seguintes, sendo que o número de CIDs de ZnO puro máximo (até onde houve impregnação) foi de 28, retirando-se amostras para cada ciclo (1, 2, 2/1, 2/2, 2/3, ..., 2/28).

3.4.3 Esquema dos sistemas sintetizados

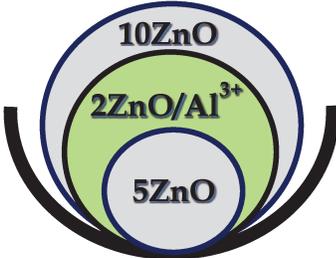
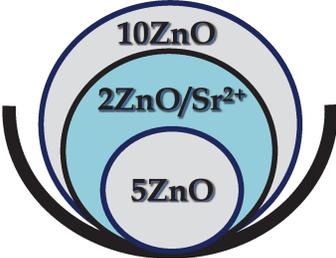
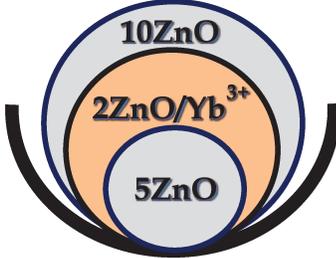
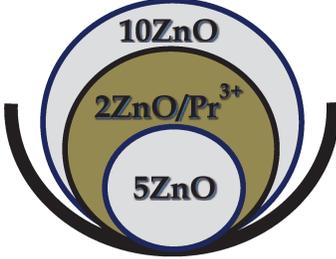
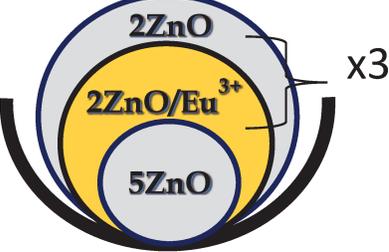
A seguir estão organizados os sistemas sintetizados, os sistemas sem dopagem são apresentados na Tabela 2 e os sistemas caroço@casca na Tabela 3.

Tabela 2: Sistemas de nanopartículas sem dopagem – PVG/10ZnO e PVG/10Eu

SISTEMAS SEM DOPAGEM		
	PVG/10ZnO C1 C1 = 0,75 mol L ⁻¹	PVG/10ZnO C2 C2 = 1,10 mol L ⁻¹
	PVG/10Eu C = 0,025 mol L ⁻¹	

Tabela 3: Sistemas de nanopartículas caroço@casca – ZDZ, EuZ e EZ

SISTEMAS CAROÇO@CASCA

	
ZEZ	ZAZ
PVG/5ZnO@2(ZnO/Eu ³⁺)@10ZnO	PVG/5ZnO@2(ZnO/Al ³⁺)@10ZnO
	
ZSZ	ZYZ
PVG/5ZnO@2(ZnO/Sr ²⁺)@10ZnO	PVG/5ZnO@2(ZnO/Yb ³⁺)@10ZnO
	
EuZ	ZPZ
PVG/1Eu@10ZnO	PVG/5ZnO@2(ZnO/Pr ³⁺)@10ZnO
	
ZEZ A	EZ - PVG/1(ZnO/Eu ³⁺)/10ZnO
PVG/5ZnO@3x[2(ZnO/Eu ³⁺)@2ZnO]	EZ 00 - PVG/2(ZnO/Eu ³⁺)/28ZnO

3.5 Caracterização

3.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Bomem FT/LA 2000, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4,0 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr preparadas em uma prensa Carver.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Em um equipamento SDT Q600 TA Instruments realizou-se a análise termogravimétrica (TGA) da matriz PVG e dos precursores metalorgânicos de ZnO (2-etilhexanoato de zinco) livre e confinado (impregnado na matriz PVG), para estudo do comportamento de decomposição nos diferentes ambientes e determinação de temperatura e tempo de tratamento térmico a serem utilizados na etapa de decomposição. Utilizou-se panelinha de platina, atmosfera de ar sintético com vazão 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.5.3 Gravimetria

As concentrações das soluções de precursor foram determinadas através de gravimetria. Todos os ensaios foram realizados da mesma forma: através da queima de 2,0 mL de precursor em cadinho de platina em forno mufla a 550 $^{\circ}\text{C}$ (temperatura estipulada a partir dos resultados de TGA) por 2 h, para garantir a decomposição completa. A partir do resíduo foi calculada a concentração.

3.5.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As medidas foram obtidas para as amostras na forma de pó, em modo de refletância difusa (DRS) num espectrofotômetro Varian Cary 5 com comprimento de onda de incidência (λ) de 200 a 800 nm, à taxa de 200 nm/min e $\lambda = 240$ a 800 nm à 60 nm/min para melhor resolução da região da banda proibida do ZnO.

3.5.5 Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X das amostras PVG/10ZnO C2 e ZEZ 5/2/10, na forma de pó, foram obtidos na linha D12A-XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com radiação de comprimento de onda $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$, na região de 2θ de 36° a 45° na tentativa de visualização dos três picos principais do ZnO com estrutura wurtzita.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)

Para o preparo das amostras seguiu-se o seguinte procedimento: uma ponta de espátula da amostra é adicionada a 10 mL de etanol e a solução é submetida a ultrassom por 15 minutos. Ao término deste período utiliza-se uma pipeta calibrada para pingar-se de 2 a 3 gotas da solução, sobre uma grade de cobre de 200 mesh recoberta por carbono, esperando-se a secagem do etanol a cada gota adicionada.

As imagens foram obtidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNNano), utilizando o equipamento JEM 3010 operando a 300 kV de potencial de aceleração.

3.5.7 Ressonância Magnética Nuclear através do Ângulo Mágico de Spin do núcleo ^{29}Si (MAS-NMR ^{29}Si)

As medidas foram realizadas num Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker 400 MHz Avance II com frequência de 400 MHz, Sonda 3R, taxa de spin de 10 kHz, tempo de relaxação $D1 = 60 \text{ s}$, no modo HPDEC.

3.5.8 Espectroscopia de Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas no equipamento da marca Horiba Jobin Yvon modelo FL3-22-iHR320, em estado estacionário e temperatura ambiente com lâmpada de Xenon de 450 W como fonte de excitação e utilizando ângulo de $22,5^\circ$ (modo “front face”), fotomultiplicadora Hamamatsu R298 e correção em tempo real de acordo com a intensidade da lâmpada. Para emissão na região de 290 a 740 nm utilizou-se fendas $f_{\text{exc}} = 0,5 \text{ mm}$ e $f_{\text{em}} = 5 \text{ mm}$ com passo 2 nm, e para excitação fendas $f_{\text{exc}} = 5 \text{ mm}$ e $f_{\text{em}} = 0,5 \text{ mm}$, com passo 1 nm para a região de 240 a 400 nm, e 0,5 mm para a região de 350-400 nm. Para obtenção de tempo de vida e espectros resolvidos no tempo

utilizou-se uma lâmpada de Xenon pulsada de 450 W como fonte de excitação, utilizando ângulo de $22,5^\circ$ (modo “front face”), e detecção multicanal (1024 canais). Para detecção no infravermelho, na região de 940 a 1200 nm, utilizou-se fendas $f_{exc} = f_{em} = 10$ mm com passo 2 nm, mesma fonte de excitação e fotomultiplicadora Hamamatsu 10330-75.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Analisou-se os precursores sintetizados $\text{Yb}(\text{hex})_3$ e $\text{Pr}(\text{hex})_3$ através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, comparando-se com o precursor principal $\text{Na}(\text{hex})$. Na Figura 6 encontram-se a estrutura do ânion 2-etilhexanoato e os espectros de FTIR obtidos para a síntese dos 2-etilhexanoatos, observando-se a formação bem sucedida de ambos. As atribuições das bandas encontram-se na Tabela 4.

O aspecto mais importante reside nos estiramentos do grupo CO_2^- , pois as energias destes estão sujeitas a variações de acordo com a variação da massa do cátion envolvido. De acordo com a referência⁴¹, o estiramento assimétrico não estaria tão fortemente sujeito a deslocamento em função da massa, enquanto que o simétrico, o qual pode apresentar 2 ou 3 bandas características, seria mais sensível a esta variação. Nesta medida, no entanto, observou-se o contrário: o $\nu_{\text{as}}(-\text{CO}_2^-)$ mostrou-se sensível à mudança de Na^+ para Pr^{3+} e Yb^{3+} . A única mudança significativa observada para $\nu_{\text{s}}(-\text{CO}_2^-)$ foi acerca das duas bandas envolvidas, as quais para Na^+ se encontram bem definidas, e para os terras raras começam a alargar-se, mostrando um início de sobreposição. O deslocamento para menor energia do $\nu_{\text{as}}(-\text{CO}_2^-)$ acompanhando a mudança do cátion, de 1558 cm^{-1} a 1532 cm^{-1} (Pr^{3+}) / 1537 cm^{-1} (Yb^{3+}) confirma que a síntese foi bem sucedida. Para $\text{Na}(\text{hex})$ observa-se também bandas associadas à presença de água, a qual se deve ao fato deste composto ser altamente higroscópico. Para $\text{Yb}(\text{hex})_3$ e $\text{Pr}(\text{hex})_3$ observa-se um residual das bandas de estiramento, possivelmente devido à água residual.

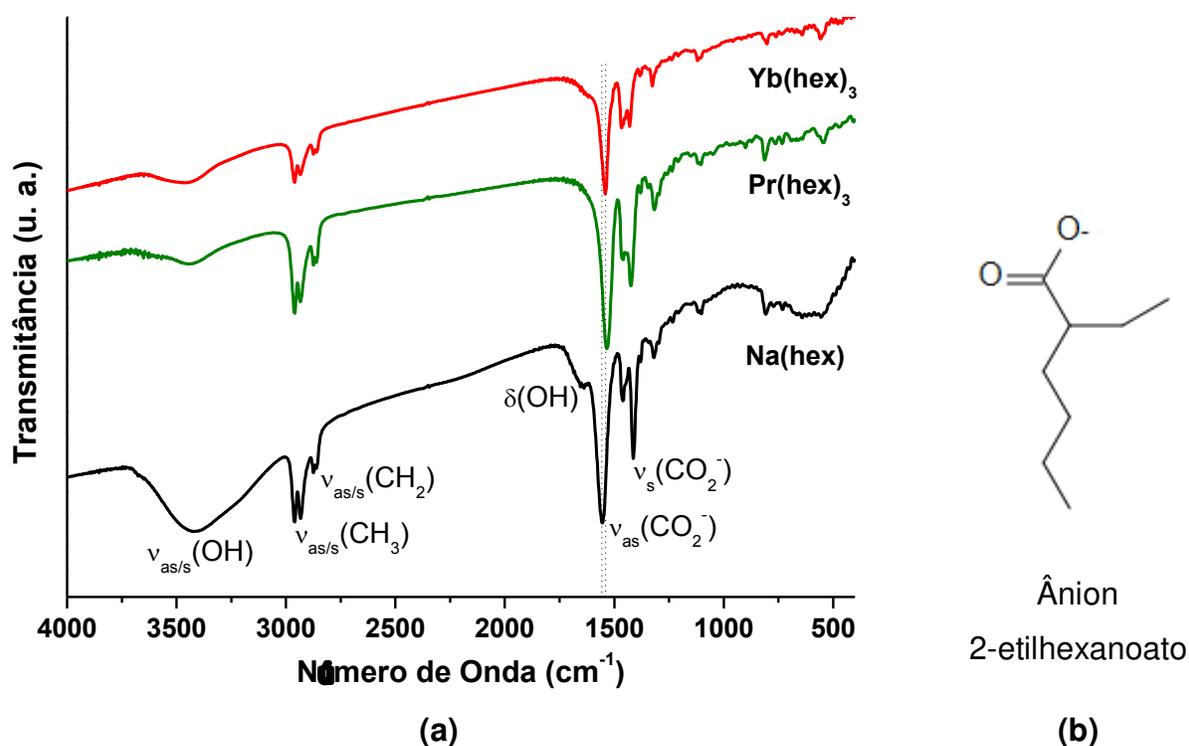


Figura 6: (a) Espectros vibracionais na região do infravermelho para estudo da reação de síntese dos precursores $\text{Pr}(\text{hex})_3$ e $\text{Yb}(\text{hex})_3$, onde foi analisado o reagente $\text{Na}(\text{hex})$ e os produtos finais obtidos e (b) Estrutura do ânion 2-etilhexanoato.

Tabela 4: Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho para a síntese de $\text{Pr}(\text{hex})_3$ e $\text{Yb}(\text{hex})_3$ acompanhadas dos valores obtidos pela referência⁴¹

Banda	Observadas (cm^{-1})	Referência (cm^{-1})
$\nu_{\text{s/as}}(-\text{OH})$	~ 3400 (s)/(as)	4000-3200 (s)/(as)
$\nu_{\text{s/as}}(-\text{CH}_3)$	2958-2928 (s) / (as)	2885-2865 (s) / 2975-2950 (as)
$\nu_{\text{s/as}}(-\text{CH}_2-)$	~ 2864 (s) / (as)	2870-2840 (s) / 2940-2915 (as)
	$\text{Na}(\text{hex}): 1477-1396$ (s) / 1558 (as)	
$\nu_{\text{s/as}}(-\text{CO}_2^-)$	$\text{Pr}(\text{hex})_3: 1477-1396$ (s) / 1532 (as) $\text{Yb}(\text{hex})_3: 1477-1396$ (s) / 1537 (as)	1440-1335 (s) / 1695-1540 (as)
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1647	~1650

4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ livre e impregnado em PVG (Figura 7) foi realizada para estudo do efeito do confinamento espacial sobre seu perfil e definição da temperatura de decomposição. As curvas indicaram perda de água adsorvida no PVG em torno de 50-60 °C (precursor em PVG) e evaporação do hexano na mesma região, e início da decomposição orgânica em torno de 250 °C, se estendendo até por volta de 350 °C para o precursor livre onde se observa uma acelerada perda de massa pela rápida decomposição, e início por volta de 150 °C estendendo-se até 500 °C para o precursor confinado. Este comportamento se deve ao confinamento espacial pela matriz, o qual faz com que a decomposição seja mais lenta pela limitação da saída dos gases provindos da decomposição devido ao tamanho dos poros da estrutura, mas por outro lado, pelo fato de o precursor estar amplamente distribuído pela matriz, começa a ocorrer numa temperatura mais baixa do que para o precursor livre.

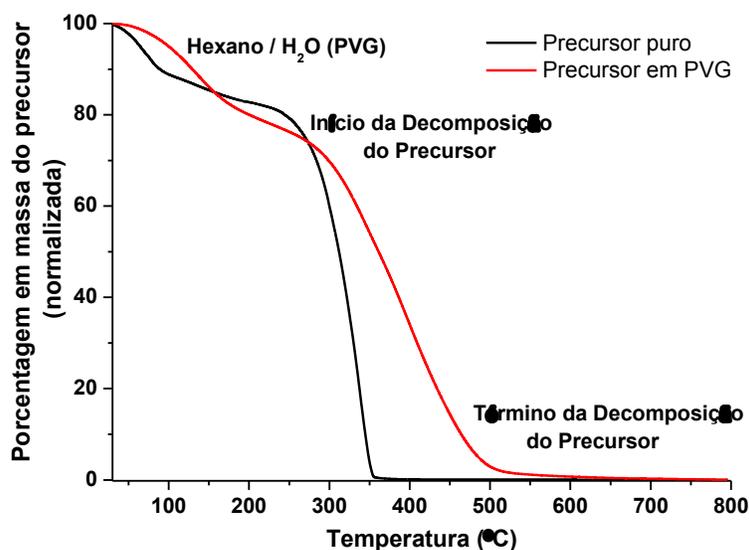


Figura 7: Análise Termogravimétrica (TGA) do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ livre (curva preta) e impregnado no vidro poroso Vycor (PVG) (curva vermelha). A primeira normalização é realizada somente para a curva vermelha, para a qual é subtraído o TGA do PVG puro, de modo a eliminar sua contribuição. A segunda normalização é aplicada a ambas, e se dá através de um cálculo de equivalência dos valores iniciais e finais, de modo que aplica-se às curvas $m(\%) = (m_o - m_f) * 100 / m_i - m_f$, onde m_o é a massa obtida, m_f é a massa final e m_i a massa inicial, obtendo-se o resultado desejado.

Através das curvas determinou-se a temperatura a ser utilizada na etapa de decomposição nos CIDs como 600 °C para queima total do precursor metalorgânico, e com aquecimento lento de 10 °C/min para que a rápida liberação dos gases provenientes da decomposição não compromettesse a integridade da estrutura.

4.3 Crescimento das Nanopartículas - Ganho de Massa

Para análise do ganho de massa e crescimento das nanopartículas no material foram construídos gráficos do ganho de massa acumulado percentual em função do número de CIDs. A regressão linear para todos os casos foi realizada desconsiderando-se o ponto 0 (0 CID – Início) para que pudessem ser levados em conta os erros associados de cada medida, já que isto não seria possível com a presença deste ponto por este não possuir erro associado. O estudo sobre o crescimento das nanopartículas de ZnO puro foi realizado pesando-se individualmente as peças, utilizando-se soluções com duas diferentes concentrações do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ em hexano, $C_1 = 0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_2 = 1,10 \text{ mol L}^{-1}$ e um total de 10 CIDs (Figura 8 e Tabela 5). Para os primeiros ensaios o ganho de massa percentual apresentado foi elevado comparado a sistemas similares com diferentes óxidos³⁵⁻³⁷ e linear, com valores em torno de 1,7%/ciclo e $R \geq 0,993$ mostrando-se iguais mesmo com a variação da concentração, pois a diferença entre os valores se encontra dentro de sua faixa de erro ($B_{C_1} = 1,7 \pm 0,1$ e $B_{C_2} = 1,63 \pm 0,08$).

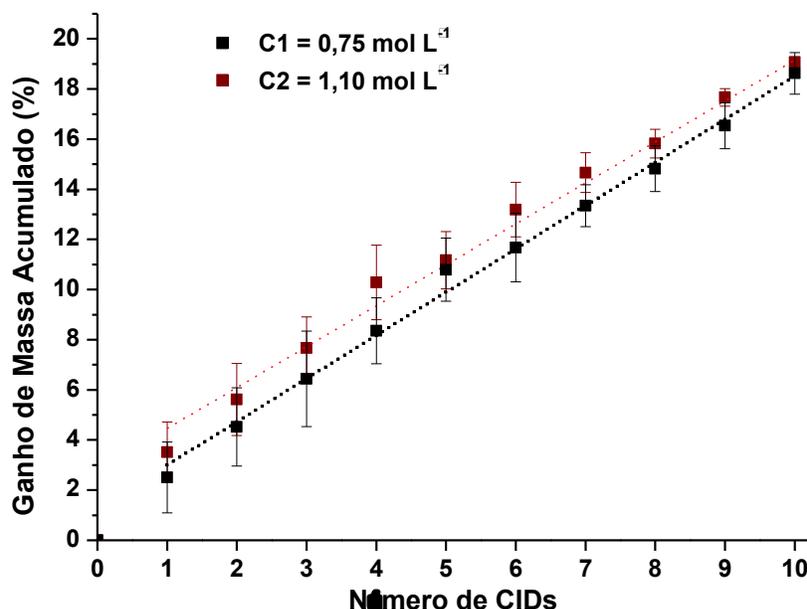


Figura 8: Ganho de massa acumulado percentual do material em função do número de CIDs e suas respectivas regressões lineares, para duas concentrações da solução de precursor de ZnO ($\text{Zn}(\text{hex})_2$), e valores obtidos através de regressão linear.

Tabela 5: Valores obtidos para as regressões lineares relativas ao ganho de massa em função do número de CIDs para as concentrações **C1** e **C2**, com $Y = A + BX$

C1 = 0,75 mol L⁻¹	C2 = 1,10 mol L⁻¹
A = 1,3 ± 0,9	A = 2,8 ± 0,7
B = 1,7 ± 0,1	B = 1,63 ± 0,08
R = 0,993	R = 0,995

Com estes resultados e com fins de praticidade as amostras dos ensaios seguintes foram pesadas em conjunto, de modo que não há mais um erro associado. Os ensaios envolvendo nanopartículas caroço@casca na forma ZDZ, ZEZ ($5\text{ZnO}@2\text{ZnO}/\text{Eu}^{3+}@10\text{ZnO}$), ZAZ ($5\text{ZnO}@2\text{ZnO}/\text{Al}^{3+}@10\text{ZnO}$), ZSZ ($5\text{ZnO}@2\text{ZnO}/\text{Sr}^{2+}@10\text{ZnO}$), ZPZ ($5\text{ZnO}@2\text{ZnO}/\text{Pr}^{3+}@10\text{ZnO}$), ZYZ ($5\text{ZnO}@2\text{ZnO}/\text{Yb}^{3+}@10\text{ZnO}$) e ZEZ A ($5\text{ZnO}@3x[2\text{ZnO}/\text{Eu}^{3+}@2\text{ZnO}]$) da mesma forma apresentaram ganho de massa elevado (1,78-1,94 %) e linear em função do número de CIDs ($R \geq 0,98$) (Figura 9 (a)). Os ensaios EuZ e EZ, por sua vez, apresentaram um

ganho de massa mais elevado (Figura 9 (b)), de 2,29 %/ciclo para EuZ e 2,15 %/ciclo para EZ. Por fim, o sistema EZ 00 apresentou um ganho de massa menor (1,42 %/ciclo), devendo-se à menor concentração de precursor utilizada ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e constante, até por volta de 2/26, momento no qual passou a quase zero (Figura 9 (c)). Os valores obtidos para as regressões lineares dos sistemas caroço@casca encontram-se na Tabela 6.

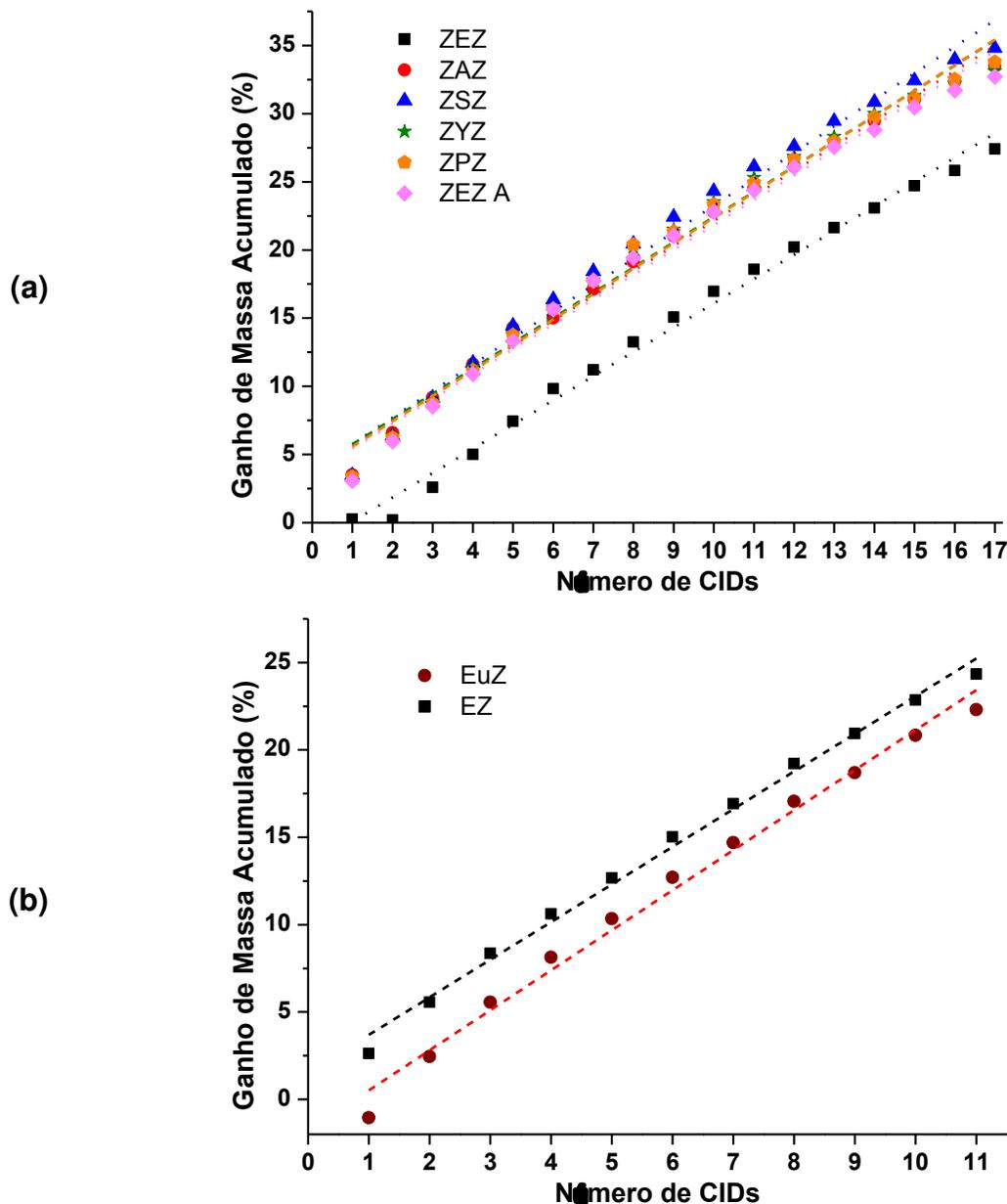


Figura 9: (PARTE A) Ganho de massa acumulado percentual em função do número de CIDs para os ensaios (a) ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ e ZEZ A e (b) EuZ, EZ.

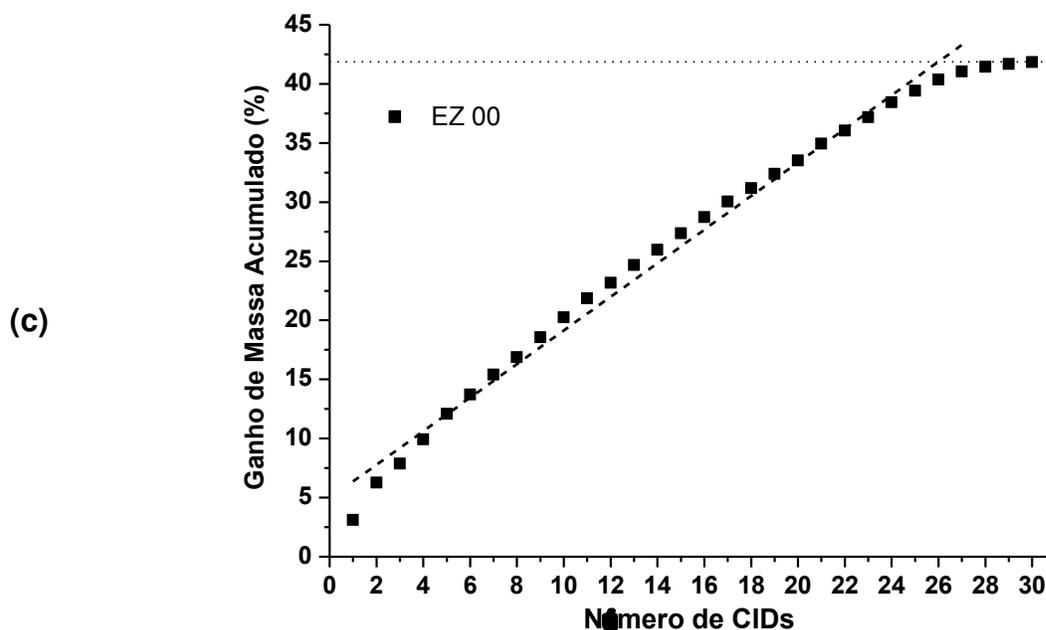


Figura 9: (PARTE B) (c) Ganho de massa acumulado percentual em função do número de CIDs para o ensaio EZ 00.

Tabela 6: Valores obtidos para as regressões lineares relativas ao ganho de massa em função do número de CIDs para os sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ, ZEZ A, EuZ, EZ e EZ 00, com $Y = A+BX$, obtidos a partir das curvas da Figura 9.

ZEZ	ZAZ	ZSZ
A = $-1,7 \pm 0,4$	A = $3,8 \pm 0,5$	A = $3,8 \pm 0,6$
B = $1,78 \pm 0,04$	B = $1,83 \pm 0,04$	B = $1,94 \pm 0,06$
R = 0,992	R = 0,990	R = 0,986
ZPZ	ZYZ	ZEZ A
A = $3,7 \pm 0,6$	A = $3,9 \pm 0,6$	A = $3,6 \pm 0,6$
B = $1,87 \pm 0,05$	B = $1,85 \pm 0,06$	B = $1,82 \pm 0,06$
R = 0,986	R = 0,983	R = 0,984
EuZ	EZ	EZ 00
A = $-1,8 \pm 0,5$	A = $1,5 \pm 0,4$	A = $4,9 \pm 0,5$
B = $2,29 \pm 0,08$	B = $2,15 \pm 0,06$	B = $1,42 \pm 0,03$
R = 0,988	R = 0,993	R = 0,989

De maneira geral é possível concluir que o ganho de massa da matriz para este precursor é bastante elevado, podendo chegar a mais de 20% de sua massa inicial após 10 CIDs, com limite em torno de 42% como visto no ensaio EZ 00, além de apresentar comportamento linear com relação ao número de CIDs. Este limite se deve ao momento no qual os poros estão quase totalmente preenchidos, diminuindo consideravelmente a impregnação e prejudicando a decomposição (as últimas amostras do sistema – 2/28 – estavam totalmente pretas devido ao carbono residual). Além disso, a concentração do precursor não influenciou sobre o ganho de massa para 0,75 (C1) e 1,10 mol L⁻¹ (C2), o que pode significar que estas concentrações estão acima do limite de saturação dos poros do PVG na etapa de impregnação. A dopagem com qualquer dos íons utilizados nos sistemas ZDZ não influenciou o ganho de massa, provavelmente devido à baixa concentração envolvida (0,5 %). No entanto, para o caso dos sistemas EuZ e EZ observou-se um aumento considerável, devendo-se ao fato elucidado em 4.6, de que a dopagem favorece o crescimento do ZnO na forma de nanopartículas, além de sua forma monodispersa na superfície da matriz, agora desde o início da impregnação.

4.4 Difractometria de Raios X (XRD)

Observou-se os picos principais do óxido de zinco com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451) para ZEZ 5/2/10 e muito pouco intenso o pico (100) para PVG/10ZnO C2, cujos difratogramas estão representados juntamente com o padrão na Figura 10. As razões pelas quais estes picos não são facilmente visualizados são que os picos principais se encontram na mesma região da cauda do halo não-cristalino característico da matriz, além do pequeno tamanho das partículas (~4,5 nm pelos resultados de HR-TEM em 4.5) e sua alta dispersão, como descrito na literatura por exemplo no trabalho por Yao et al⁴². Outra possibilidade seria a menor cristalinidade das partículas no sistema de ZnO puro devendo-se à dificuldade de sua formação, fator o qual será melhor abordado em 4.6.

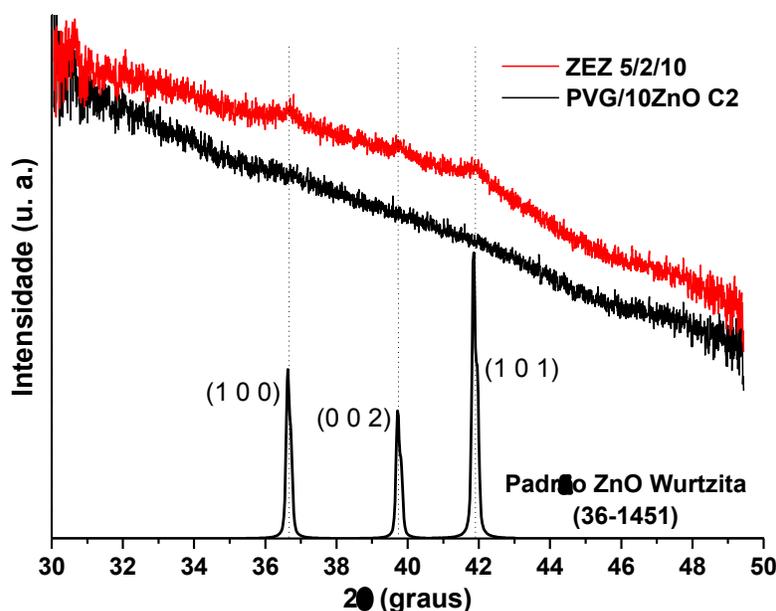


Figura 10: Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras PVG/10ZnO C2 e ZEZ 5/2/10 e o padrão do ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451) deslocado para $\lambda = 1,77 \text{ \AA}$. Somente a região de 36° a 45° é estatisticamente válida.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM)

Através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) obteve-se imagens para as amostras PVG/7ZnO C1 e C2, PVG/10ZnO C1 e ZEZ 5/2/10 que mostraram que o ZnO se apresenta na forma de nanopartículas altamente dispersas no interior da matriz. Algumas das imagens são mostradas abaixo: PVG/7ZnO C1 nas Figuras 11(a) e 11(b), C2 nas Figuras 13(a) e 13(b), PVG/10ZnO C1 nas Figuras 12(a) e 12(b) e ZEZ 5/2/10 nas Figuras 14(a) e 14(b). Foi possível a contagem destas nanopartículas, além da visualização dos planos cristalinos da estrutura, cujas distâncias interplanares são concordantes com aquelas características do ZnO com estrutura hexagonal wurtzita, como por exemplo planos (1 0 0) de distância de $2,80 \text{ \AA}$ (Figuras 11(b), 12(b) e 13(b)) e (1 0 2) de distância $1,90 \text{ \AA}$ (Figura 14(b)).

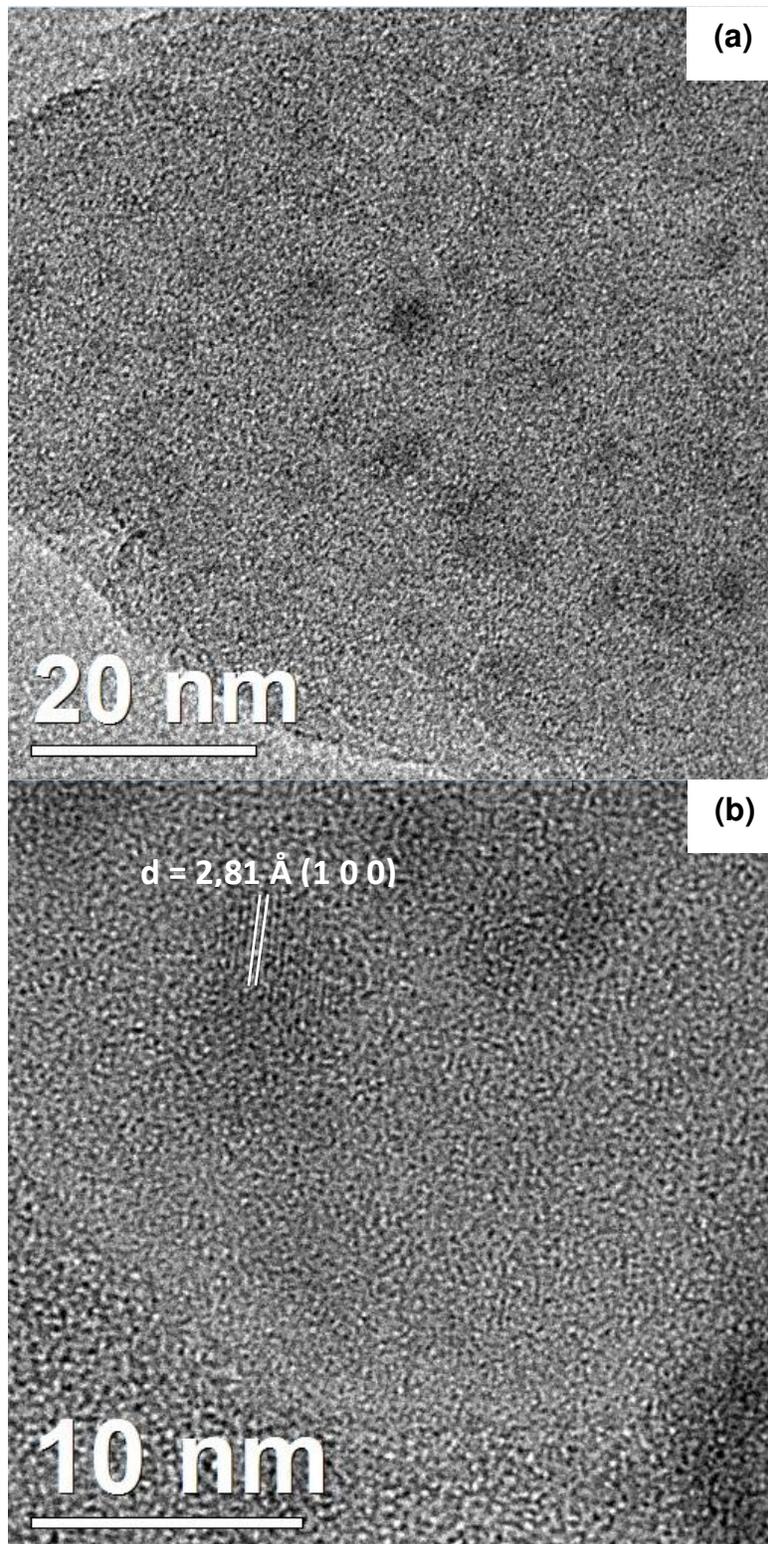


Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/7ZnO C1 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.

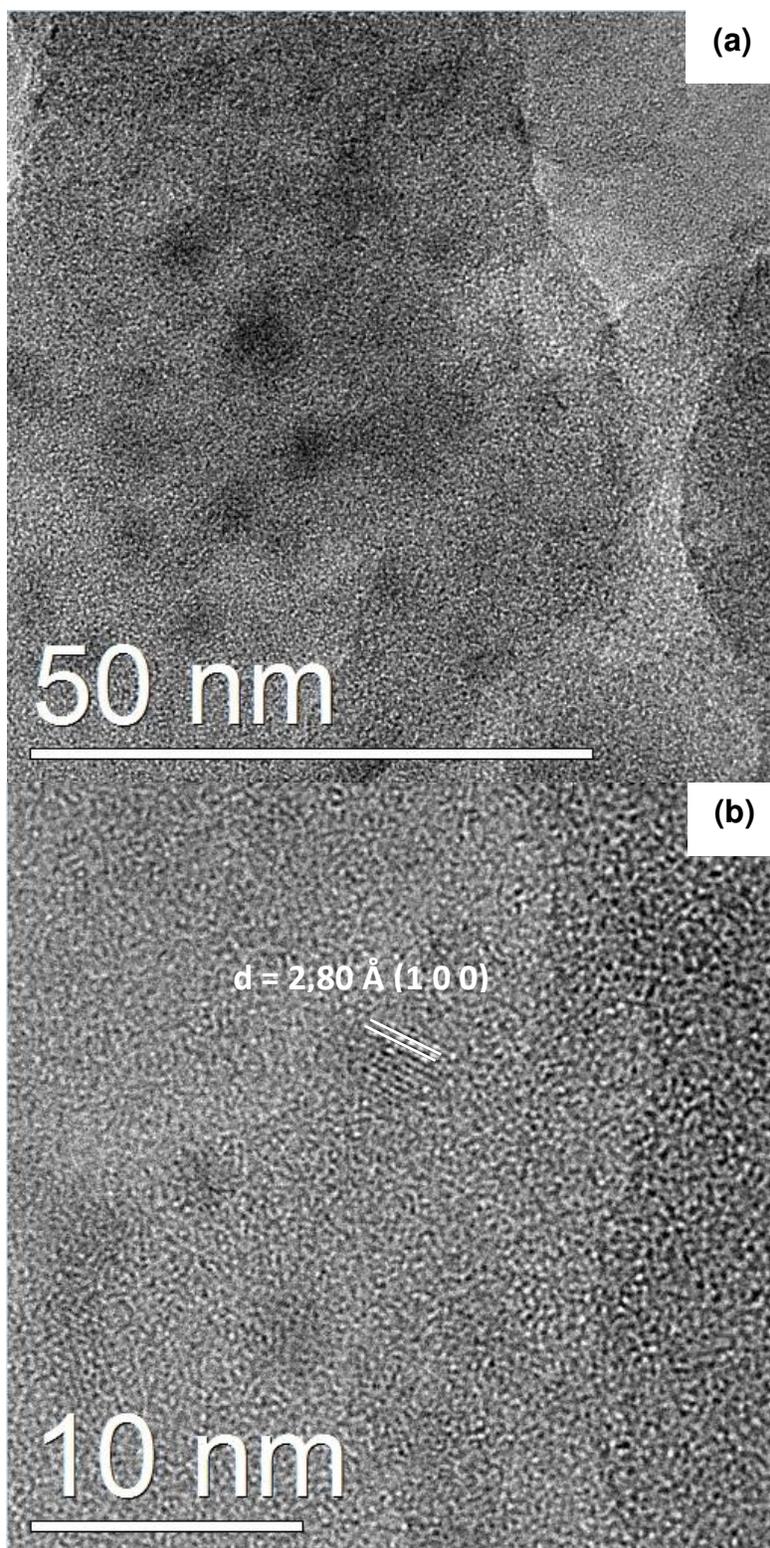


Figura 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/10ZnO C1 de **(a)** visão geral do material e **(b)** nanopartículas e planos cristalinos.

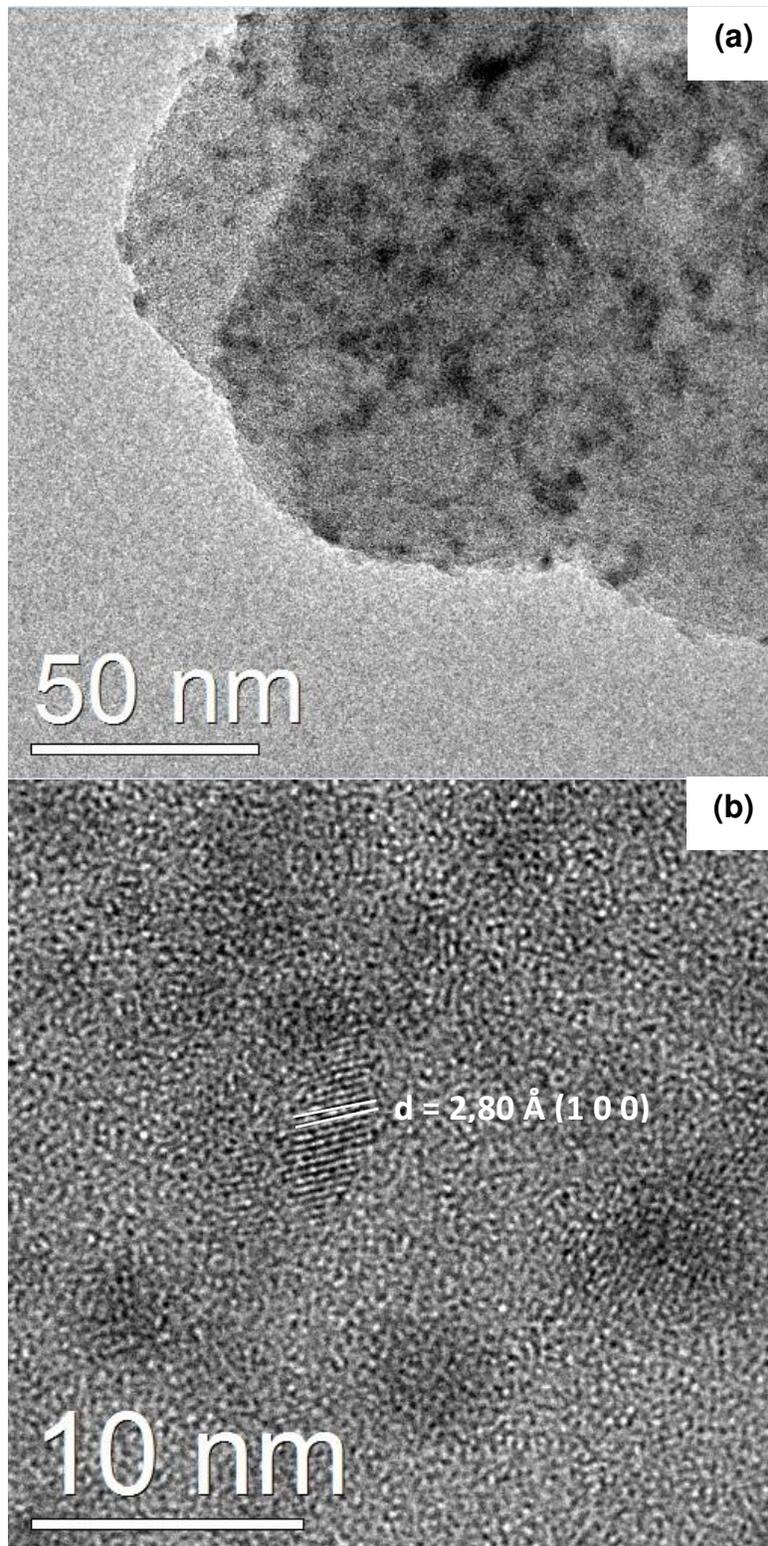


Figura 13: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra PVG/7ZnO C2 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.

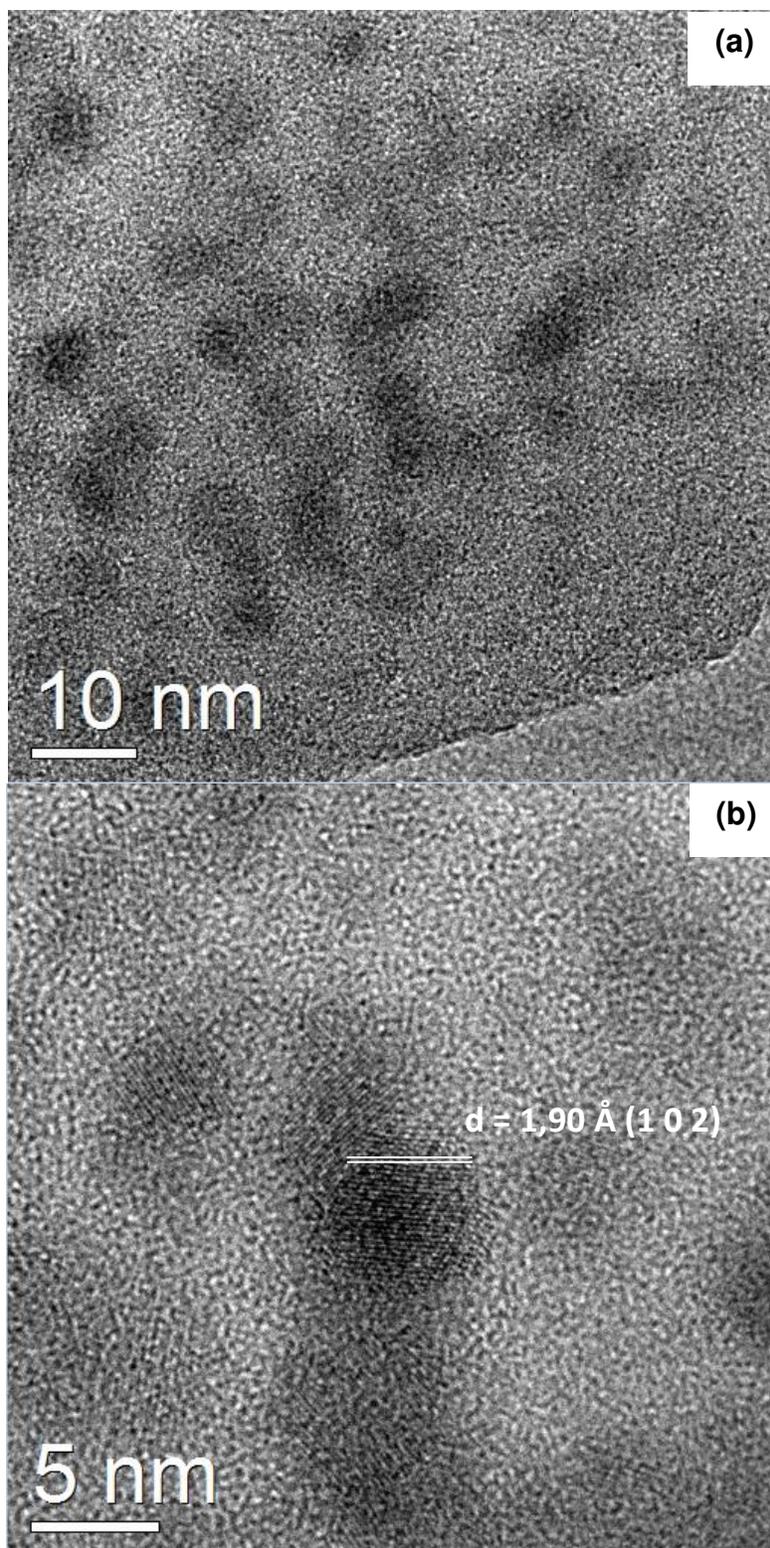


Figura 14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) para a amostra ZEZ 5/2/10 de (a) visão geral do material e (b) nanopartículas e planos cristalinos.

As imagens obtidas neste trabalho apresentam aspecto similar às aquelas obtidas por Panigrahi et al.⁴³, os quais sintetizaram nanopartículas de ZnO dispersas utilizando-se uma sílica mesoporosa para encapsulá-las, ao invés de como matriz hospedeira para o crescimento. As contagens de partículas estão organizadas na forma de histogramas acompanhados de suas respectivas gaussianas associadas, bem como o número de partículas contadas e a média de tamanho obtida para cada amostra para as amostras PVG/7ZnO C1 (Figura 15(a)) e C2 (Figura 15(c)), PVG/10CID ZnO C1 (Figura 15(b)) e ZEZ 5/2/10 (Figura 15(d)). Os valores de diâmetro das nanopartículas foram obtidos através da medida aproximada entre as bordas de contraste, e buscou-se ater-se o máximo possível a partículas que apresentassem planos de difração.

As amostras PVG/7ZnO C1 e C2 apresentaram uma média equivalente: 4,5 nm para C1 e 4,4 nm para C2, estando de acordo também com o resultado do ganho de massa que indicou que a concentração não interferiu sobre o crescimento das partículas. Comparando-se a média de tamanho para PVG/7ZnO e PVG/10ZnO nota-se que a variação de tamanho mesmo após 3 ciclos de impregnação-decomposição é pequena (4,5 a 4,8 nm), porém esperada, tendo em vista a alta dispersão das nanopartículas significando uma grande quantidade de núcleos de crescimento, além do maior tamanho das partículas e o crescente aumento da área superficial com o crescimento destas após determinado número de CIDs. Deve ser levada em conta também a dificuldade para se encontrar estas nanopartículas no caso destes sistemas, fator o qual pode ter afetado os resultados obtidos para as médias de diâmetro das nanopartículas. Por sua vez, a média obtida para a amostra ZEZ 5/2/10 (4,3 nm) se encontra abaixo da obtida para o sistema com maior tamanho de partícula anterior (PVG/10 ZnO C2) sendo também menor do que o esperado. Isto poderia ser justificado pelo fato de que existe uma maior distribuição, pois observou-se muito mais nanopartículas de tamanhos menores (~2 nm) para ZEZ 5/2/10, enquanto a quantidade com tamanho em torno de 4-5 nm manteve-se aproximadamente a mesma, além dos fatores já mencionados para a diferença entre 7 e 10 CIDs.

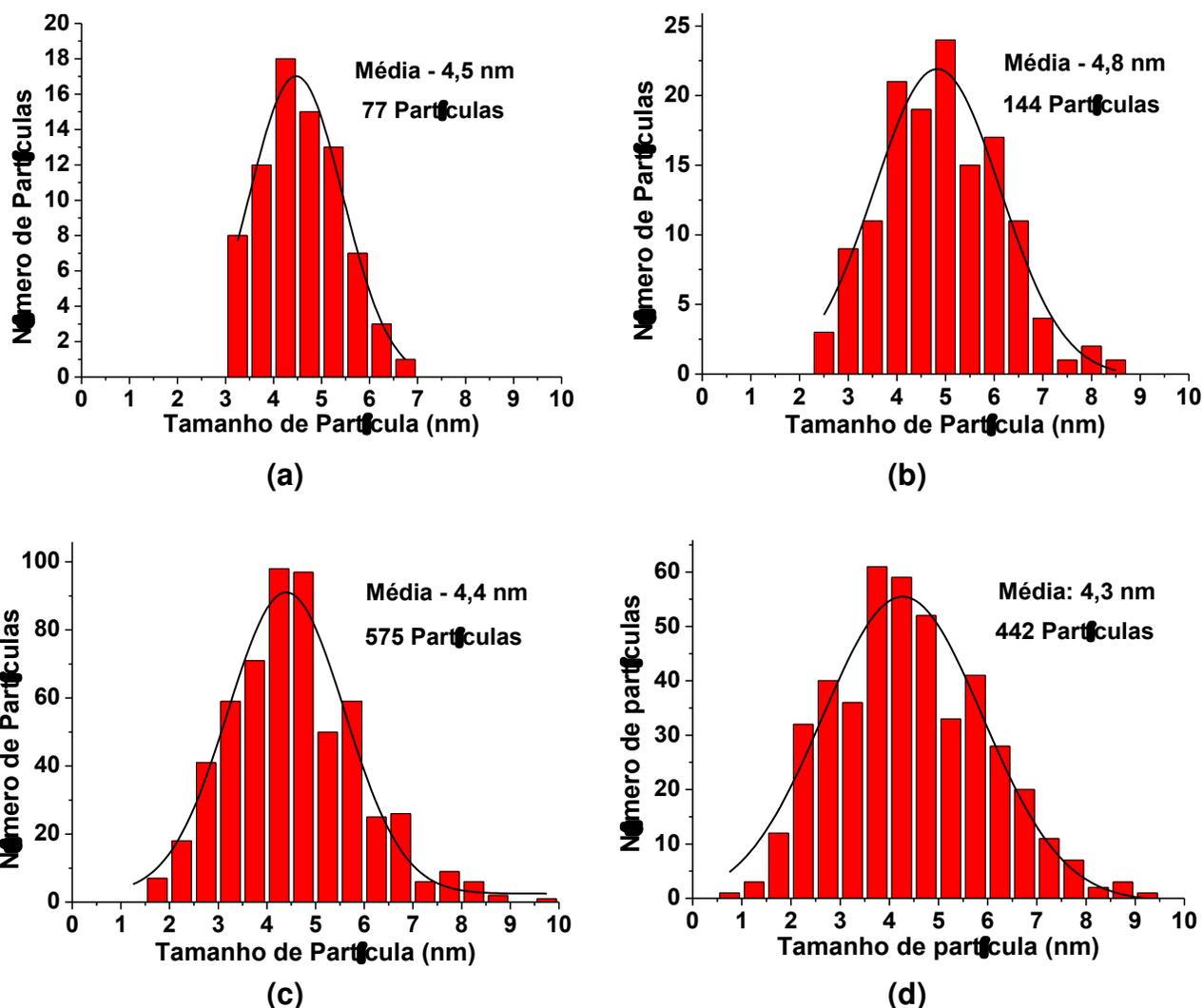
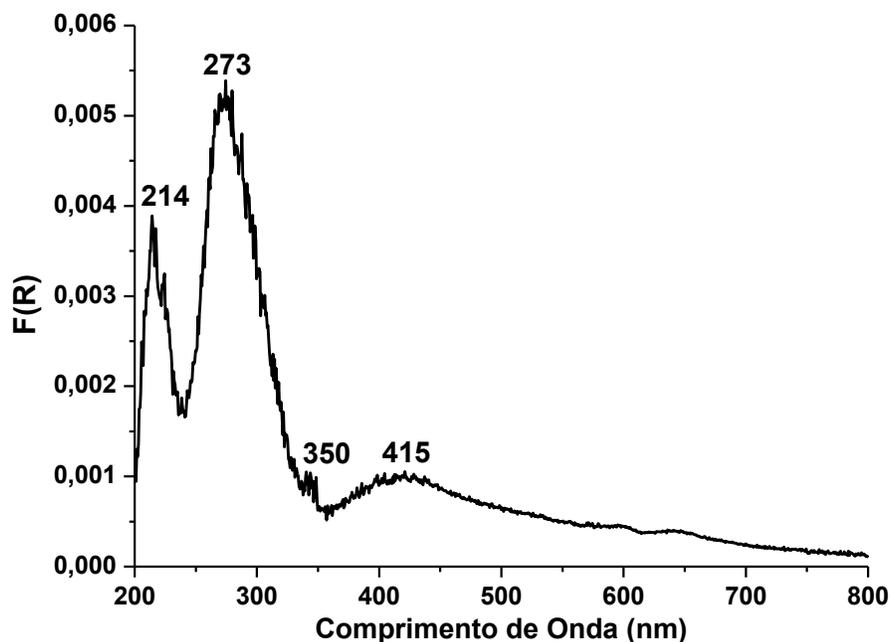


Figura 15: Histogramas e gaussianas associadas para as amostras (a) PVG/7ZnO C1, (b) PVG/10ZnO C1, (c) PVG/7ZnO C2 e (d) ZE2 5/2/10, a partir das imagens obtidas através de HR-TEM.

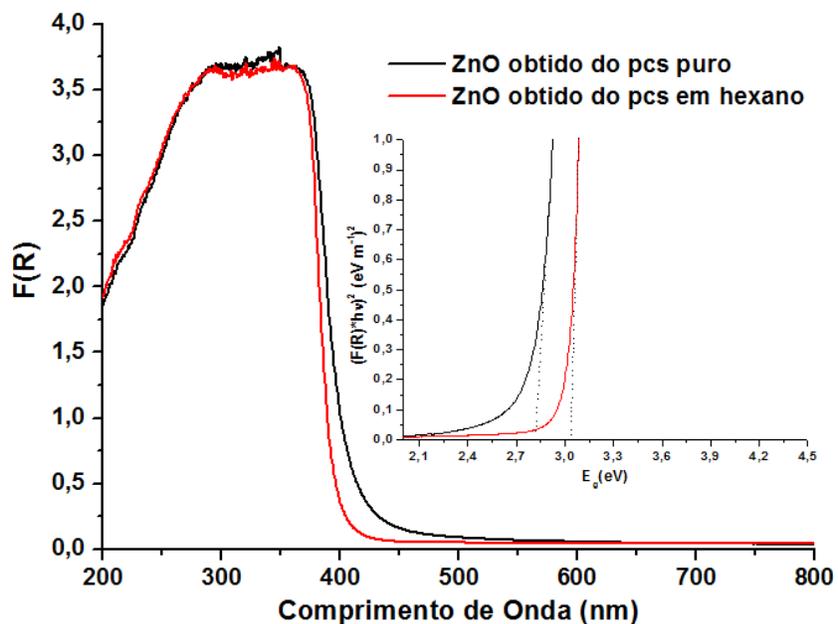
4.6 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Foram obtidos espectros de absorção na região do UV-Vis através de medidas de refletância difusa (DRS) convertidos pela função Kubelka-Munk para a matriz PVG pura (Figura 16(a)) e para o ZnO “bulk” (Figura 16(b)) obtido a partir da queima do 2-etilhexanoato zinco(II) livre puro e em solução de hexano. O espectro do PVG apresenta bandas em 214 e 273 nm, uma absorção estreita de baixa intensidade em 350 nm (a qual aparece como uma reabsorção nos espectros de emissão em 4.8), e uma banda larga e

pouco intensa em torno de 415 nm. O espectro do ZnO “bulk” por sua vez apresenta a borda de absorção correspondente à largura da banda proibida próxima de 400 nm. A função Kubelka-Munk é dada por $F(R) = (1-R)^2/2R$ e equivale à razão k (coeficiente de absorção)/ s (coeficiente de espalhamento), sendo utilizada para amostras que apresentam baixa absorção⁴⁴. Tratando-se de semicondutores, as transições ópticas podem ser diretas, envolvendo apenas a absorção de um fóton para a transição, ou indiretas, envolvendo também fônons de modo a conservar o momento. O coeficiente de absorção (α) para transições diretas é dado pela relação^{9,44,45}: $(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n$, onde B é um parâmetro relacionado à massa efetiva associado às bandas de valência e condução⁹, E_g é a energia da banda proibida do material “bulk”, $h\nu$ a energia do fóton incidente, e o expoente n tem valores diferentes para cada tipo de transição, direta/indireta e permitida/proibida⁴⁵. Para o caso do ZnO com estrutura wurtzita a transição correspondente à banda proibida é direta permitida, para o qual $n = 1/2$, de modo que por fim temos: $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$. Desta forma, como $F(R)$ é diretamente proporcional a α , através de um gráfico de $(F(R).h\nu)^2 \times h\nu$ é possível obter o valor da banda proibida do material extrapolando-se o gráfico para $y = 0$ paralelamente à borda de absorção^{9,44}, o qual corresponde ao valor mínimo para que ocorra a transição. Através deste gráfico para o ZnO “bulk” obteve-se os valores de 2,82 e 3,04 eV para sua banda proibida, ambos abaixo do esperado¹ (3,3 eV).



(a)

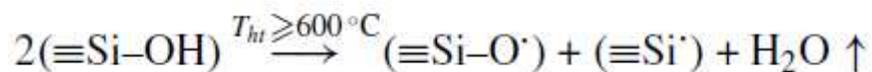


(b)

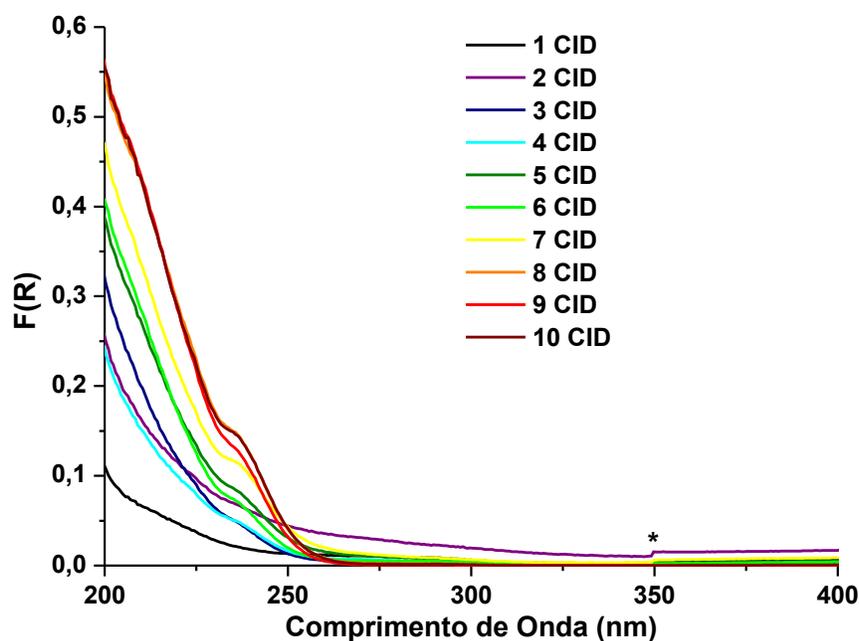
Figura 16: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para **(a)** matriz porosa, o vidro poroso Vycor (PVG), **(b)** ZnO na forma bulk, obtido a partir da queima do precursor puro 2-etilhexanoato de zinco e da sua solução em hexano, e destaque para cálculo de E_g .

Os ensaios na forma PVG/10ZnO realizados para as concentrações C1 e C2 foram analisados ciclo a ciclo e os resultados encontram-se nas Figuras 17(a) e (b) para C1 e Figuras 18(a), (b) e (c) para C2. Os espectros apresentados são bastante similares, observando-se uma absorção intensa em torno de 200 nm a qual é deslocada para região de menor energia com o aumento do número de CIDs, atribuída à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$, uma borda de absorção na região de 245-250 nm, que por não sofrer deslocamento com o número de CIDs é atribuída ao óxido na forma de sítios ou clusters dispersos pela matriz, e por fim uma borda de absorção pouco intensa em 320 nm, condizente com a absorção com máximo em 273 nm característica da matriz PVG. O ensaio PVG/10Eu foi analisado a cada 2 ciclos e seu resultado encontra-se na Figura 19. Para este não se observou diferenças comparado ao espectro da matriz pura, exceto pela maior intensidade da banda em 210 nm a qual poderia conter também a transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$.

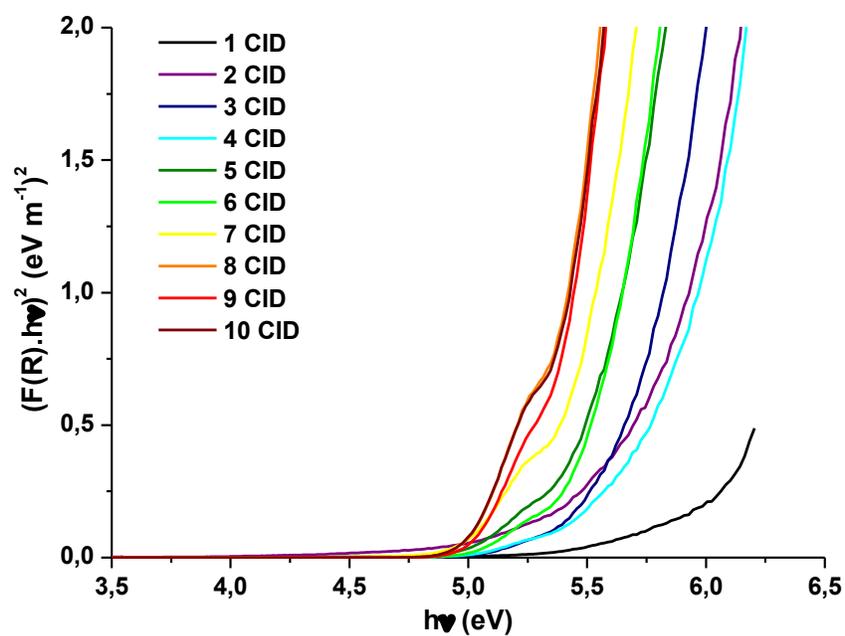
Para síntese de ZnO suportado em matrizes porosas de sílica, não apenas PVG, mas também outras como MCM-41, artigos na literatura apresentam bandas em ~200-220 nm de alta intensidade usualmente atribuídas à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$, como realizado aqui. Considerando-se por sua vez a banda vizinha obtida em 245-250 nm, é possível que esta banda seja afetada pelo fenômeno descrito por Yao et al.⁴², que associam a formação da banda de absorção do ZnO em regiões de mais alta energia do que o esperado (~250 nm, de forma similar ao obtido neste trabalho) com a formação de uma ligação de fato química Si-O-Zn, ao invés de um simples ancoramento físico, devido à formação de oxigênios “non-bridging” em temperaturas acima de 600 °C de acordo com a reação:



Esta reação não necessariamente se dá através de um mecanismo radicalar, porém foi este mecanismo utilizado por Yao et al.⁴² para ilustrar o efeito observado.

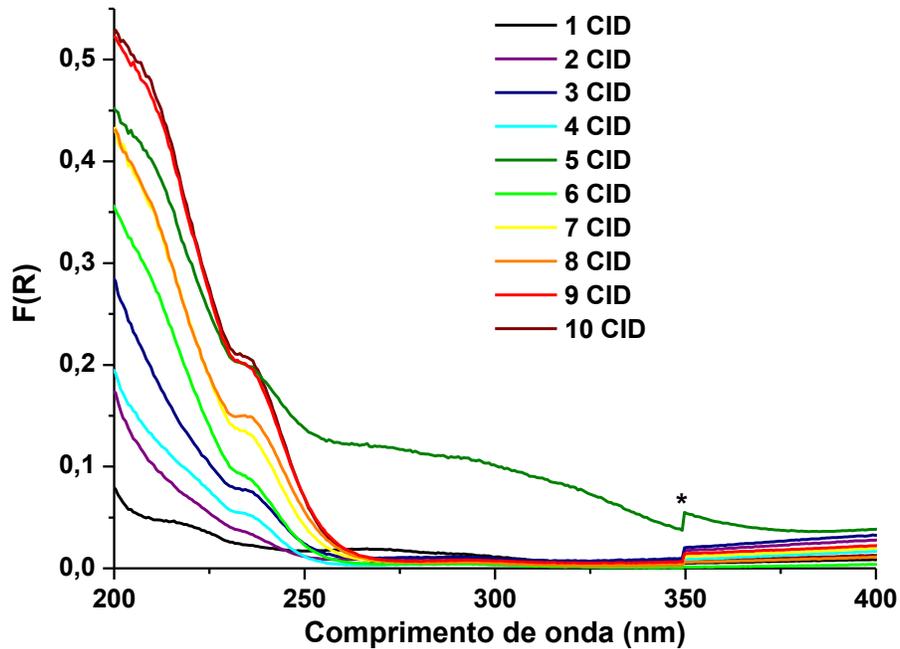


(a)

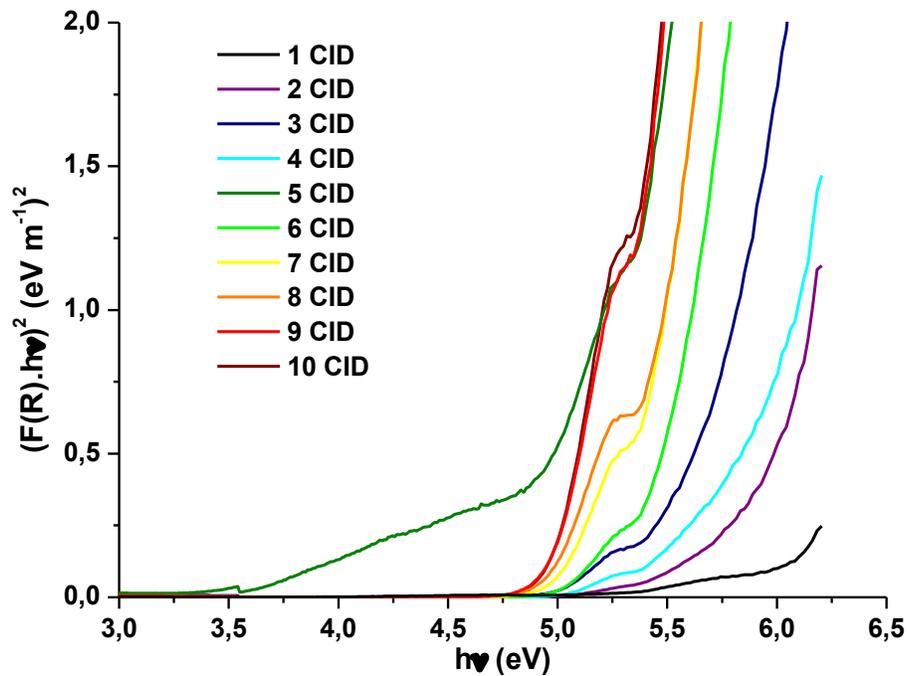


(b)

Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para **(a)** amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C1 e **(b)** obtenção da energia das transições a partir do gráfico de $(F(R).hv)^2 \times hv$ para o mesmo sistema. O asterisco indica o momento da troca da lâmpada.



(a)



(b)

Figura 18: (PARTE A) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para **(a)** amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C2 e **(b)** obtenção da energia das transições através do gráfico de $(F(R).h\nu)^2 x h\nu$. O asterisco indica o momento da troca da lâmpada.

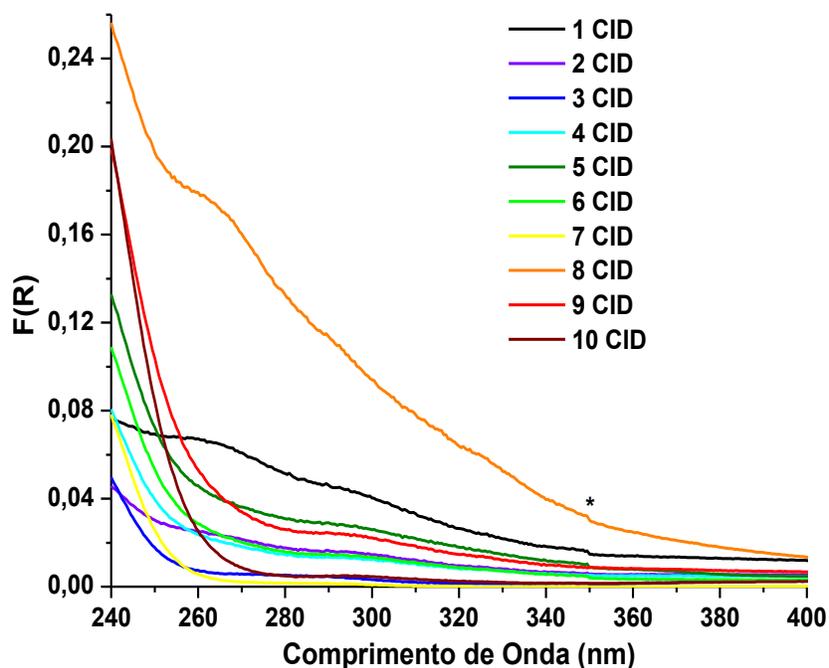


Figura 18: (PARTE B) (c) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para amostras PVG/xZnO ($x = 1, 2, 3, \dots, 10$) C2, obtidos em condições mais lentas para visualização da região esperada da banda proibida.

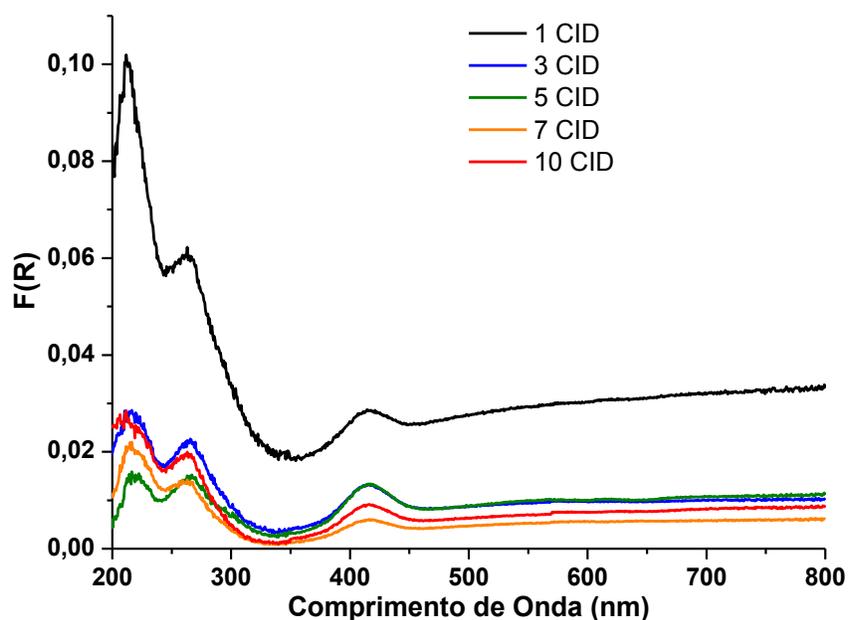


Figura 19: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para as amostras do sistema PVG/10Eu (PVG/xEu, com $x = 1, 2, 3, \dots, 10$).

Yao et al.⁴² utilizaram a temperatura de 550 °C para decomposição e relatam que considerando uma matriz porosa de elevada área superficial é possível a formação destes oxigênios “non-bridging” mesmo nesta temperatura mais baixa, e para o caso do presente trabalho se esperaria que este fenômeno se mostrasse ainda mais evidente visto que a temperatura escolhida para tratamento térmico foi de 600 °C. Isto está de acordo também com o trabalho de Tkachenko et al.⁴⁶, que sintetizaram óxidos de zinco e de cobre em diversas matrizes de sílica, observando que o crescimento do ZnO para formação de aglomerados ou “clusters” é dificultado pela forte interação com as matrizes, estando presente predominantemente na forma de sítios ZnO monodispersos (Figura 20), assim como observado neste trabalho, e ponderam inclusive sobre a possibilidade de formação de silicato de zinco na interface com a matriz mesmo a baixas temperaturas, devido à forte interação Si-O-Zn.

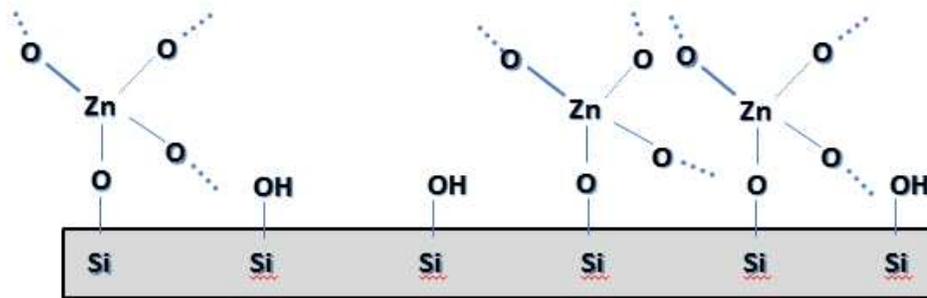


Figura 20: Proposição de sítios de ZnO monodispersos ligados à superfície da sílica.

Em trabalho similar, Gärtner et al.⁴⁷ sintetizaram pós de TiO₂ em sílica, e confirmam um aumento da energia da banda proibida conforme a interação Ti-O-Si fica mais evidente (menores quantidades de TiO₂ para uma mesma quantidade de sílica: menor razão aglomerados/interação superfície), aproximando-se do valor esperado para o TiO₂ anatásio estendido conforme o aumento da quantidade de titânio.

Na tentativa de evitar a formação de oxigênios “non-bridging” e desta forma favorecer o crescimento do óxido na forma de nanopartículas, sintetizou-se um sistema na forma PVG/5ZnO C2 utilizando-se temperatura de 500 °C para decomposição, mas a cor amarelada das amostras juntamente com os espectros de absorção indicaram a presença de resíduo orgânico, mostrando que a decomposição foi incompleta nessas condições (Figura 21).

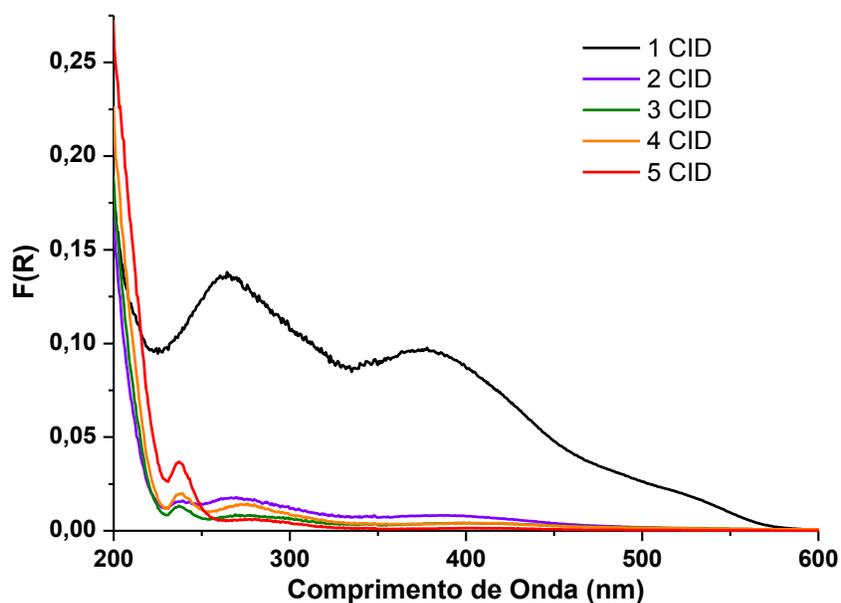


Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis por refletância difusa convertidos para $F(R)$ obtidos para as amostras do sistema PVG/ x ZnO TT500 ($x = 1, 2, 3, 4, 5$).

Na literatura não há uma explicação para o deslocamento regular da banda de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ para menores energias com o aumento do número de CIDs, ou seja, a diminuição da diferença de energia entre as bandas 2p, de caráter predominante do oxigênio, e 4s, de caráter predominante do zinco, porém não se encontrou uma resposta clara¹⁰. Uma explicação possível é de que esta variação se deve à formação da forte ligação iônica Zn-O-Si, a qual poderia diminuir a energia da banda 4s.

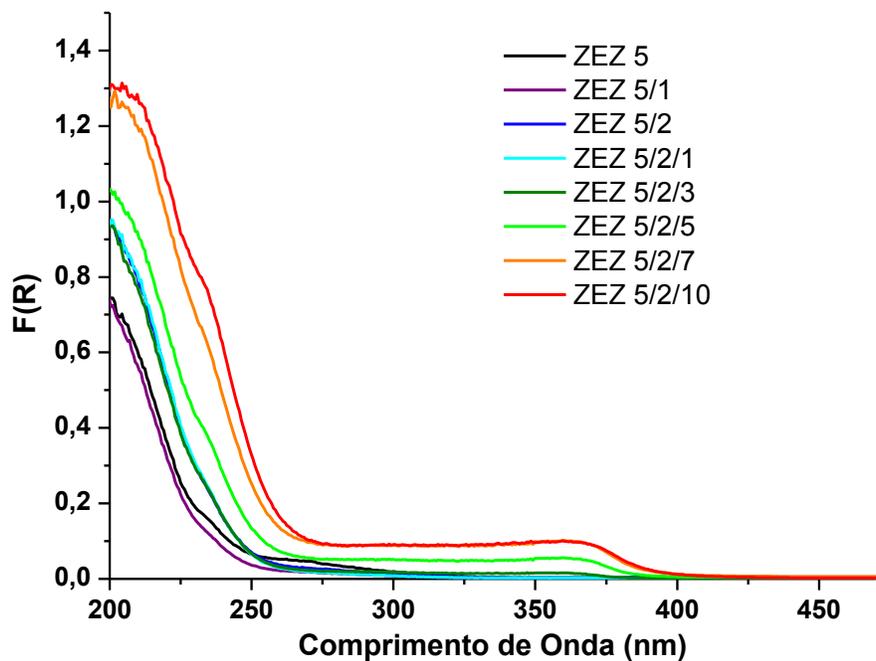
Para o caso da borda de absorção de baixa intensidade em 320 nm é observada uma similar, por exemplo, no trabalho de Zhang et al.⁴⁸, em que sintetizam nanopartículas de ZnO em MCM-41, e consideram a absorção do ZnO como sendo a banda de absorção de baixa intensidade em torno de 300 nm, com borda de absorção em 330 nm. Contudo, a banda aqui obtida foi atribuída à absorção da matriz com máximo por volta de 270 nm e borda chegando a 340 nm, como visto na Figura 16(a).

No mesmo trabalho de Yao et al.⁴² é mostrado ainda que após a realização de um recozimento, na temperatura de 350 °C por 4 h, o espectro de absorção de UV-Vis passa a apresentar um formato condizente com o esperado, com a absorção relativa à

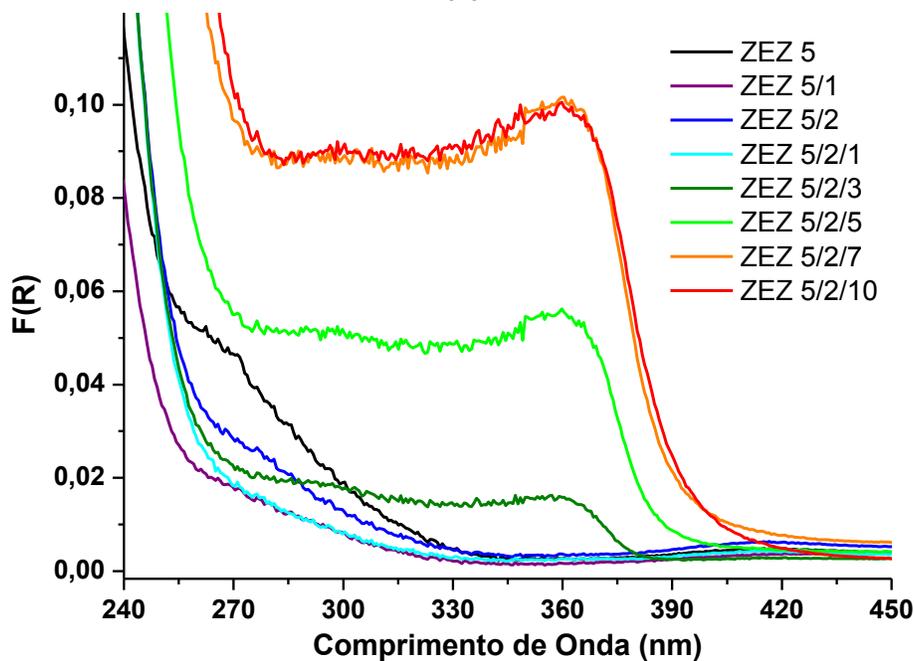
transição da banda proibida do ZnO na região de 365 nm, a mesma região do “bulk” e o quase total desaparecimento da banda anterior em 250 nm. Os autores associam esta mudança à quebra das ligações Si-O-Zn, a qual não foi elucidada por desconhecerem o mecanismo, mas as propriedades do ZnO, como sua banda proibida com borda de absorção em torno de 360 nm e sua luminescência verde característica passam a aparecer nas análises, esta última podendo ser fruto também do aumento do número de vacâncias de oxigênio na estrutura, tendo em vista que o material adquiriu uma coloração amarelada após tal tratamento. Com base nestes resultados, dois tipos de recozimento foram realizados para as amostras PVG/5ZnO e PVG/10ZnO C2: o primeiro a 350 °C por 4 h e um segundo a 500 °C por 2 h. Não se observou deslocamentos para os espectros destas amostras para nenhum dos dois tratamentos térmicos e por isso estes espectros não são apresentados.

O primeiro ensaio envolvendo nanopartículas caroço@casca, o ZEZ, apresentou um perfil distinto daqueles obtidos para os sistemas sem dopagem, e seus espectros são apresentados na Figura 22.

Para os espectros de 5 CID o perfil apresentado pelas curvas é bastante similar aos obtidos anteriormente, com uma absorção de alta intensidade com máximos inicialmente em valores abaixo de 200 nm, uma absorção menos intensa em torno de 240 nm muito pouco deslocada com o número de ciclos e por fim uma absorção pouco intensa com borda por volta de 320 nm e que não sofre deslocamento. Após ZEZ 5/2/1, no entanto, observa-se a formação de uma banda de absorção típica de transição de banda proibida com borda de absorção inicialmente em torno de 380-390 nm, deslocando-se gradualmente para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de ciclos.

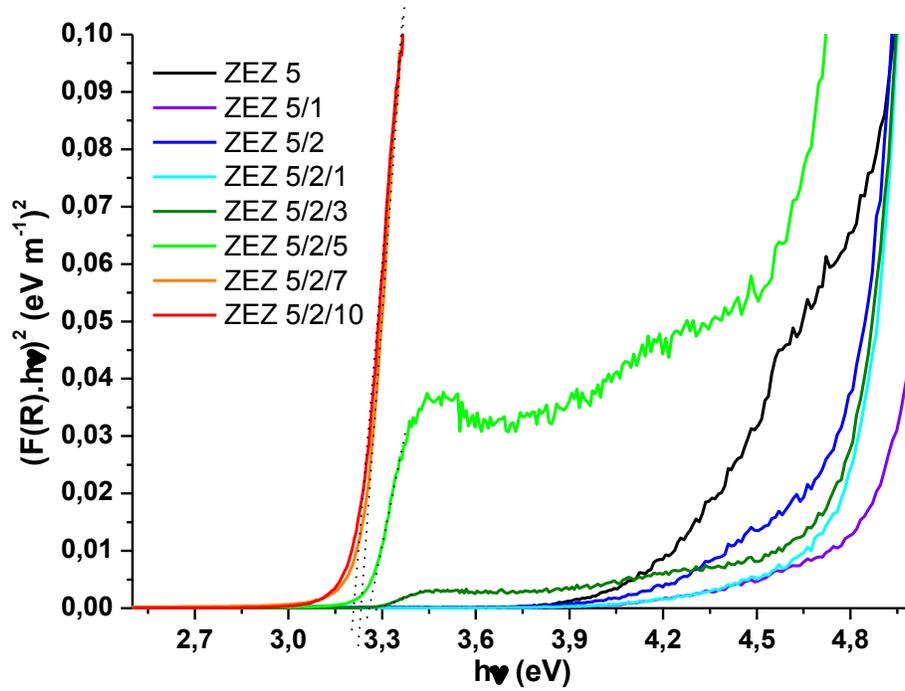


(a)

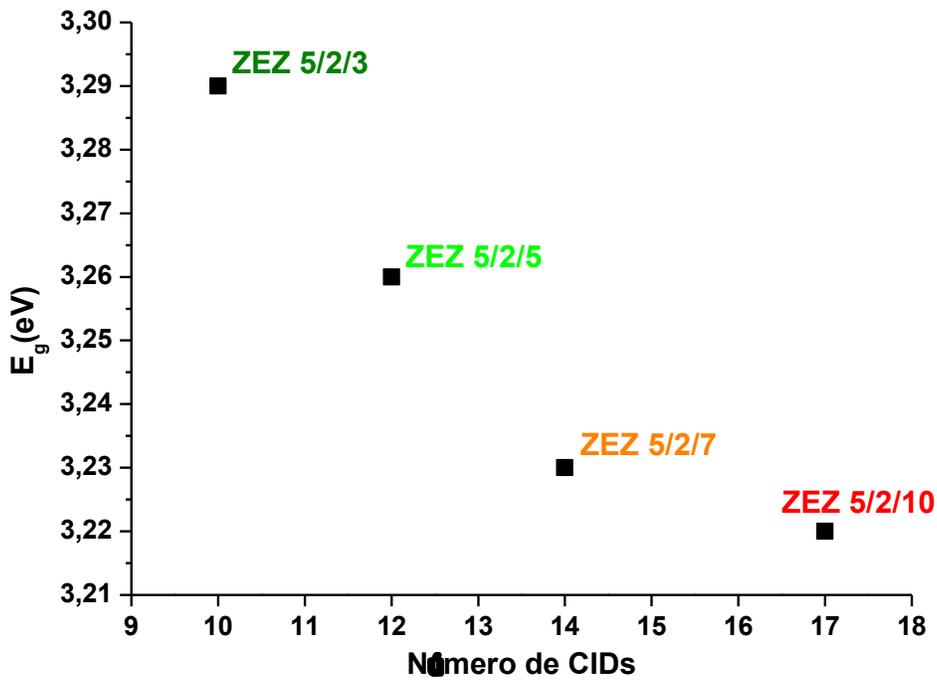


(b)

Figura 22: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZEZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.



(a)



(b)

Figura 22: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

Analisando-se então todos os resultados obtidos desde os ensaios iniciais até aqueles com a presença do európio supõe-se que o ZnO se encontra em três formas distintas: a primeira de sítios ZnO monodispersos, como sítios isolados ligados fortemente à superfície da sílica porosa, com banda de absorção característica em torno de 245-250 nm, tendo em vista que esta banda não sofre deslocamentos significativos para maiores comprimentos de onda, mas aumenta em intensidade com o aumento do número de CIDs. A hipótese de que estas absorções sejam características de oxigênios “non-bridging” na superfície da matriz de sílica é pouco provável, pois no espectro da matriz PVG pura não se observa bandas nesta região, e a mais próxima que poderia ser característica desta se encontra na região de 270 nm neste espectro, até mais próxima do que o esperado de 260 nm como descrito na literatura⁴². A segunda forma é a de nanopartículas dispersas pela matriz, as quais são visualizadas nas imagens de microscopia de transmissão, mas que não apresentam absorção característica de banda proibida nos espectros de absorção no UV-Vis. Por fim o ZnO se encontra na forma de nanopartículas que crescem sobre aglomerados ou sítios do dopante, de modo que há uma menor interação com a matriz, favorecendo assim o crescimento do óxido. Ocorre também a formação de uma banda com perfil característico de banda proibida em região de menor energia (370-390 nm), com intensidade crescente com o número de CIDs na segunda camada de ZnO a qual é deslocada gradualmente para regiões de menor energia com o aumento do número de CIDs, chegando até o valor para o óxido na forma estendida (390 nm), evidenciando o regime de confinamento quântico em que se encontram as nanopartículas. Outro efeito que a princípio pensou-se possível de ter ocorrido foi de fato a dopagem do ZnO com Eu^{3+} estabilizada pela formação de um defeito do tipo Zn^+ , o qual origina níveis eletrônicos com energia menor do que o limite superior da banda proibida (Figura 2), o que justificaria o deslocamento da borda de absorção para regiões de menor energia até próximo do estado estendido do óxido, considerando-se que o ZnO se encontra na forma de nanopartículas. Foi de modo a comprovar esta hipótese que foram realizados os dois ensaios na mesma forma ZEZ, porém substituindo-se a dopagem por Al^{3+} e Sr^{2+} . Estes sistemas foram nomeados ZAZ (PVG/5ZnO@2ZnO/ Al^{3+} @10ZnO) e ZSZ (PVG/5ZnO@2ZnO/ Sr^{2+} @10ZnO), e esperaria-se que no caso do Al^{3+} houvesse a

formação do defeito, enquanto que para Sr^{2+} não, notando-se uma variação nítida no perfil da absorção. Os resultados obtidos encontram-se respectivamente nas Figuras 23 e 24, bem como uma comparação dos espectros das amostras finais (5/2/10) de ZEZ, ZAZ e ZSZ na Figura 25. Os resultados observados foram os mesmos, como observado na Figura 25, indicando por fim que a dopagem com estes íons permitiu somente o crescimento do ZnO e, a princípio, a ver pelas análises de absorção na região do UV-Vis não há indícios da dopagem do ZnO com Eu^{3+} .

Sintetizou-se sistemas substituindo-se Eu^{3+} por Pr^{3+} e Yb^{3+} para estudo dos resultados de luminescência obtidos para o sistema ZEZ, para melhor visualização da região de transferência de carga a partir do ZnO (4.8). Estes sistemas, nomeados ZPZ (PVG/5ZnO@2ZnO/ Pr^{3+} @10ZnO) e ZYZ (PVG/5ZnO@2ZnO/ Yb^{3+} @10ZnO), apresentaram os mesmos efeitos observados para os sistemas caroço@casca anteriores, e os resultados obtidos estão organizados, respectivamente, nas Figuras 26 e 27. Analisando-se os sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ e ZYZ observou-se que independentemente da natureza do dopante inserido todos favorecem o crescimento do ZnO, indicando que a interação Zn-O-Si é bastante forte, mas a inserção de um composto diferente no meio proporciona ao ZnO um “suporte” para o crescimento na forma de nanopartículas (Figura 28).

Estudando-se o crescimento favorecido do ZnO na forma de nanopartículas quando na presença de um dopante, sintetizou-se os sistemas EuZ (1Eu@10ZnO) (Figura 29) e EZ (1ZnO:Eu³⁺@10ZnO) (Figura 30), através dos quais observou-se que somente com o dopante o crescimento do ZnO já é favorecido, mesmo sem sua presença prévia à dopagem, o que confirma a hipótese sobre a formação predominante de sítios monodispersos quando puro na matriz, e o favorecimento do crescimento sob forma de nanopartículas quando na presença de um dopante. Quanto ao momento em que a banda proibida surge, observou-se variações, e acredita-se que se deva à qualidade da formação dos núcleos iniciais de dopante, quanto melhor formados, mais fácil para o ZnO crescer, caso contrário são necessárias mais camadas de ZnO.

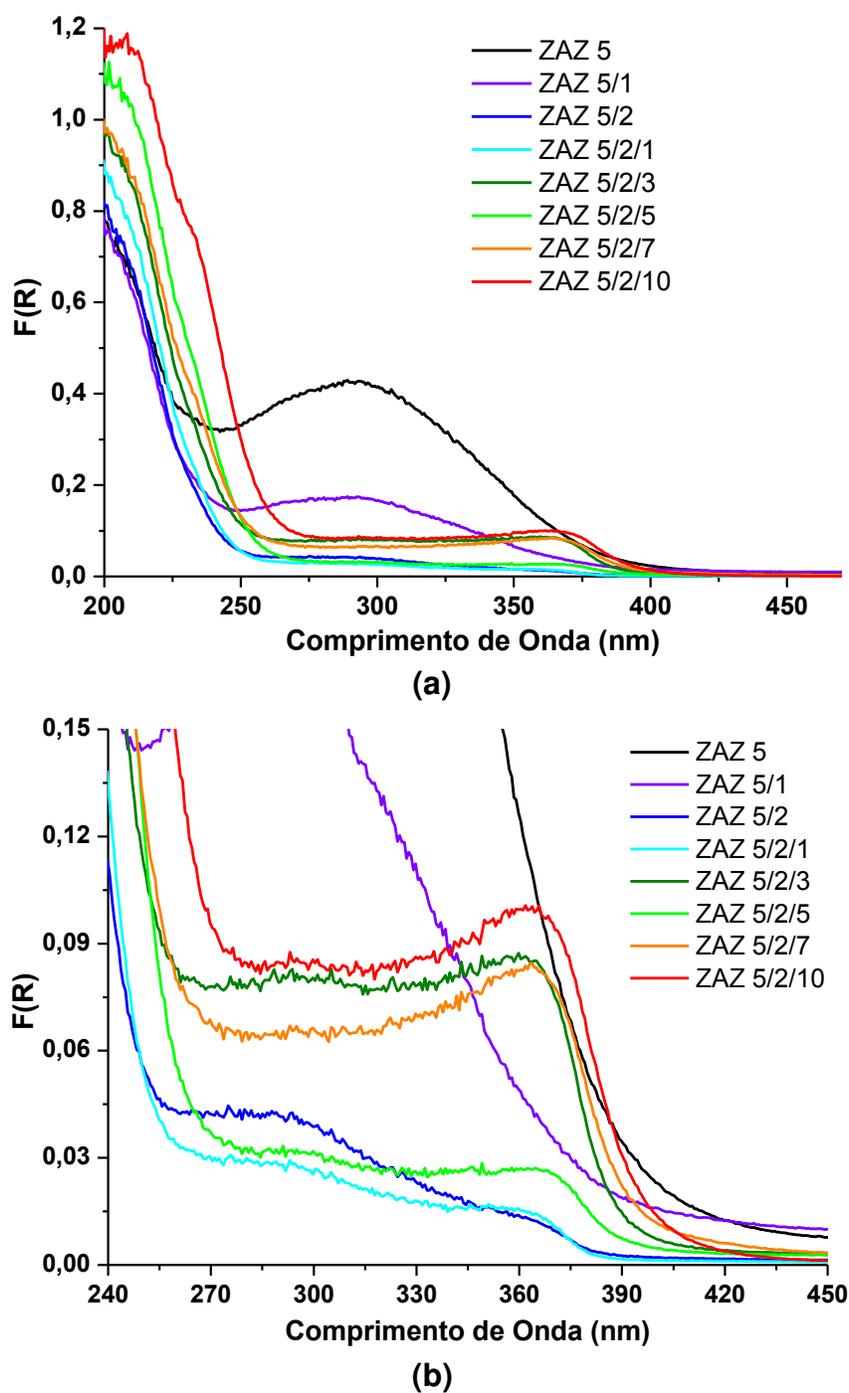


Figura 23: (PARTE A) **(a)** Espectros de absorção no UV-Vis obtidos através de refletância difusa convertida pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZAZ 5 a 5/2/10 e **(b)** Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.

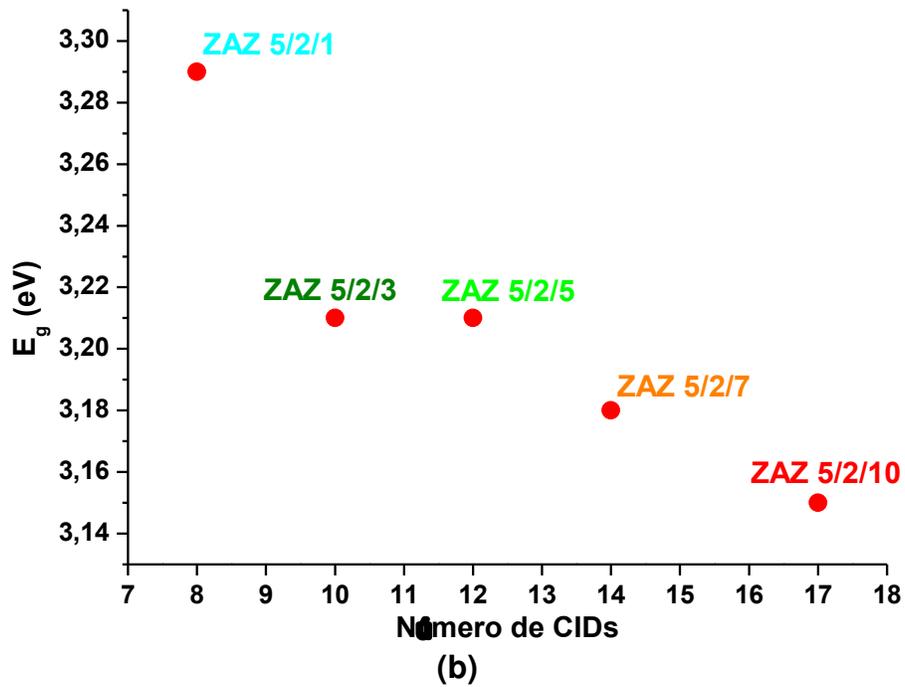
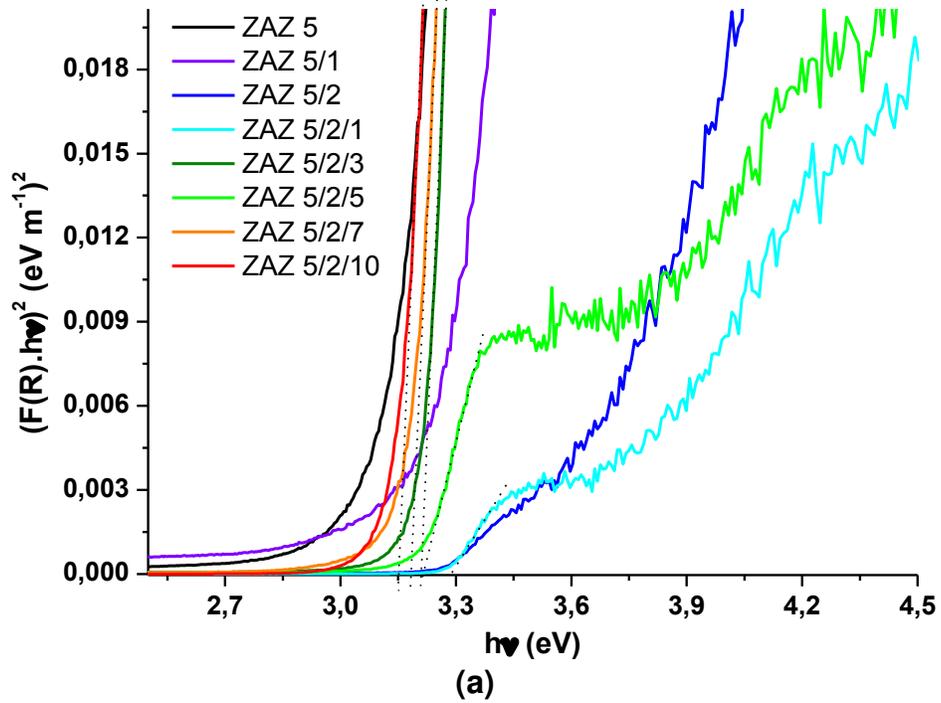


Figura 23: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ versus $h\nu$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

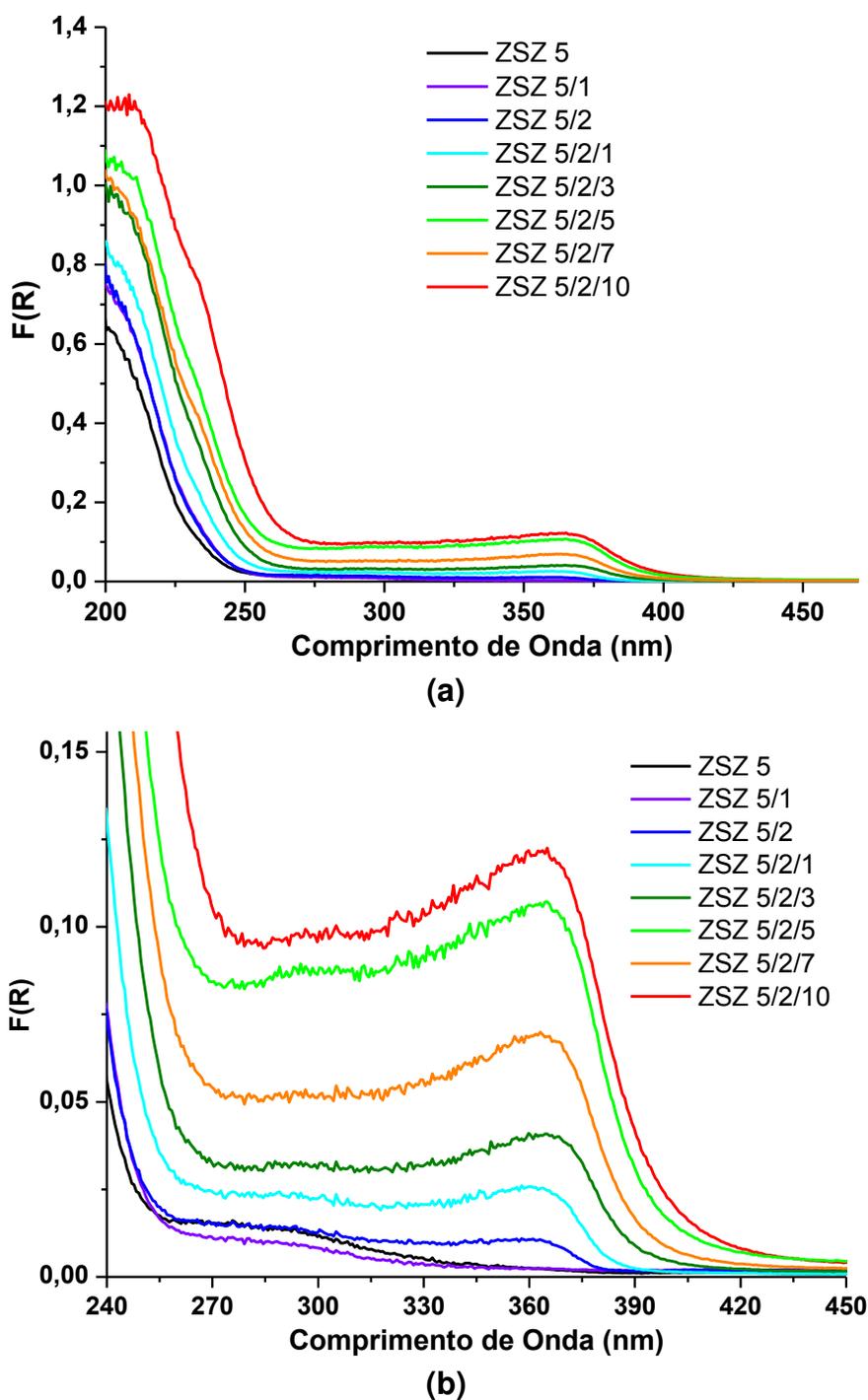


Figura 24: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZSZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.

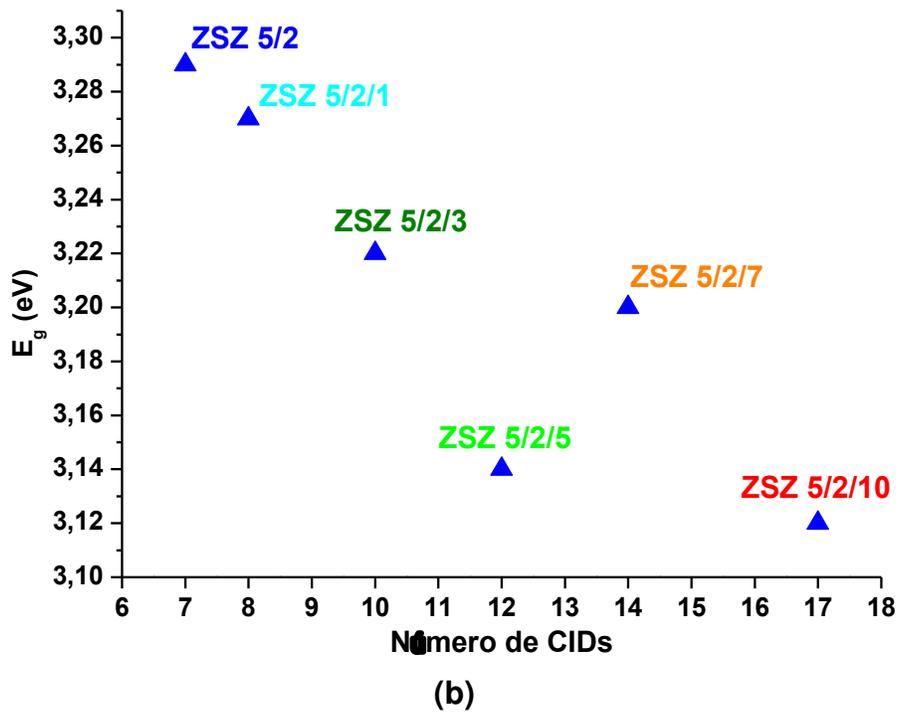
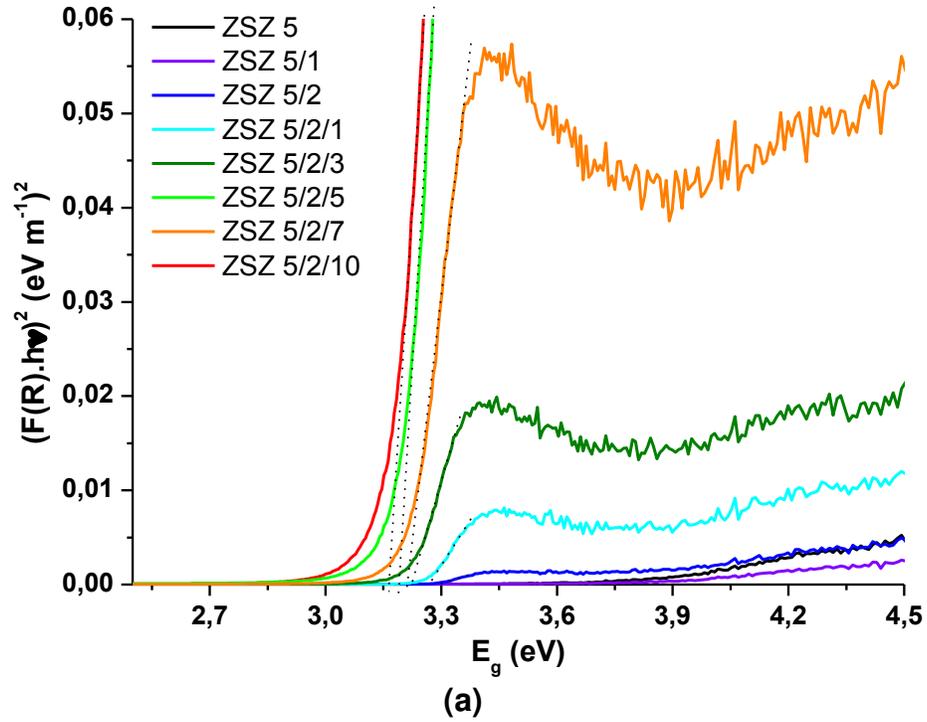


Figura 24: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

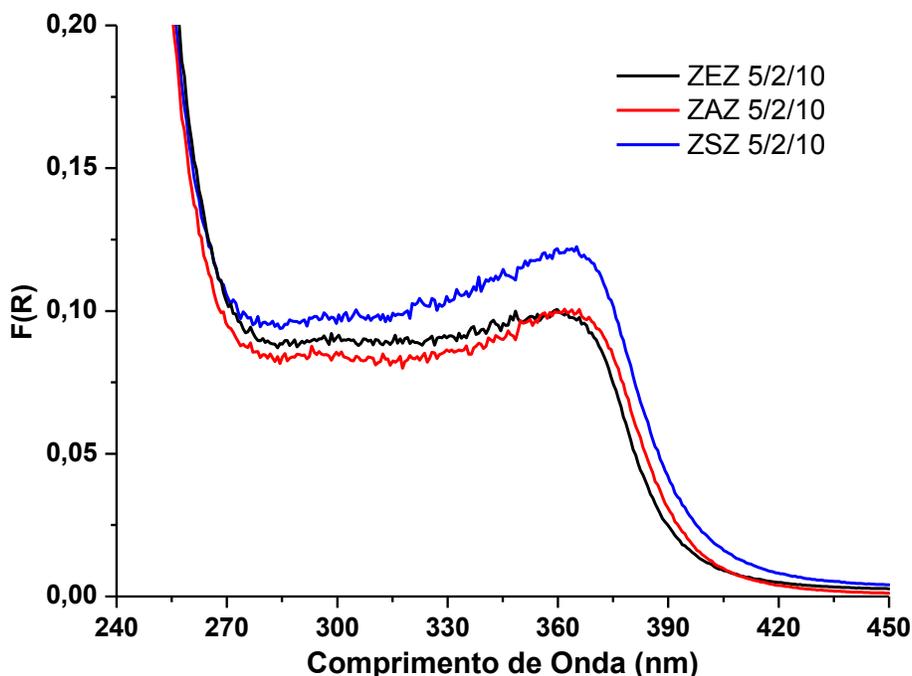


Figura 25: Comparação dos espectros obtidos para as amostras 5/2/10 dos sistemas ZEZ, ZAZ e ZSZ.

O sistema ZEZ A, de forma $5\text{ZnO}@3x[(2\text{ZnO}/\text{Eu}^{3+})@2\text{ZnO}]$, visou maximizar a quantidade de Eu^{3+} incorporada ao ZnO , no caso de sua possibilidade, e ao mesmo tempo contornar a possibilidade da gradual segregação do Eu_2O_3 no decorrer dos tratamentos térmicos dos CIDs. Uma possibilidade seria a formação de mais núcleos do dopante conforme sua adição, o que por sua vez significaria uma melhora no crescimento do ZnO . Os espectros apresentaram, no entanto, perfis similares aos demais, e encontram-se na Figura 31. As variações principais esperadas para este sistema se encontrariam nos espectros de luminescência, em **4.8**.

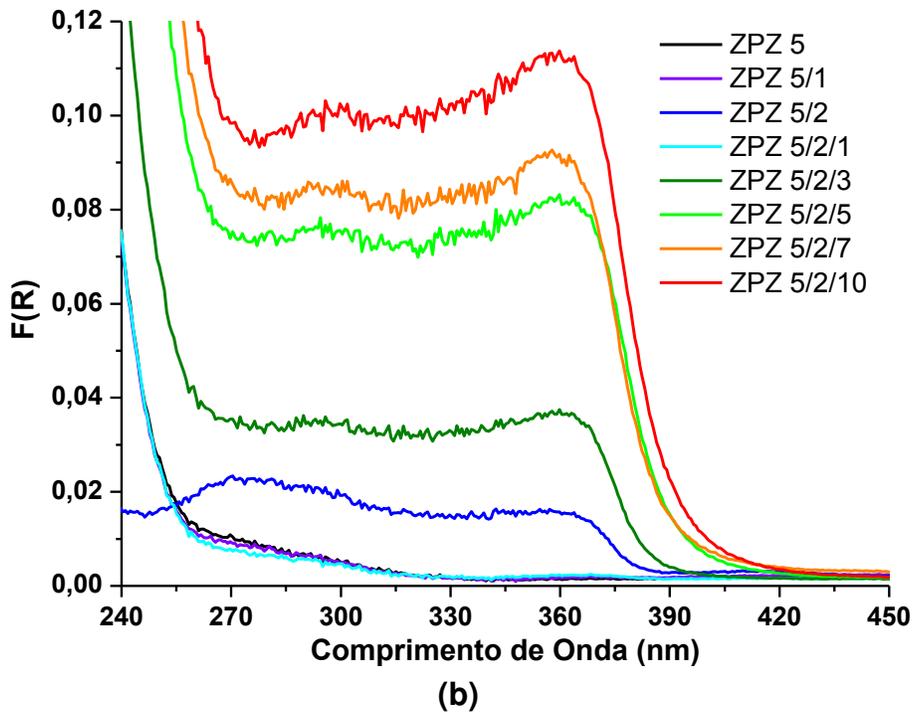
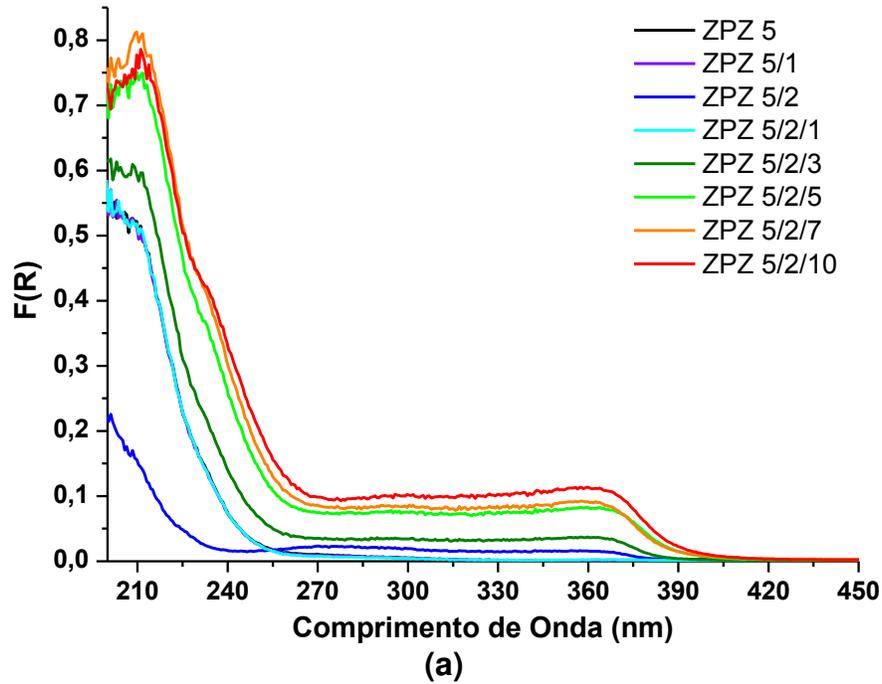


Figura 26: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZPZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.

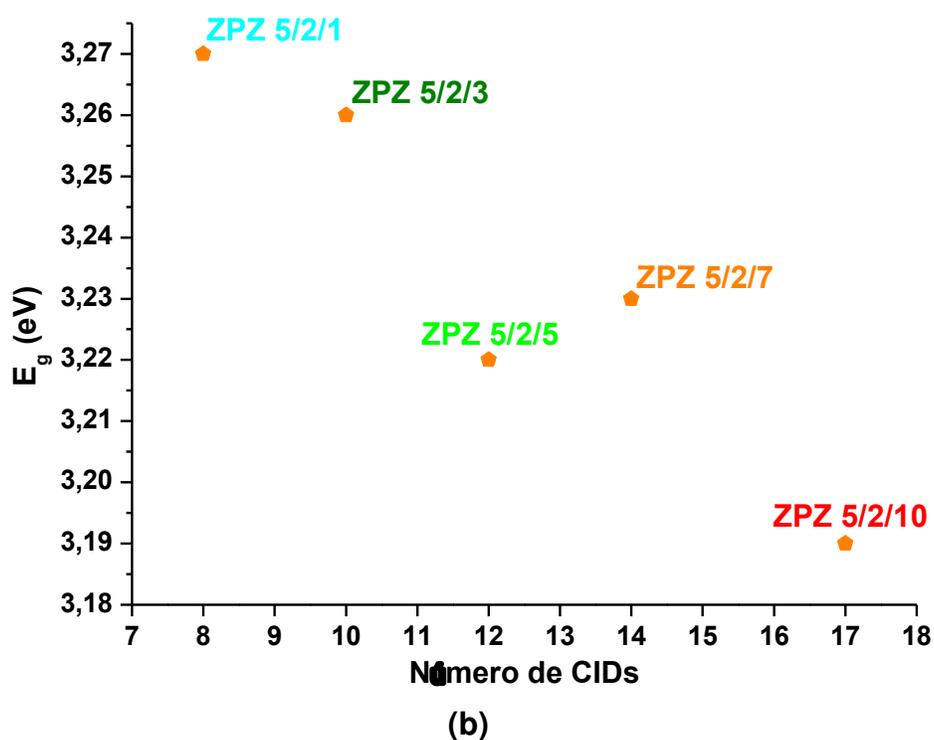
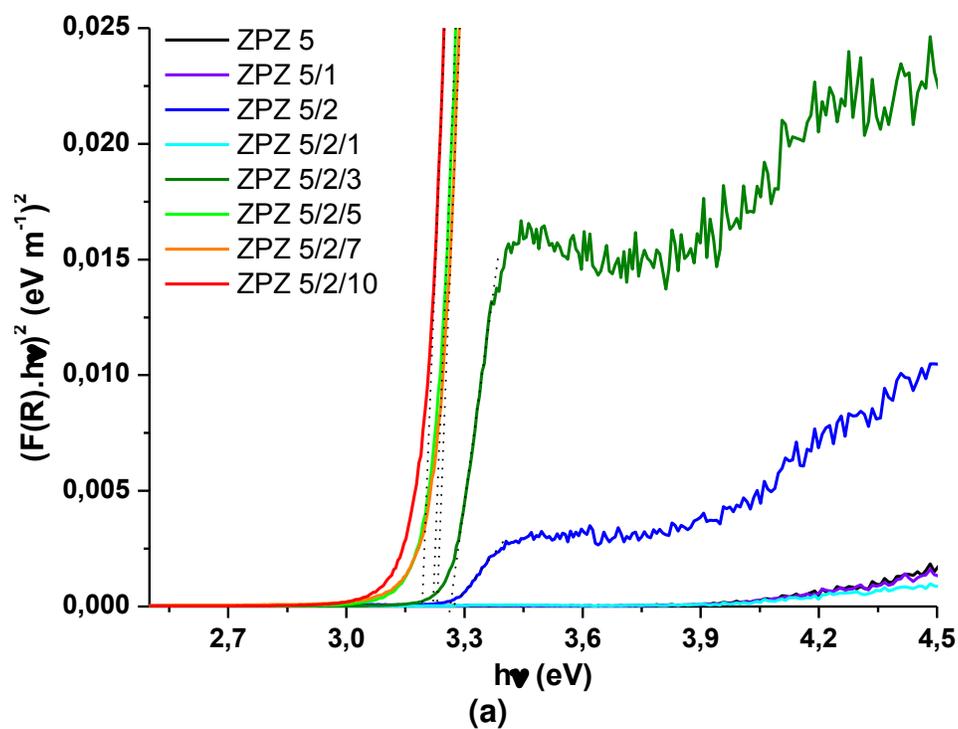


Figura 26: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ versus $h\nu$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

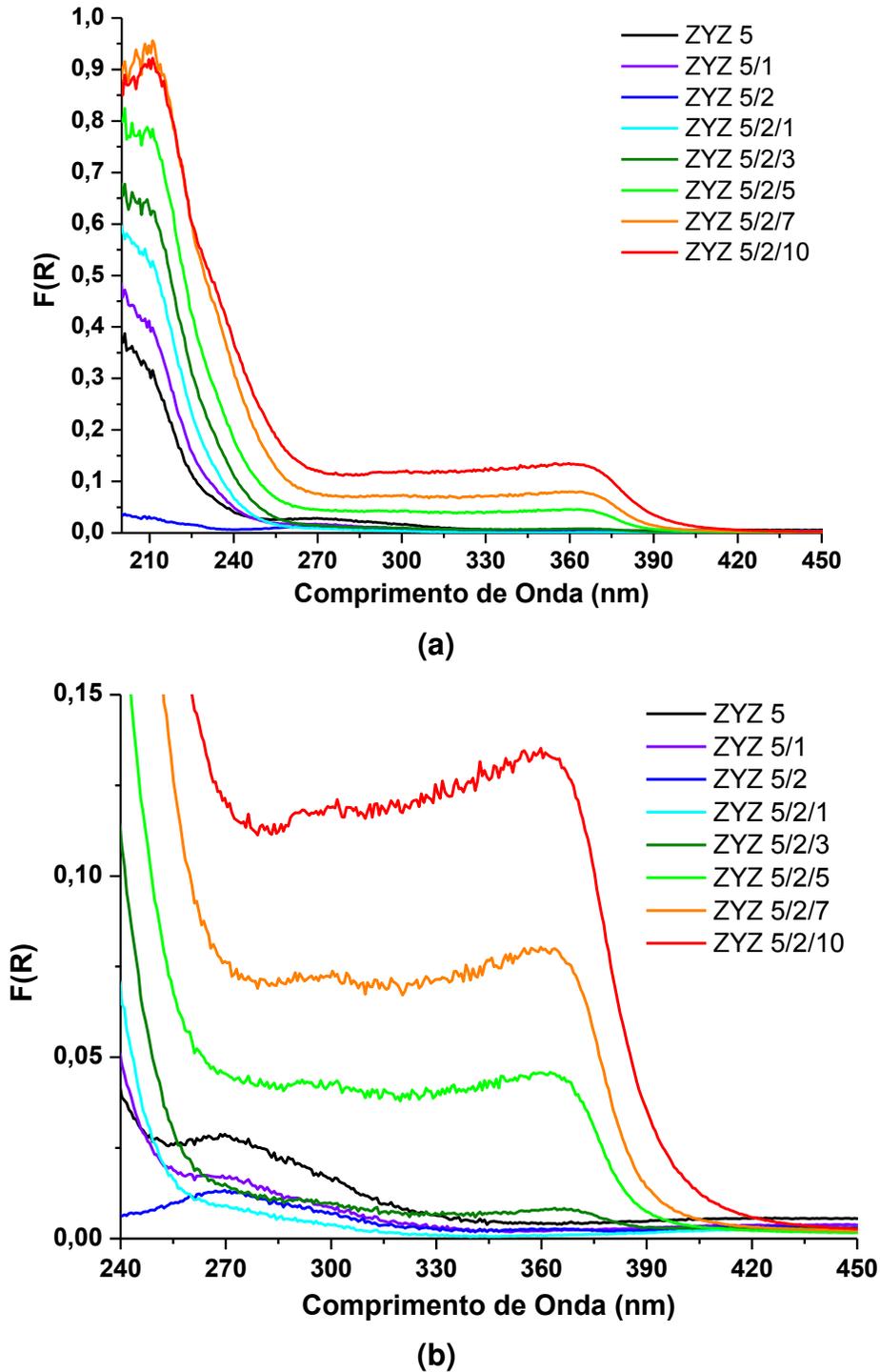
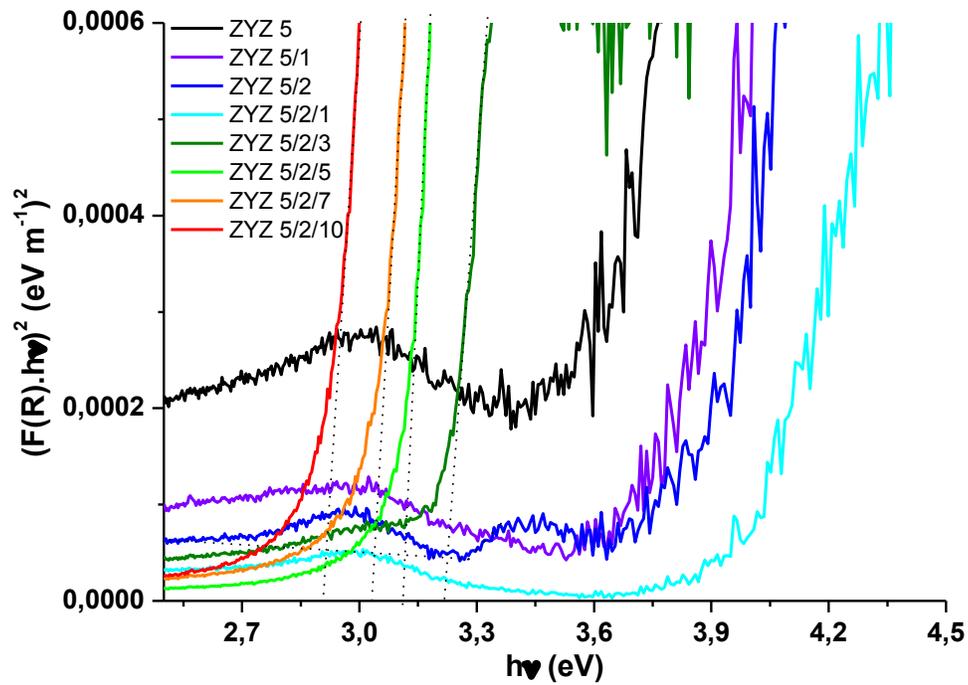
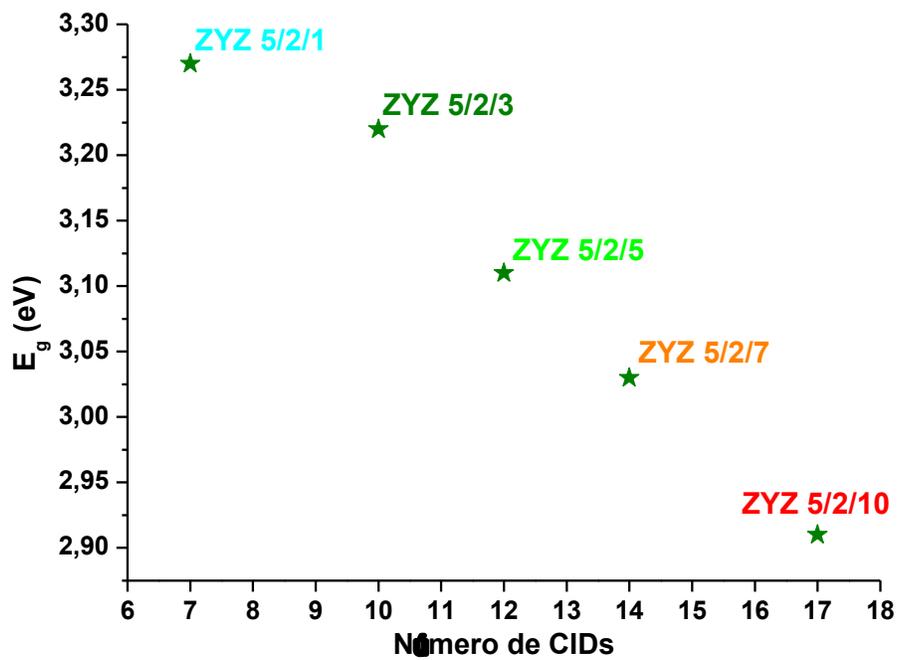


Figura 27: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZYZ 5 a 5/2/10 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.



(c)



(d)

Figura 27: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ e xhv e (d) E_g em função do número de CIDs.

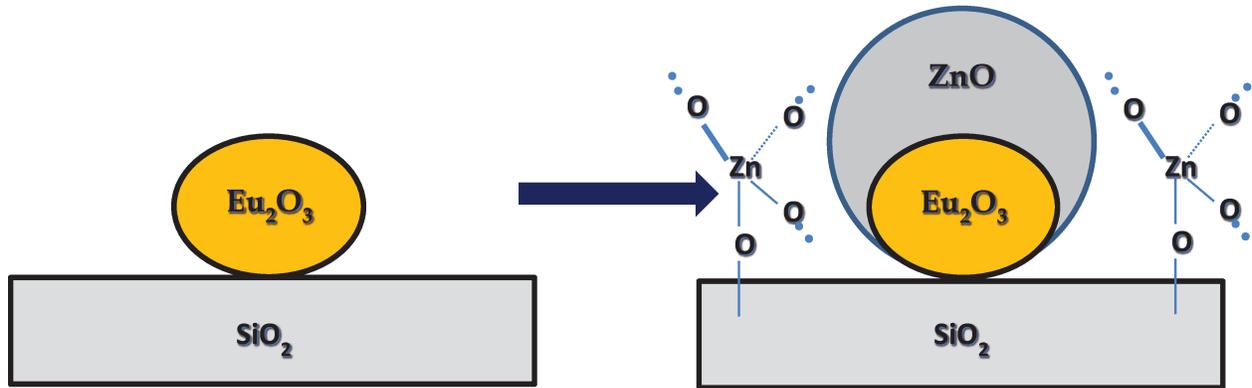


Figura 28: Proposição do crescimento do ZnO na forma de nanopartículas favorecido pela inserção de um dopante no meio. Sítios de ZnO monodispersos ligados à superfície da sílica continuam sendo formados, mesmo nessas condições.

Por fim, através do último sistema sintetizado, EZ 00, de estrutura $\text{PVG}/2(\text{ZnO}/\text{Eu}^{3+})@28\text{ZnO}$ buscou-se não só o máximo de impregnação para o precursor 2-etilhexanoato de zinco(II), mas principalmente o crescimento lento da banda proibida do ZnO, e também que seu valor chegasse ao valor obtido para o “bulk”. Os perfis dos espectros mostraram-se similares aos obtidos para os sistemas anteriores (Figura 32), porém com deslocamento mais lento da banda proibida do ZnO para menor energia, e agora com a aparente estabilização da transferência de carga na região de 215-220 nm. A ver pelas energias obtidas para a banda proibida, o ZnO não cresceu até a condição “bulk”, o que significa duas coisas: a primeira de que o crescimento de fato se dá predominantemente na forma de sítios ZnO monodispersos, condizendo com os resultados anteriores, e a segunda que os poros do PVG efetivamente limitaram seu crescimento. O espectro para 2/28 não é apresentado devido à grande quantidade de resíduo de carbono da decomposição incompleta, cuja absorção encobriu o espectro.

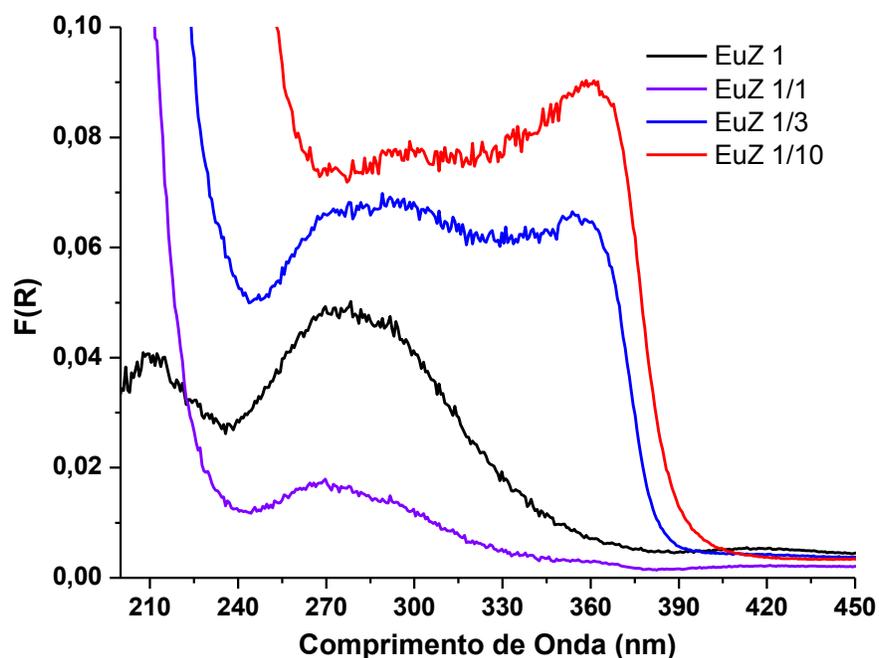


Figura 29: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa (DRS) convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EuZ 1, 1/1, 1/3 e 1/10.

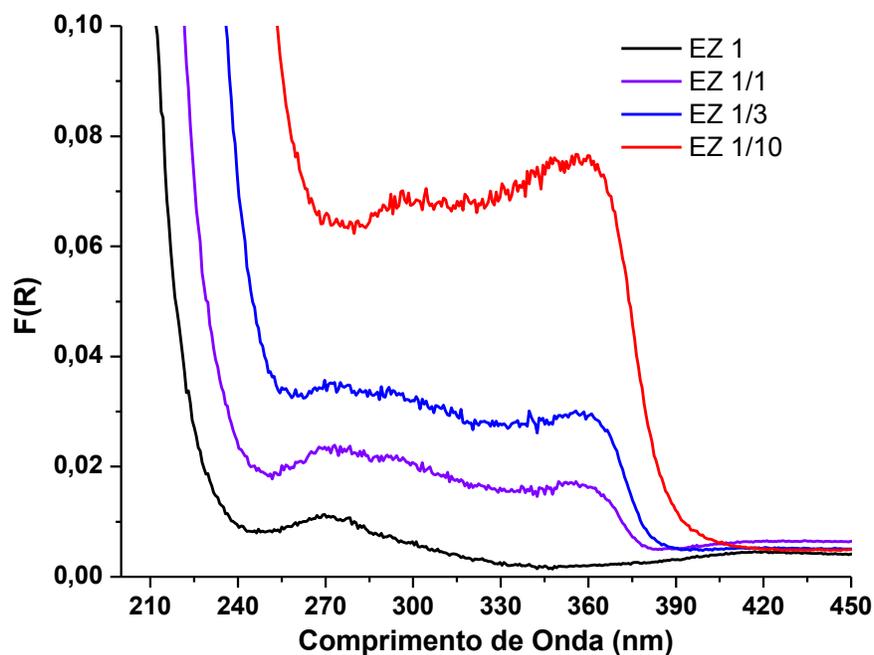


Figura 30: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa (DRS) convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EZ 1, 1/1, 1/3 e 1/10.

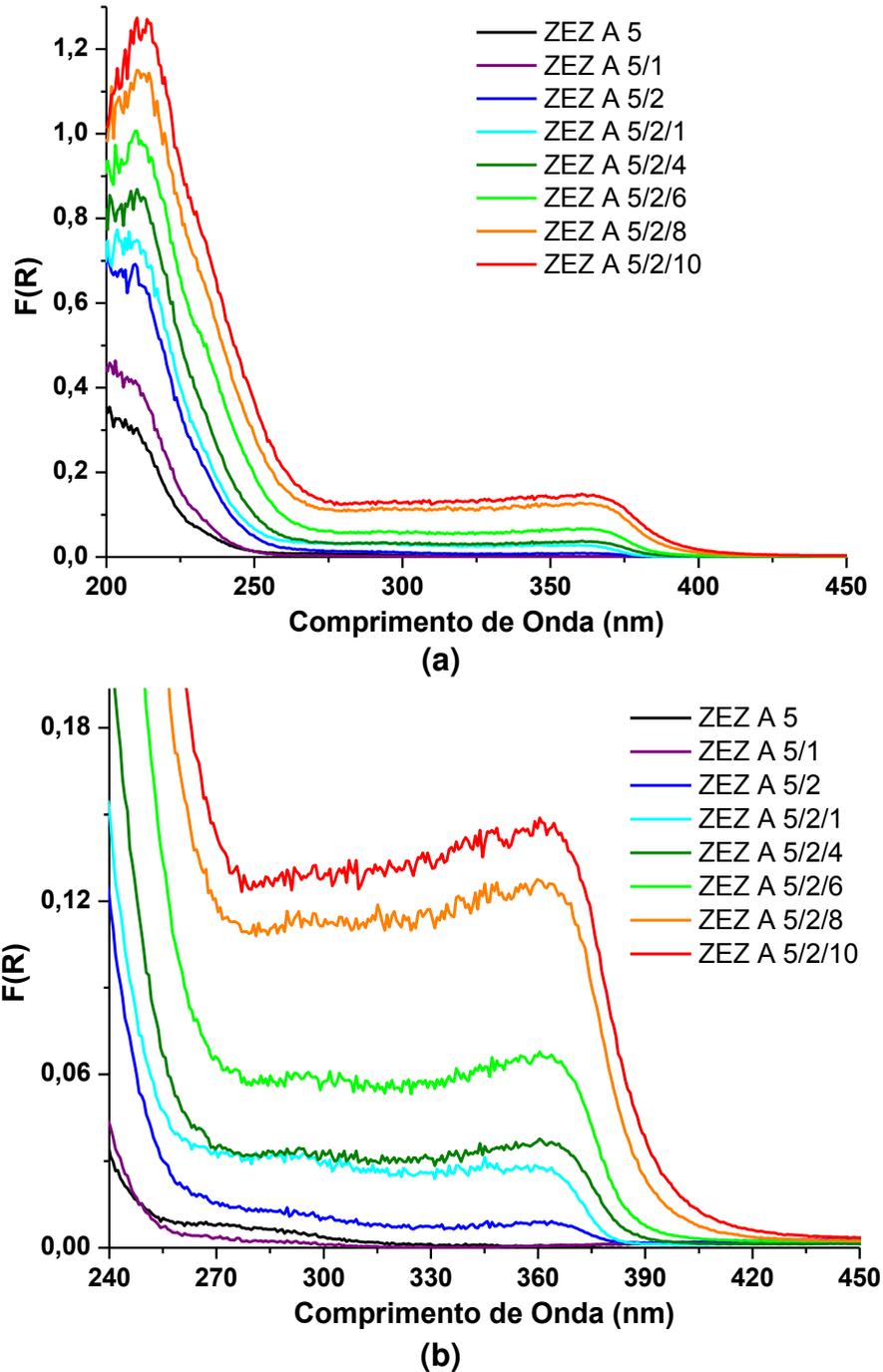
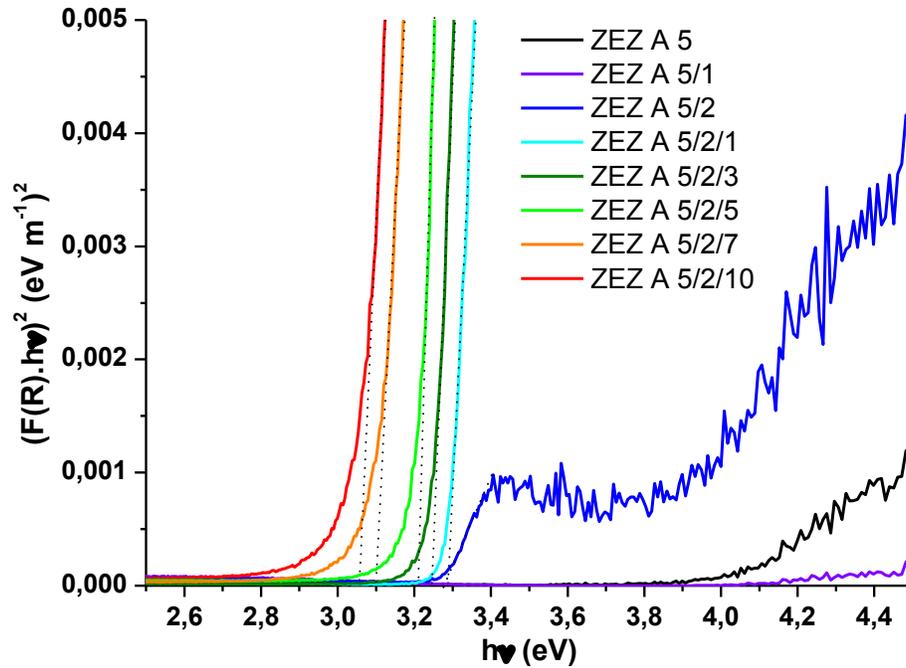
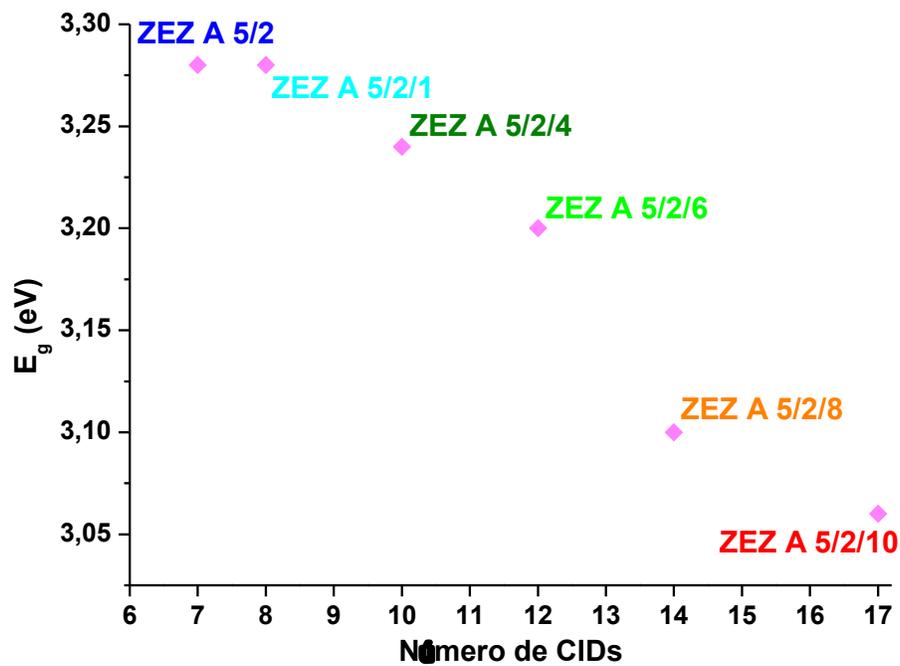


Figura 31: (PARTE A) **(a)** Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para ZEZ A 5 a 5/2/10 e **(b)** Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.



(a)



(b)

Figura 31: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ versus $h\nu$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

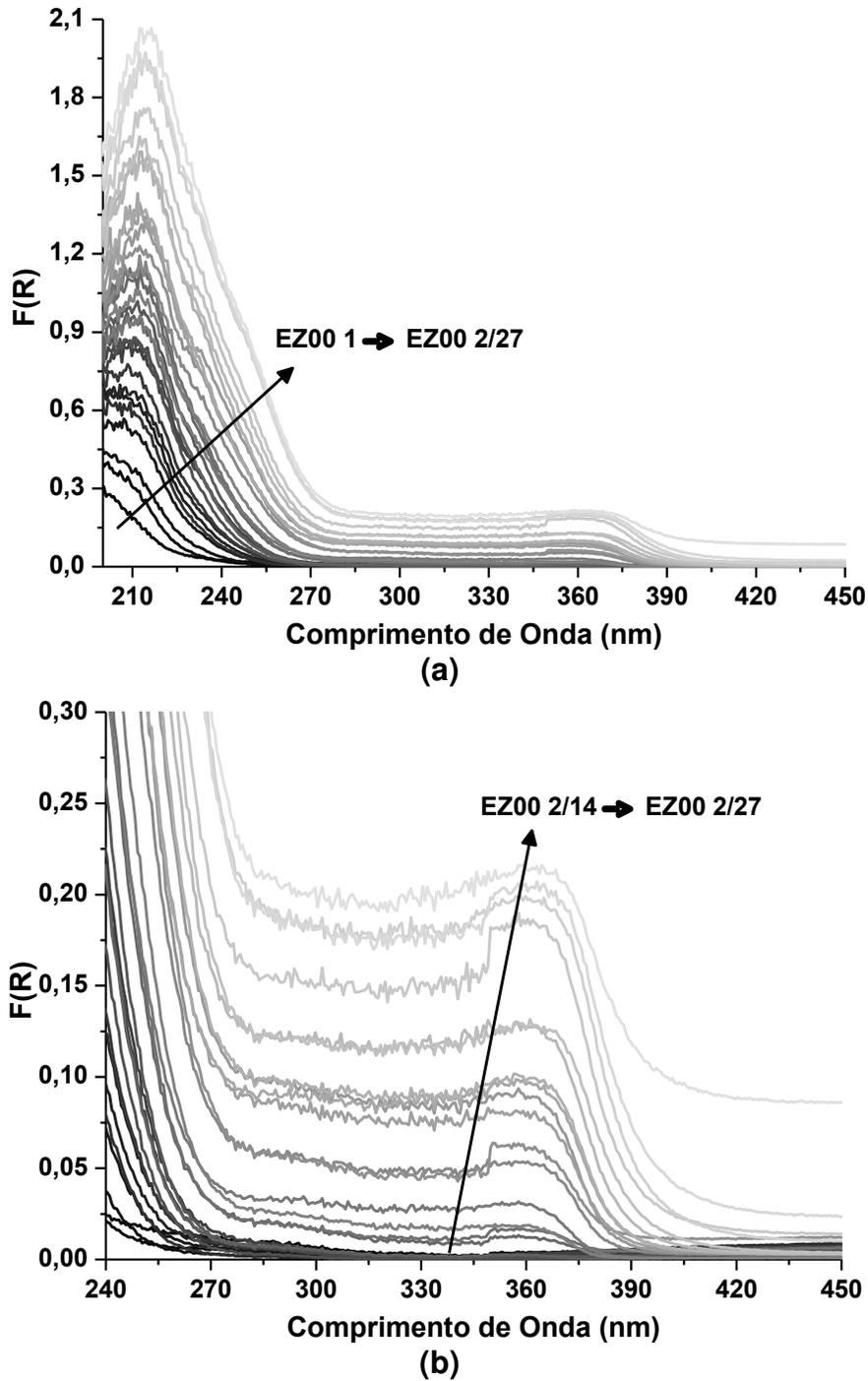


Figura 32: (PARTE A) (a) Espectros de absorção no UV-Vis obtidos no modo de refletância difusa convertido pela função Kubelka-Munk ($F(R) = (1-R)^2/2R$) para EZ 00 1 a 2/27 e (b) Ampliação da região da banda proibida que surge após o crescimento da segunda camada de ZnO.

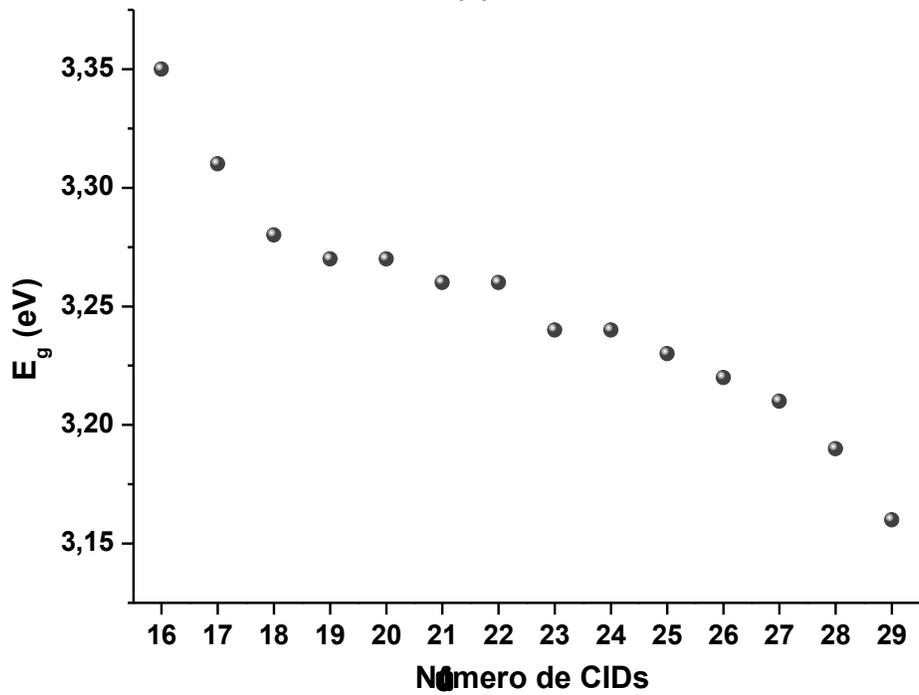
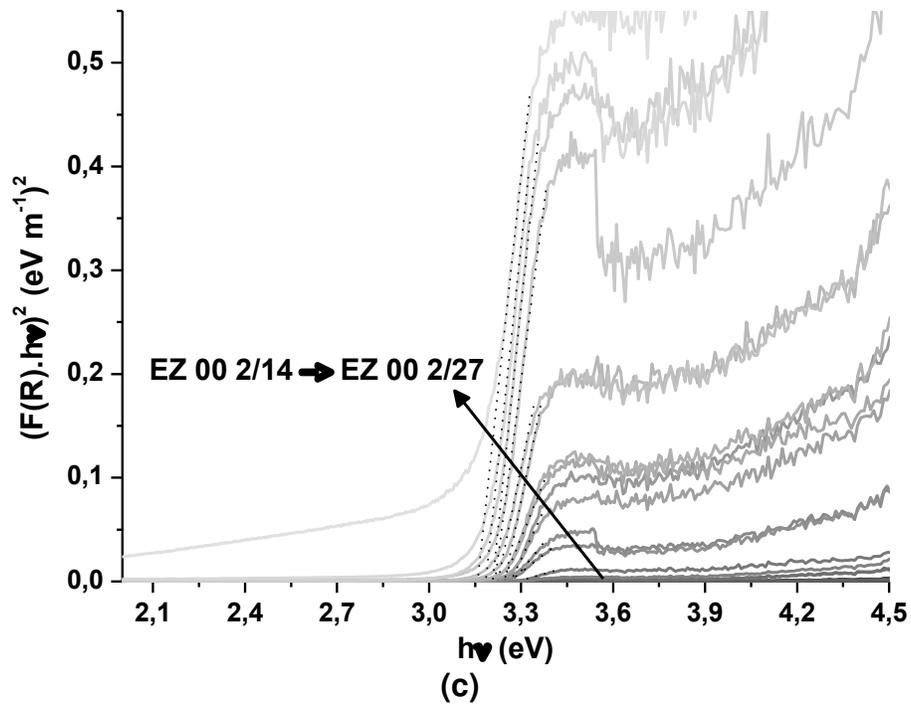


Figura 32: (PARTE B) (c) Obtenção da banda proibida através do gráfico de $(F(R).hv)^2$ e (d) E_g em função do número de CIDs.

Realizou-se uma comparação inicial dos sistemas ZDZ quando ao comportamento da banda proibida do ZnO na Figura 33. O comportamento geral é de diminuição da energia com o número de CIDs, ocorrendo variações quanto ao momento em que surge a banda. Pensando-se num deslocamento da curva preta (ZEZ) para o mesmo momento do início das curvas vermelha (ZAZ) ou laranja (ZPZ), aparentemente o comportamento geral é similar, enquanto ZYZ e ZEZ A apresentaram uma diminuição mais acentuada da energia da banda proibida.

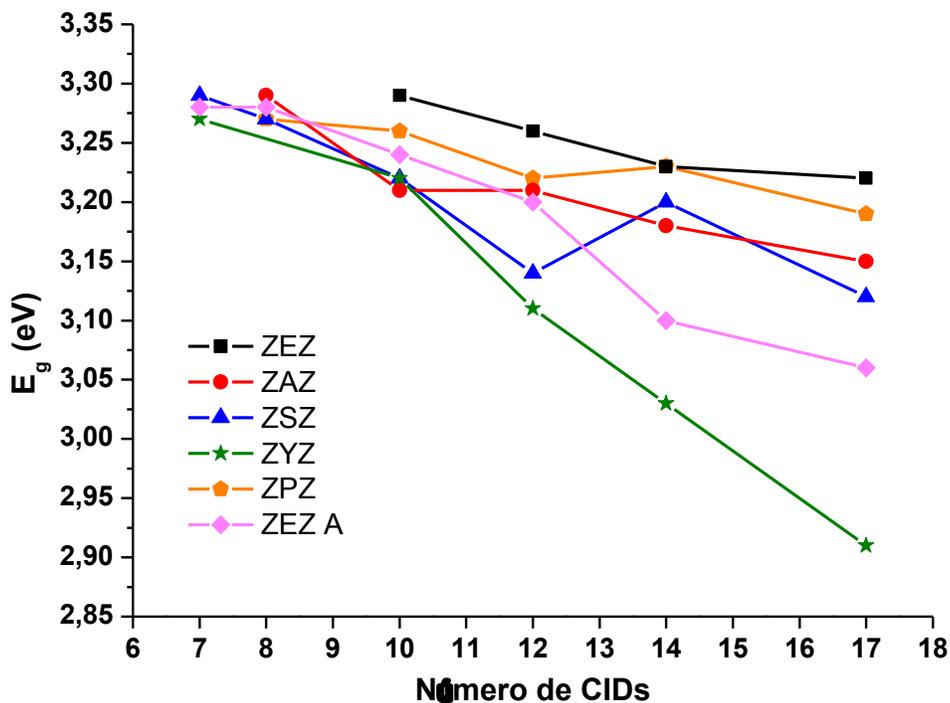


Figura 33: Comparação dos sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZPZ, ZYZ e ZEZ A com relação à variação da largura da banda proibida do ZnO.

O estudo final acerca dos resultados de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, como descrito na introdução, consistiu na utilização da equação construída por Schoenhalz et al.⁴⁰, $E_g = 3,41 + 3,87 d^{-1,83}$, a qual relaciona a energia da banda proibida do ZnO com o tamanho das nanopartículas. No entanto, a energia do ZnO “bulk” dada por esta equação (3,41 eV) é pertinente a um nanocristal perfeito, o que não acontece na prática. Desta forma, adaptou-se a fórmula substituindo-se este valor

pelos valores obtidos para o ZnO “bulk” do trabalho, construindo-se três diferentes curvas: duas com os valores obtidos para o ZnO nos dois casos (precursor puro e em solução) e a média entre eles. Utilizando-se por fim os valores de energia da banda proibida obtidos para os sistemas ZEZ, ZAZ, ZSZ, ZYZ, ZPZ, ZEZ A e EZ 00 aplicados à fórmula obteve-se as posições dos pontos com relação ao tamanho das nanopartículas para cada valor de energia do “bulk” utilizado (Figura 34).

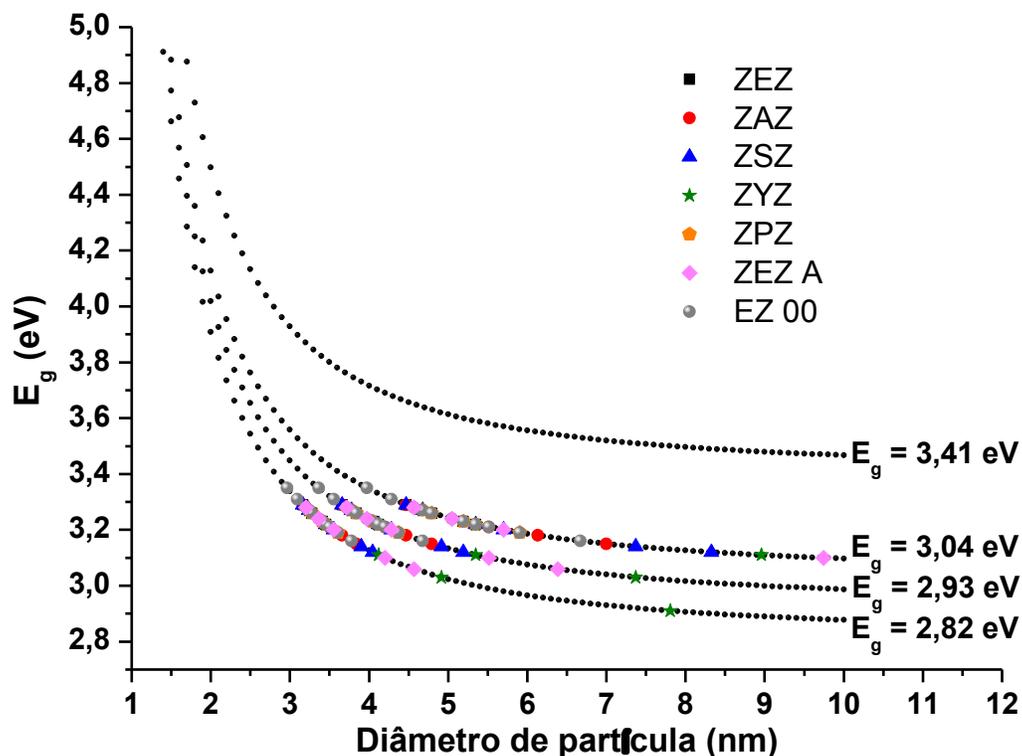


Figura 34: Gráficos obtidos para a equação por Schoenhalz et al.⁴⁰ ($E_g = 3,41 + 3,87 d^{-1,83}$), utilizando-se o valor da banda proibida original (3,41 eV), os valores obtidos para ZnO “bulk” no trabalho (2,82 eV e 3,04 eV) e a média entre eles (2,93 eV).

Para o valor $E_g = 3,41 \text{ eV}$ não foi possível obter qualquer resultado, visto que nem mesmo os maiores valores obtidos para os sistemas se aproximaram dessa curva. Já no caso dos outros três valores, condizentes com as energias obtidas para o ZnO “bulk” nas condições do trabalho, observou-se comportamentos interessantes. Para $E_g = 3,04 \text{ eV}$ a distribuição se deu ao longo da região de 4,0 até 10,0 nm. Para $E_g = 2,93 \text{ eV}$, a distribuição se dá principalmente na região de 3,2 até 5,5 nm, com os menores

valores de ZYZ e ZEZ A na região de 6,4 a 7,4 nm. Por fim, para $E_g = 2,82$ eV os pontos estão concentrados na região de 2,8 a 5,0 nm. Comparando-se os resultados com os valores de média de tamanho das nanopartículas obtidos através de HR-TEM, de 4,5 nm, chegou-se a conclusão que a melhor aproximação foi aquela que utilizou a média dos valores de “bulk”, 2,93 eV, em que os valores máximos encontram-se dentro da faixa de 4,0 a 5,0 nm. É importante ressaltar que esta equação, inicialmente obtida e projetada a partir de nanocristais teóricos perfeitos, através de uma modificação simples da energia da banda proibida possibilitou o tratamento de nanopartículas reais, a ver pela boa compatibilidade entre os resultados obtidos através da equação, e aqueles obtidos por HR-TEM.

4.7 Ressonância Magnética Nuclear através do Ângulo Mágico de Spin do núcleo ^{29}Si (MAS-NMR ^{29}Si)

O artigo de Tkachenko et al.⁴⁶ propôs a formação de silicato de zinco nas condições do experimento, mesmo que somente na superfície da matriz de sílica. Para averiguar esta possibilidade realizou-se medidas de ^{29}Si MAS-NMR para PVG puro e PVG/10ZnO C1. Os espectros obtidos se encontram na Figura 35, e apresentaram um único pico em $\delta_{\text{Si}} = -108$ ppm atribuído à Si em configuração Q^4 ⁴⁹, característico de compartilhamento de todos os vértices de um tetraedro de sílcio (SiO_4) diretamente com outras unidades SiO_4 , indicando que não houve formação de silicato de zinco.

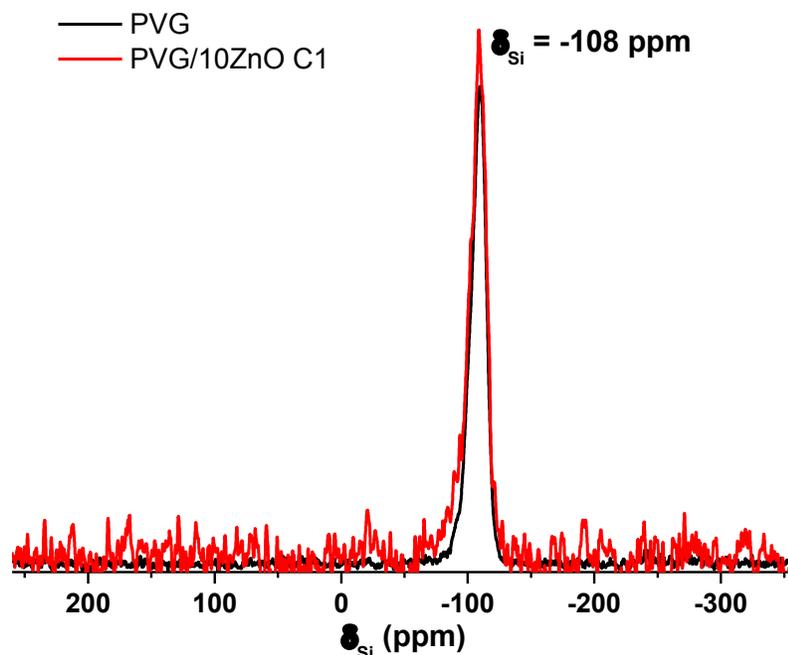


Figura 35: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR obtidos para PVG puro (curva preta) e PVG/10ZnO C1 (curva vermelha).

4.8 Espectroscopia de Luminescência

As medidas iniciais de fotoluminescência foram realizadas para a matriz PVG pura, ZnO “bulk”, PVG/10Eu, PVG/10ZnO C1 e para as amostras do sistema ZEZ. A partir das principais bandas observadas nos espectros no UV-Vis foram escolhidos os seguintes valores para obtenção dos espectros de emissão para todas as amostras: 245 nm que corresponderia ao máximo da banda de absorção referente ao ZnO na forma monodispersa, 285 nm e 320 nm correspondentes, respectivamente, ao máximo e à borda da absorção aqui atribuída à matriz, mas que poderia ser pertinente ao óxido na forma de nanopartículas⁴⁸, e 350 nm, próximo ao máximo da banda de absorção com perfil de banda proibida do ZnO que se forma após o crescimento da segunda casca, mas, ao mesmo tempo se mantendo longe das regiões de excitação do Eu^{3+} . Os espectros principais são apresentados nas Figuras 36 e 37 (a) $\lambda_{\text{exc}} = 245$ nm e (b) $\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm, Os espectros obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm e $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm não foram representativos, e não são apresentados.

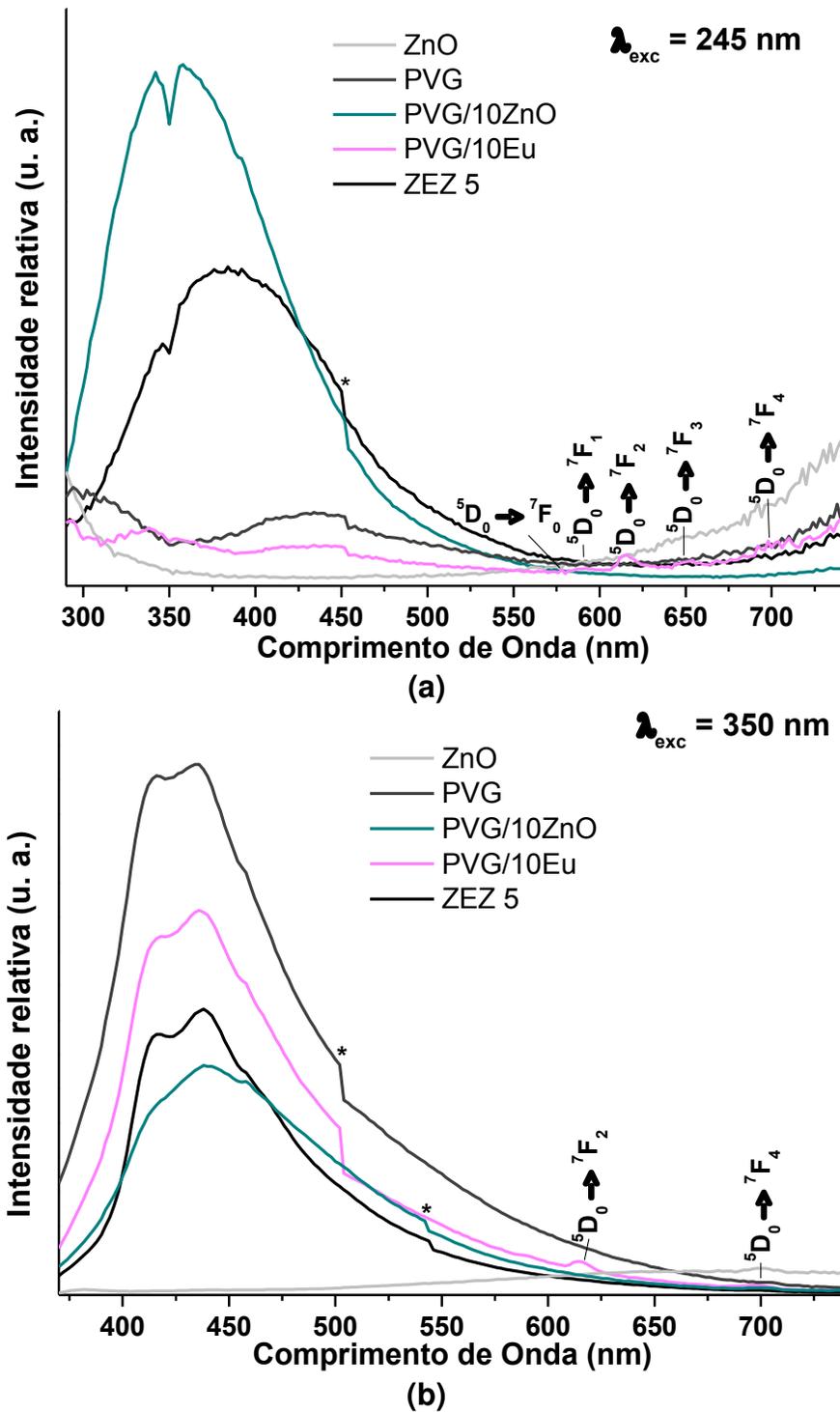
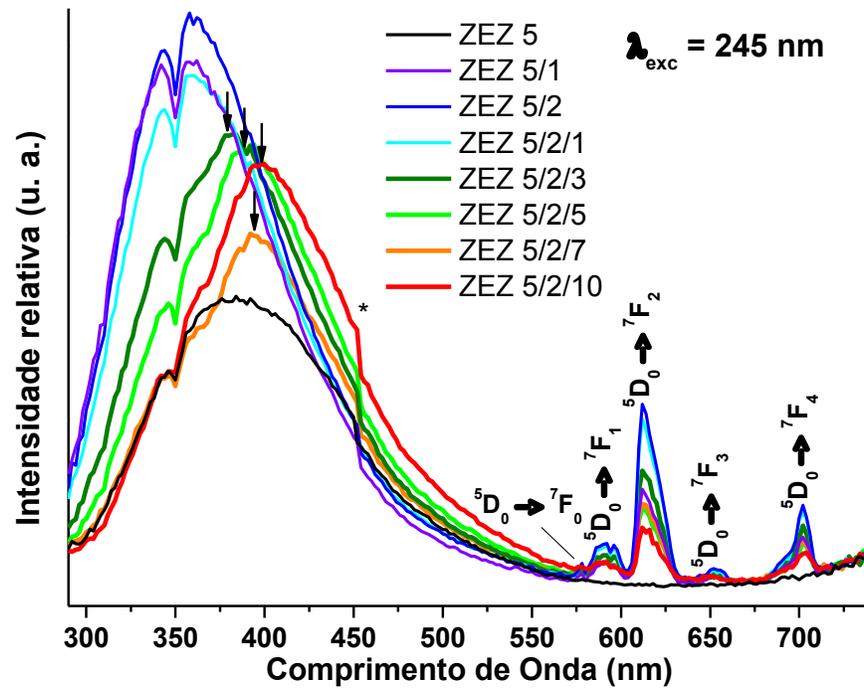
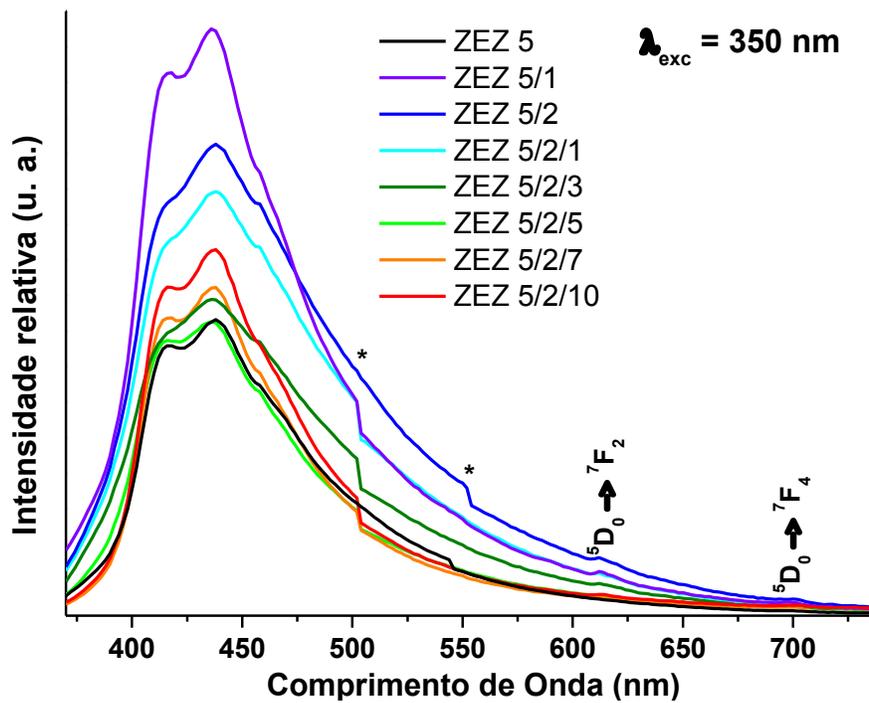


Figura 36: Espectros de emissão das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 com excitação em (a) 245 nm e (b) 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente).



(a)



(b)

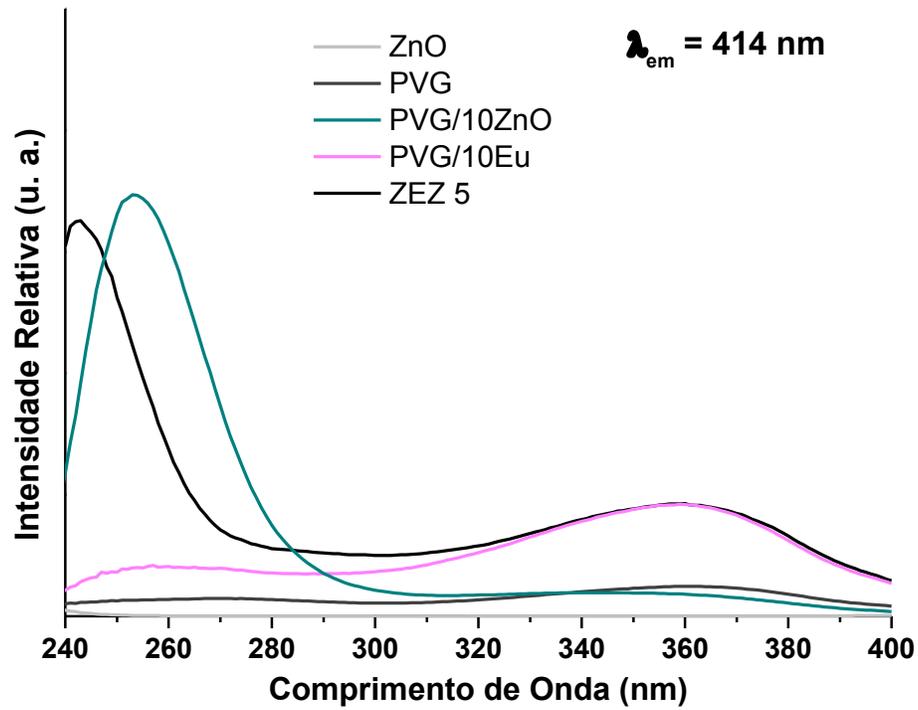
Figura 37: Espectros de emissão das amostras do ensaio ZEZ com excitação em (a) 245 nm e (b) 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente).

Para os comprimentos de onda das bandas de maior intensidade presentes nos espectros de emissão, 414 e 435 nm que se suspeitava serem características da matriz PVG, e 613 nm característica da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} obteve-se os espectros de excitação para todas as amostras, e os resultados estão nas Figuras 38 e 39 (a) $\lambda_{\text{em}} = 414$ nm e (b) $\lambda_{\text{em}} = 435$ nm, e Figuras 40 e 41 (a) $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm e (b) $\lambda_{\text{em}} = 613$ nm focado na região da banda proibida do ZnO.

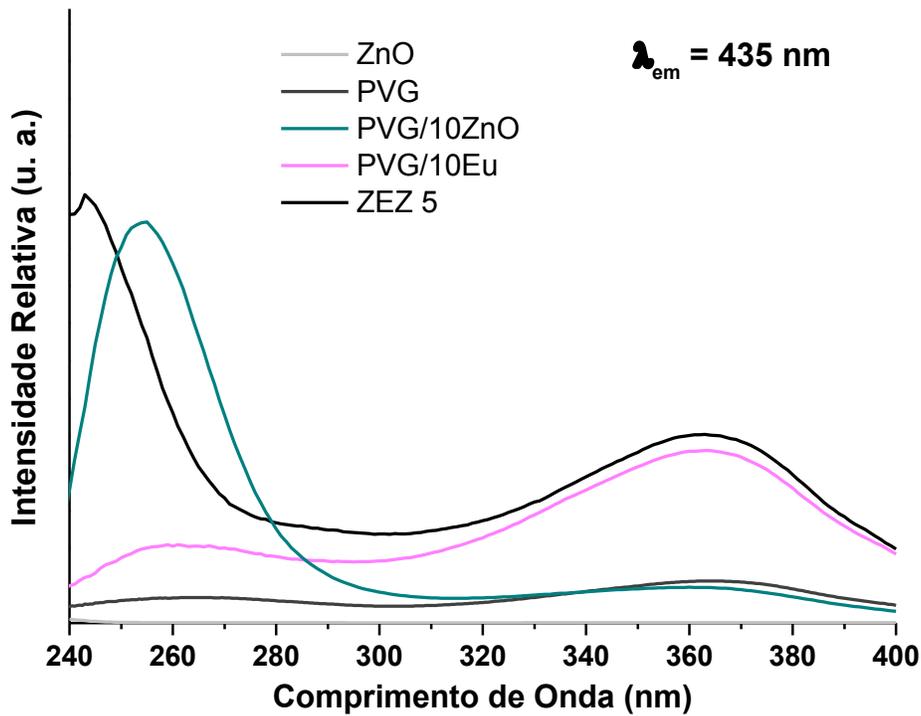
Analisando inicialmente os espectros de emissão, para o PVG puro e amostras do sistema ZEZ observa-se o defeito do PVG em 350 nm na forma de uma reabsorção estreita (a mesma visualizada no espectro de absorção no UV-Vis), três bandas próximas em 414, 435 nm e um ombro em 458 nm, todas atribuídas à matriz porosa a ver pelos espectros de excitação. Para as amostras contendo európio (PVG/10Eu, ZEZ 5/1 e seguintes) são observadas as linhas de emissão características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} , as quais apresentam-se alargadas, significando que este se encontra em diferentes sítios cristalográficos. No trabalho de Rosa et al.⁵⁰, onde encaparam sílica esférica e sílica comercial FUMED com um polímero contendo Eu^{3+} , o formato e intensidade relativa das bandas de emissão características do material final são bastante similares aos obtidos neste trabalho, comportamento o qual é atribuído à possibilidade de o íon ter sido incorporado pela sílica. No entanto, considerando-se o PVG acredita-se que o Eu^{3+} deve estar somente ligado na superfície de forma similar aos sítios monodispersos de ZnO, a ver também pela cor avermelhada das peças impregnadas com $\text{Eu}(\text{hex})_3$ puro (antes da queima) na síntese do sistema PVG/10Eu, apontando para a formação de um complexo envolvendo a matriz, confirmando a formação de uma ligação química com os sítios Si-O da sílica. As emissões com formato de ombro com máximo em torno de 380 nm para ZEZ 5/2/3 a 5/2/10 são características da banda proibida do ZnO, a emissão excitônica, sendo que nos espectros com $\lambda_{\text{exc.}} = 245$ nm observa-se também um deslocamento gradual para região de menor energia com o aumento do número de CIDs, de modo similar ao observado no trabalho por Chakrabarti et al.⁵¹, atribuído ao efeito de confinamento quântico. Não se observou emissão para a região de 280-320 nm que haveria possibilidade de pertencer ao óxido na forma de nanopartículas, concluindo-se que é uma banda característica da matriz. Analisando os espectros de excitação observa-se o

surgimento de uma banda em torno de 250 nm para as emissões principais da matriz com a introdução do óxido de zinco no sistema, mostrando que ocorre uma transferência de energia a partir do ZnO presente na forma monodispersa, outro forte indício da formação de uma ligação de fato química Si-O-Zn, o que poderia justificar o não aparecimento de emissões características do óxido, diferente do ZnO “bulk” que apresenta uma emissão na região do laranja/vermelho. O mesmo é observado para a banda proibida na região de 370-390 nm, apresentando um deslocamento similar ao espectro de emissão com excitação em 245 nm, característico do regime de confinamento quântico. A intensidade relativa das emissões do íon Eu^{3+} aumenta conforme a diminuição do comprimento de onda de excitação, a ver pela presença de níveis eletrônicos deste íon na região de 320 nm e de sua transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ com máximo em torno de 255 nm. Um forte indício da inserção do íon Eu^{3+} na rede do ZnO seria a presença da banda proibida do óxido no espectro de excitação para a emissão em 613 nm, apontando para uma transferência de energia provinda deste para o Eu^{3+} , mas que pelo fato da região da banda proibida do ZnO se encontrar na mesma região de transições do próprio íon, dificulta sua visualização.

No entanto, considerando que a quantidade de európio presente nos sistemas ZEZ e PVG/10Eu é a mesma, observa-se que a intensidade relativa das emissões características do íon Eu^{3+} é mais elevada para o sistema ZEZ do que para o sistema com Eu_2O_3 puro, além do que não se observa a banda em 255 nm, o que poderia sugerir um favorecimento do crescimento do Eu_2O_3 com a presença do ZnO no sistema, como observado para o vice-versa. Isto serviria também como indício da segregação do Eu_2O_3 no sistema.

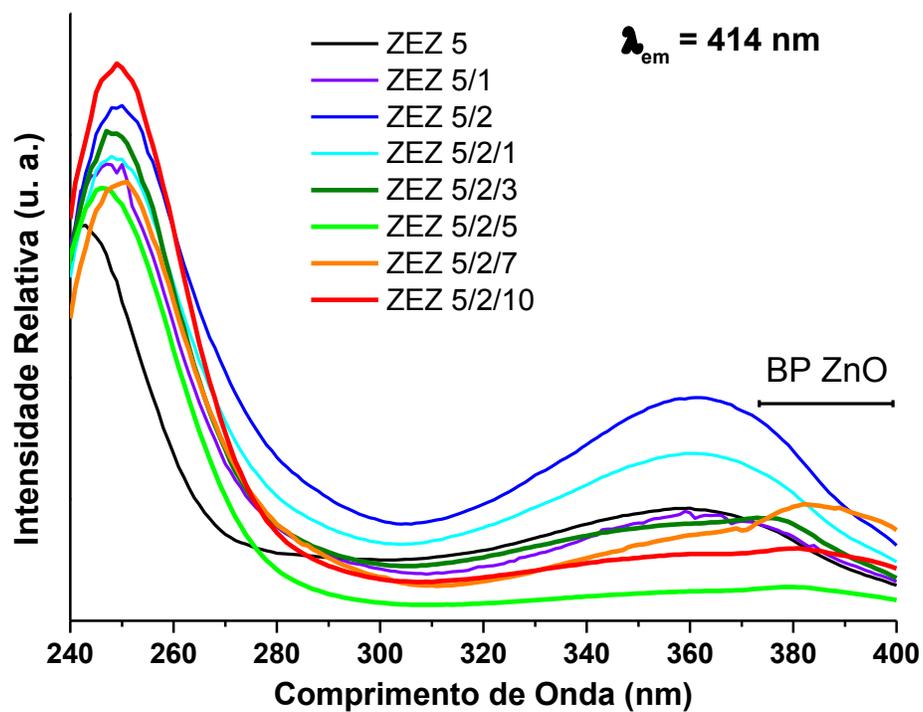


(a)

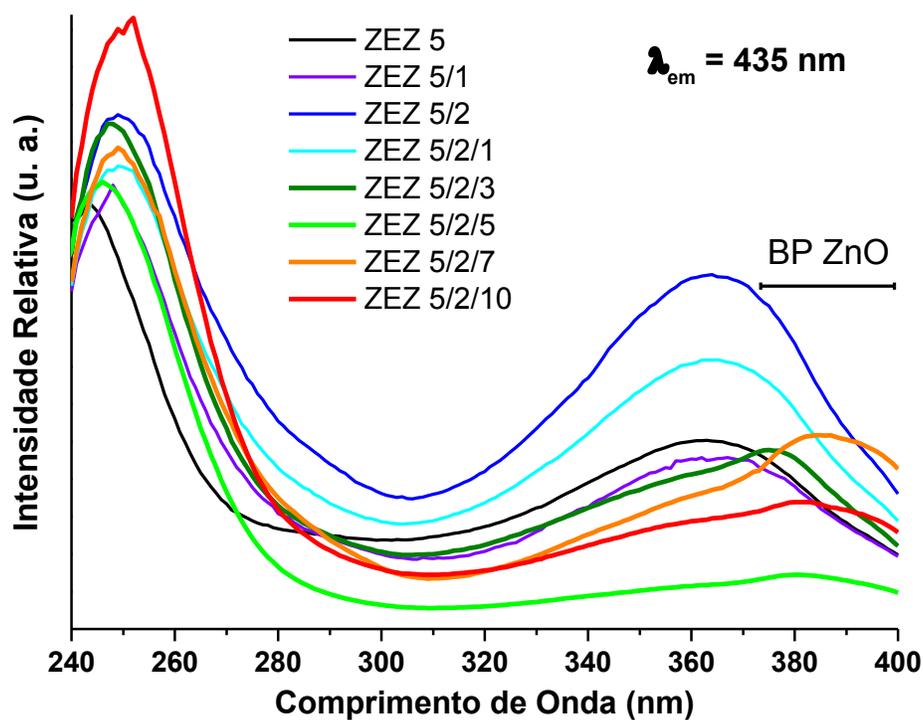


(b)

Figura 38: Espectros de excitação das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 para emissões em (a) 414 nm e (b) 435 nm.

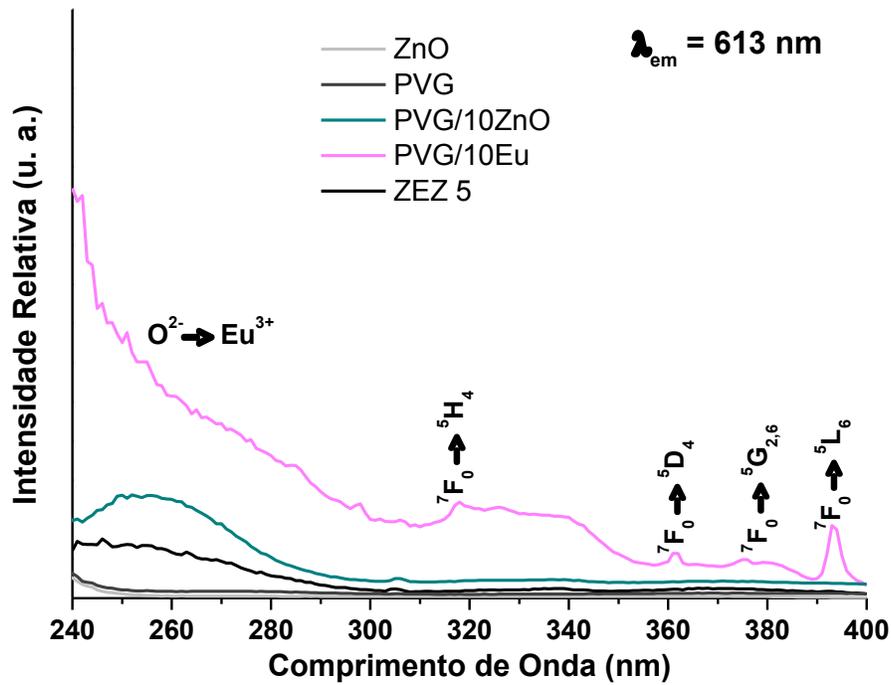


(a)

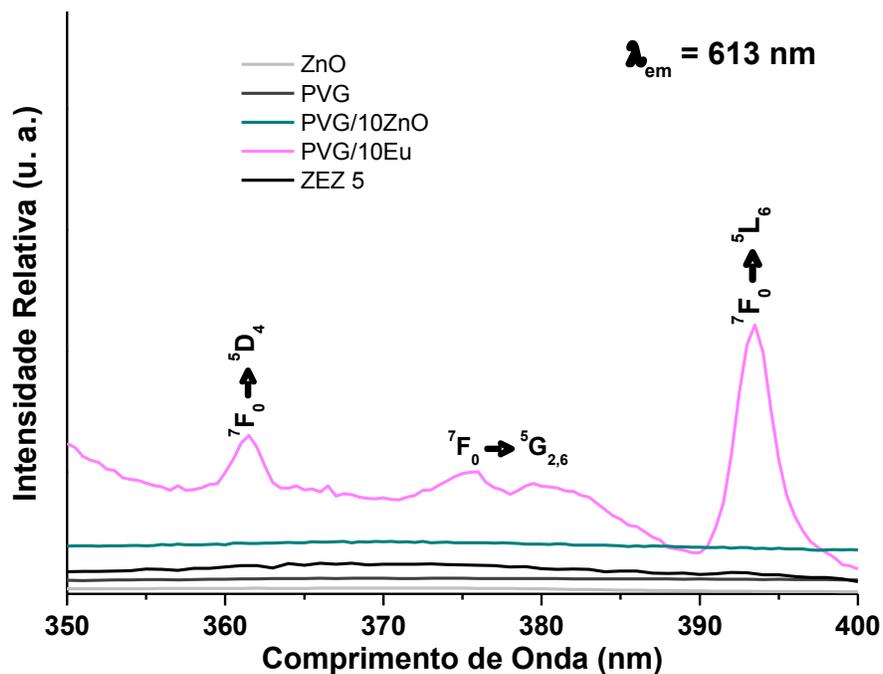


(b)

Figura 39: Espectros de excitação das amostras do sistema ZEZ para emissão em (a) 414 nm e (b) 435 nm.

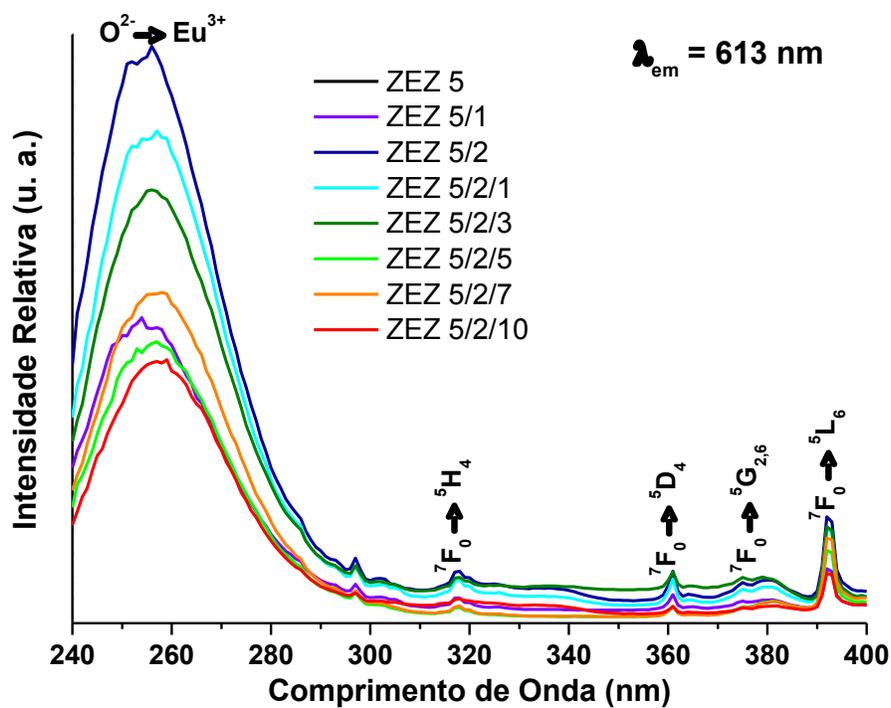


(a)

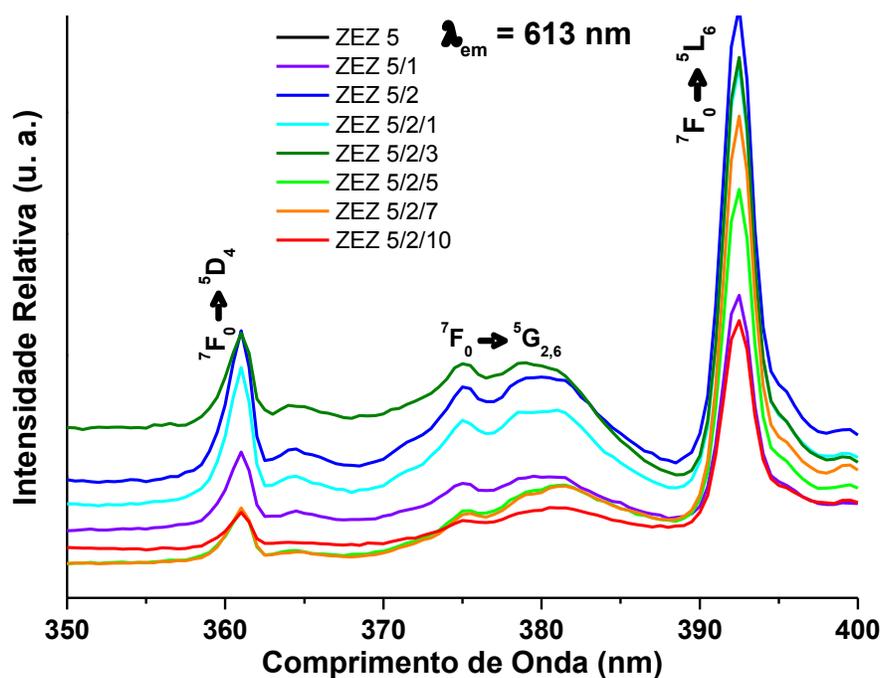


(b)

Figura 40: Espectros de excitação das amostras PVG/10ZnO C1, ZnO “bulk”, PVG puro, PVG/10Eu e ZEZ 5 para emissão em (a) 613 nm e (b) 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴.



(a)



(b)

Figura 41: Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ para emissão em (a) 613 nm e (b) 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴.

Hong et al. observaram este fenômeno para um compósito na forma ZnO-SiO₂ dopado com Eu₂O₃, e atribuíram a melhoria à transferência de energia a partir de níveis característicos da interface para níveis emissores do Eu³⁺²⁷. De maneira similar, Mbule et al. observaram uma melhoria da emissão do íon Pr³⁺ com a inserção de “quantum dots” de ZnO no sistema, a qual atribuem à transferência a partir de níveis de defeitos para os níveis do terra rara²⁸. Considerando-se que a quantidade de európio presente nos sistemas ZEZ e PVG/10Eu é a mesma observa-se não só um aumento da intensidade relativa das emissões do Eu³⁺, como uma melhoria do perfil de sua transferência de carga nos espectros de excitação. Uma possibilidade, considerando-se os sistemas sintetizados no trabalho, é que o ZnO ajuda na formação do Eu₂O₃, como observado para o vice-versa a ver pela formação favorecida das nanopartículas de ZnO após a dopagem, fenômeno inclusive contrário ao consenso da literatura, de que os terras raras não favorecem o crescimento do ZnO. Quanto à transferência a partir de níveis de defeitos, não observou-se qualquer indício nos espectros de excitação.

A seguir realizou-se comparações dos espectros de excitação para as emissões do íon Eu³⁺ e do PVG, as quais se encontram na Figura 42. Para as amostras ZEZ 5/1 (a), 5/2 (b) e 5/2/1 (c) não são observadas quaisquer variações da linha base, estando de acordo com a banda proibida do ZnO ausente para estas amostras. Já para as amostras seguintes observa-se uma variação da linha de base que parece acompanhar o perfil da banda proibida característica observada nos espectros de excitação do PVG, o que aponta para a possibilidade de existência da transferência de energia ZnO→Eu³⁺. O contraponto é que esta região (370-390 nm) é a mesma em que se encontram bandas características do íon Eu³⁺, pois o confinamento quântico não se deu tão intensamente de forma a deslocar a banda proibida do ZnO para a região de 340-350 nm, onde não há bandas do terra rara.

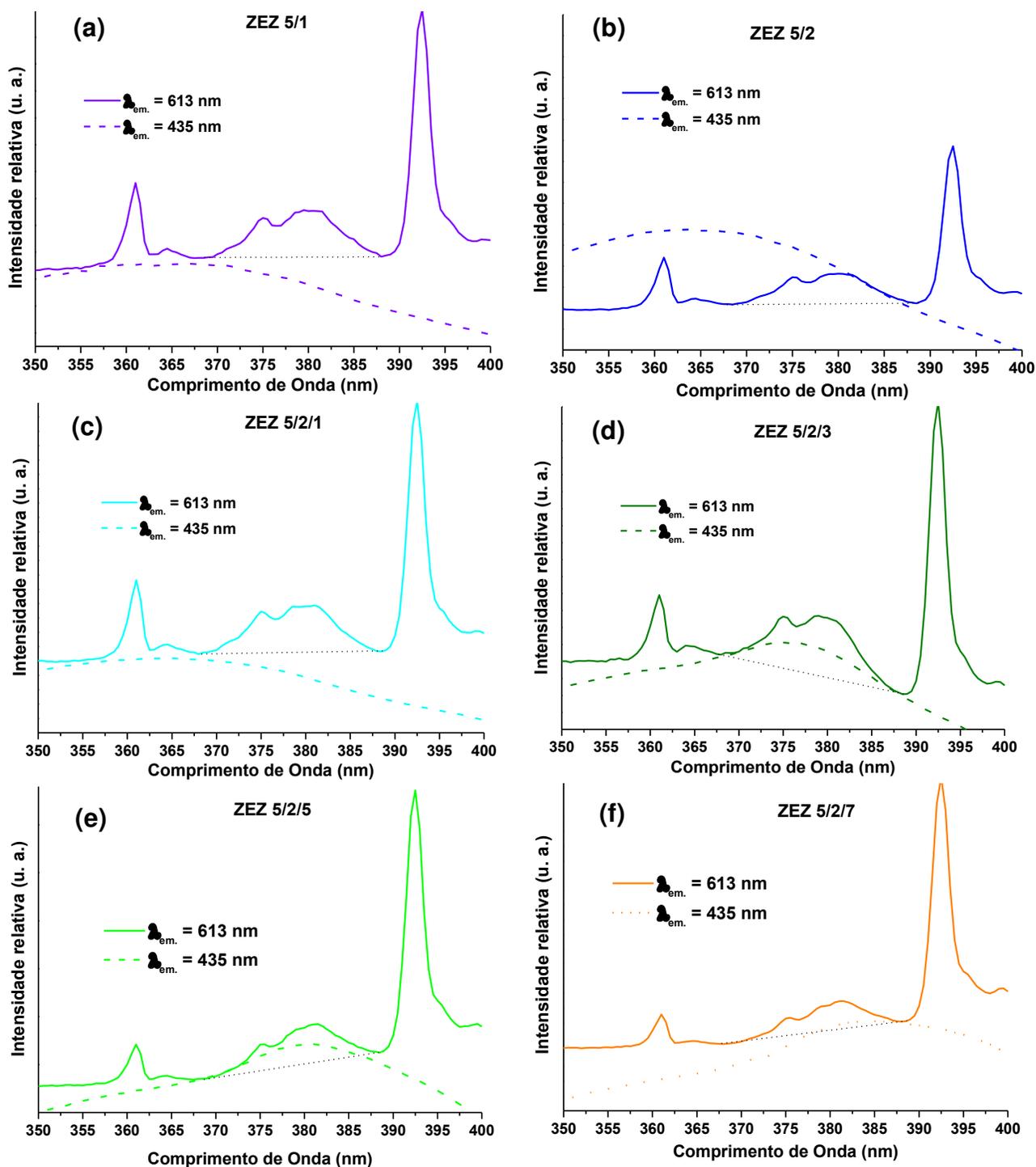


Figura 42: (PARTE A) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para as amostras do sistema ZEZ: (a) 5/1, (b) 5/2, (c) 5/2/1, (d) 5/2/3, (e) 5/2/5 e (f) 5/2/7.

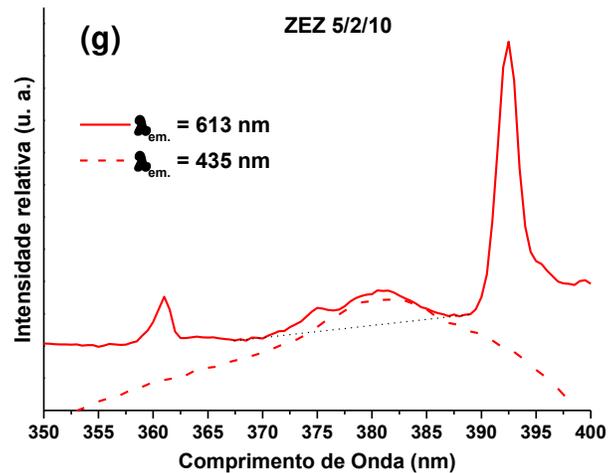


Figura 42: (PARTE B) (g) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para a amostra 5/2/10 do sistema ZEZ.

As amostras do sistema ZEZ A, sintetizado com 5 CIDs iniciais de ZnO, seguido de camadas alternadas de 2 CIDs de ZnO e ZnO contendo Eu^{3+} , apresentou perfis em geral similares àqueles obtidos para o sistema ZEZ. Nos espectros de emissão obtidos para $\lambda_{exc} = 245$ nm (Figura 43(a)) observou-se o mesmo pico na região de 370-400 nm, atribuído à emissão excitônica do ZnO, deslocando-se para menor energia com o aumento do número de CIDs, bem como as emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} . Nos espectros obtidos para $\lambda_{exc} = 350$ nm (Figura 43(b)) observou-se as bandas principais do PVG em 414 e 435 nm, e muito pouco da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . De maneira similar obteve-se os espectros de excitação para as emissões principais observadas, 414 nm e 435 nm características da matriz PVG na Figura 44 e 613 nm correspondente à emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} na Figura 45. Como para os outros sistemas de PVG contendo ZnO observou-se bandas de transferência a partir do ZnO na forma de sítios monodispersos na região de 250 nm, bem como a partir da banda proibida, que surge a partir da amostra 5/2. A principal diferença observada entre os sistemas ZEZ e ZEZ A está na intensidade relativa das bandas nos espectros de excitação do Eu^{3+} , onde ao invés de ocorrer uma gradual diminuição com o aumento do número de CIDs, devido ao recobrimento ciclo a ciclo pelo ZnO puro, ocorre um aumento decorrido de estabilização para cada dois ciclos de ZnO dopado com Eu^{3+} seguido de dois ciclos de ZnO puro.

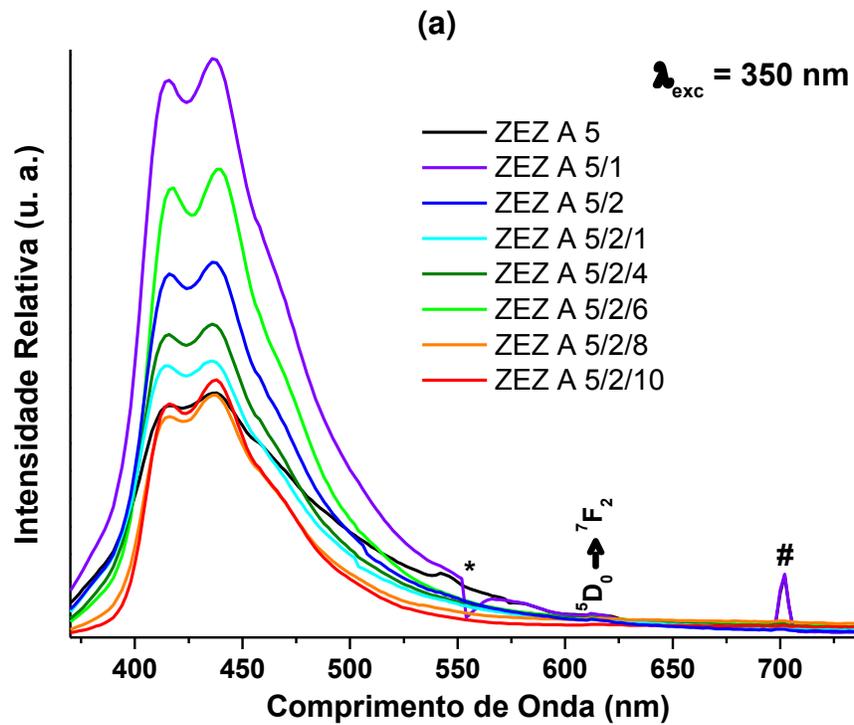
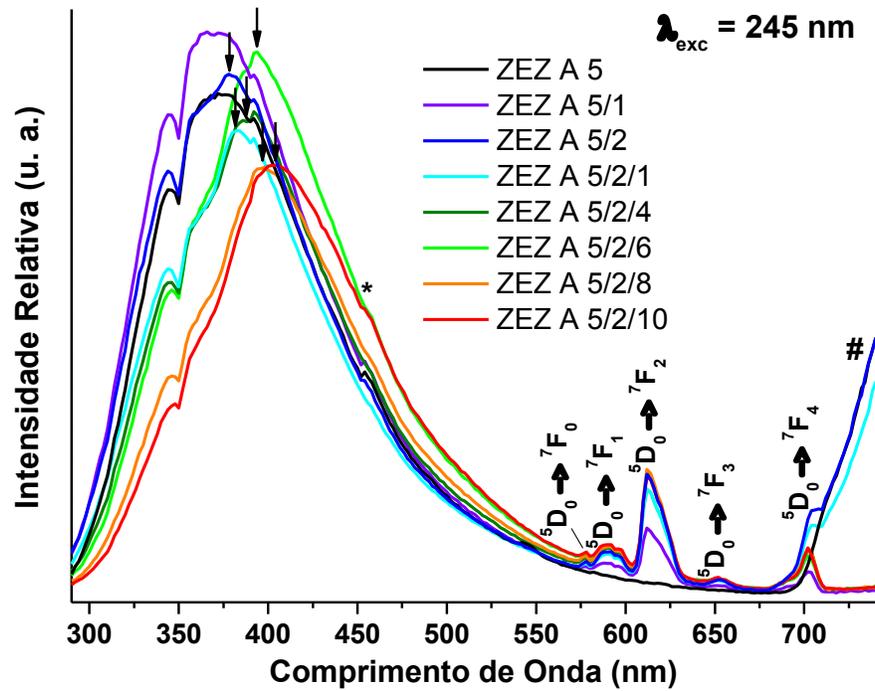
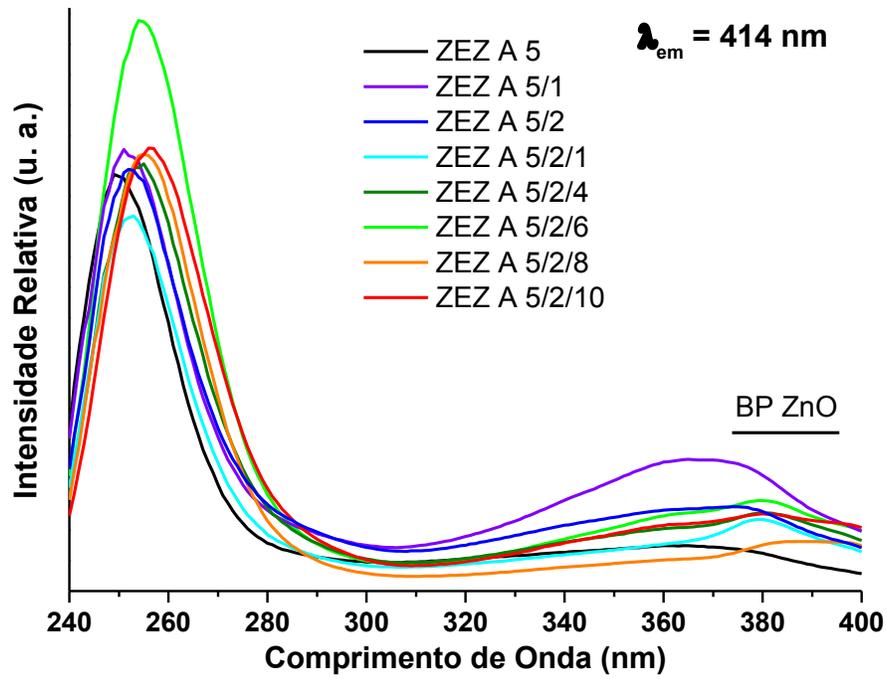
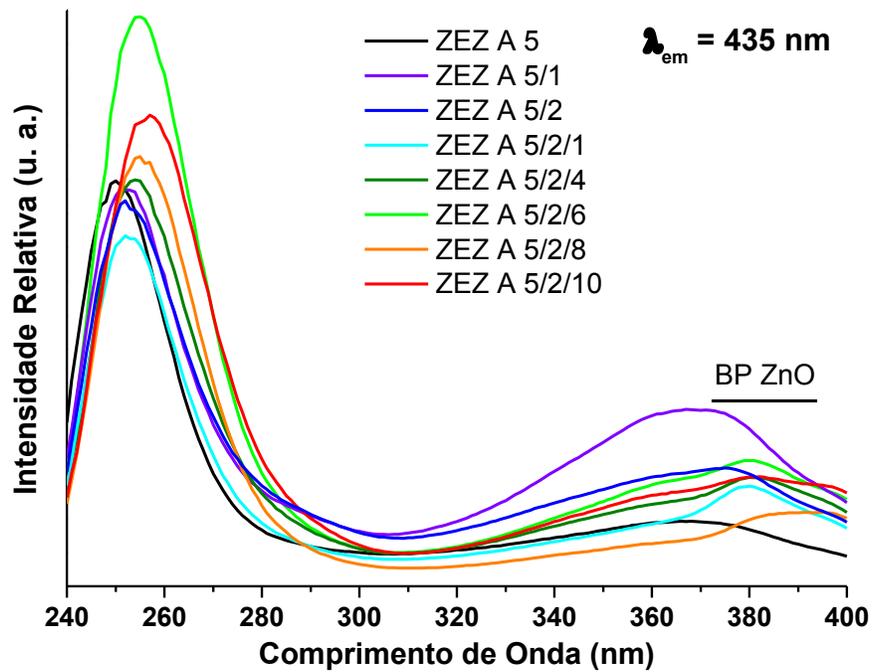


Figura 43: Espectros de emissão das amostras do ensaio ZEZ A com excitação em (a) 245 nm e (b) 350 nm e atribuições¹⁴. Os asteriscos indicam o momento de inserção do filtro (399 nm e 450 nm, respectivamente). O hashtag indica uma falha de correção de alguns espectros de (a) e o harmônico residual em (b).



(a)



(b)

Figura 44: Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ A para emissões em (a) 414 nm e (b) 435 nm.

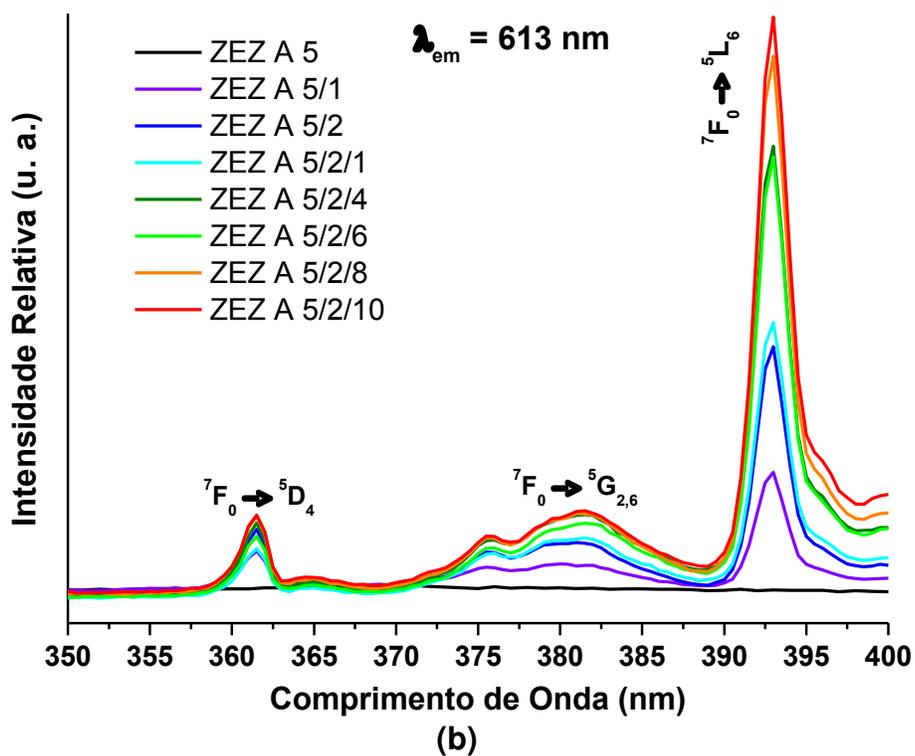
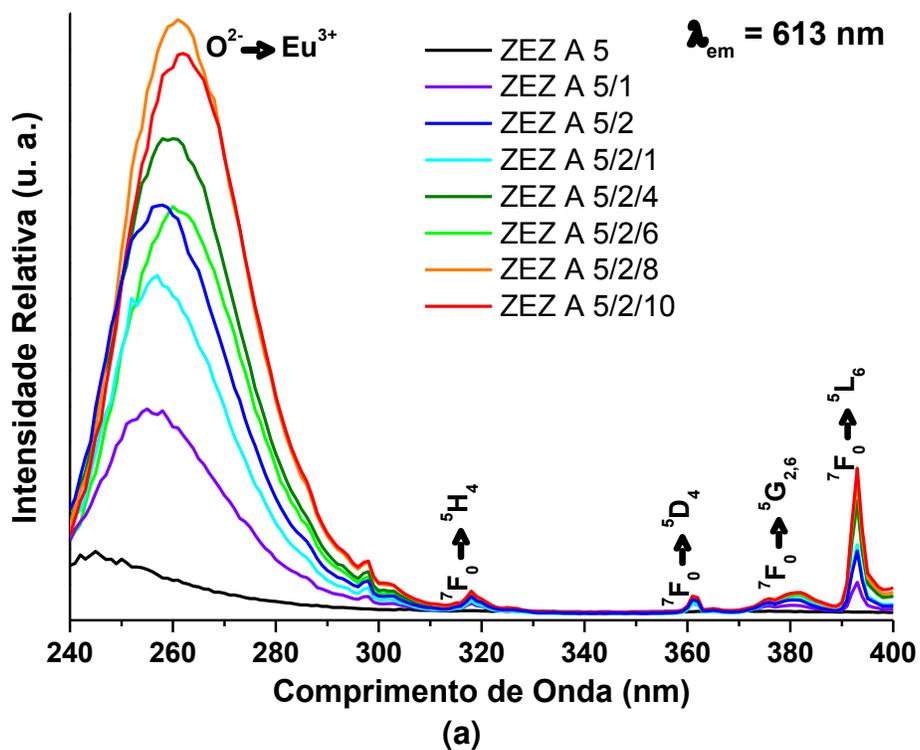


Figura 45: Espectros de excitação das amostras do ensaio ZEZ A para emissão em (a) 613 nm e (b) 613 nm com melhor resolução da região da banda proibida do ZnO, e atribuições¹⁴.

Da mesma forma que com o sistema ZEZ, realizou-se comparações para o sistema ZEZ A dos espectros de excitação para as emissões do íon Eu^{3+} e do PVG, as quais se encontram na Figura 46. Para a amostra ZEZ A 5/1 não se observa qualquer variação da linha base, estando de acordo com a banda proibida do ZnO ausente para esta amostra. Para as amostras seguintes observa-se uma variação da linha de base que acompanha o perfil da banda proibida característica observada nos espectros de excitação do PVG, como para o sistema ZEZ. O contraponto continua o mesmo: as bandas proibidas do ZnO continuaram aparecendo na região de 370-390 nm, a mesma em que se encontram bandas características do íon Eu^{3+} . Novamente não ocorreu deslocamento da banda proibida para a região de 340-350 nm, e a existência da transferência de energia $\text{ZnO} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ segue como possibilidade, e não como certeza.

Nos espectros com $\lambda_{\text{exc}} = 245$ nm atribuiu-se as bandas com máximo na região de 380-410 nm à emissão excitônica do ZnO, e realizou-se uma comparação geral destes valores com aqueles obtidos por espectroscopia no UV-Vis, a qual é apresentada na Figura 47. Esperou-se variações entre os valores obtidos por cada método, pois através de UV-Vis utilizou-se o valor obtido da borda da absorção tratada pela função Kubelka-Munk, enquanto que pela luminescência utilizou-se os valores dos máximos das bandas de emissão excitônica, a qual apresenta energia um pouco inferior à da transição da banda proibida (Figura 3). Comparando-se os resultados obtidos por luminescência para os sistemas ZEZ e ZEZ A, considerando-se o surgimento posterior da banda em ZEZ, o comportamento dos dois sistemas é bastante similar, com uma variação de -0,02 eV/CID. Olhando primeiramente para os resultados do sistema ZEZ, estes apresentaram-se discrepantes, o que poderia se dever não somente pelas diferentes formas de obtenção dos valores, como também pelo seu pequeno número. Já se comparando os valores para o sistema ZEZ A, estes apresentaram boa similaridade entre si (-0,020 eV/CID e -0,022/CID), e uma maior linearidade quando comparado ao sistema ZEZ, corroborando com o pequeno número de valores obtidos para este.

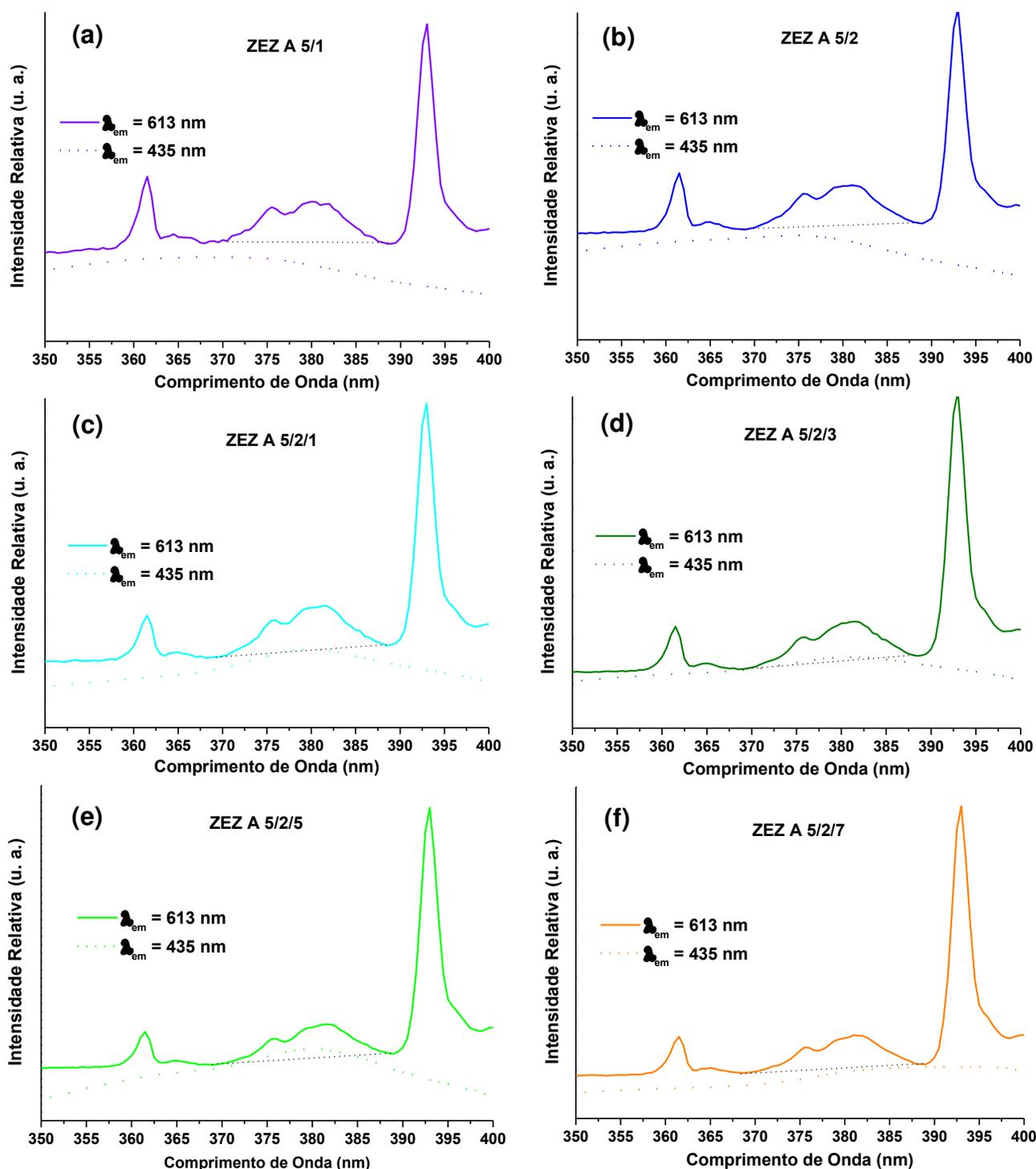


Figura 46: (PARTE A) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para as amostras do sistema ZEZ A: (a) 5/1, (b) 5/2, (c) 5/2/1, (d) 5/2/4, (e) 5/2/6 e (f) 5/2/8.

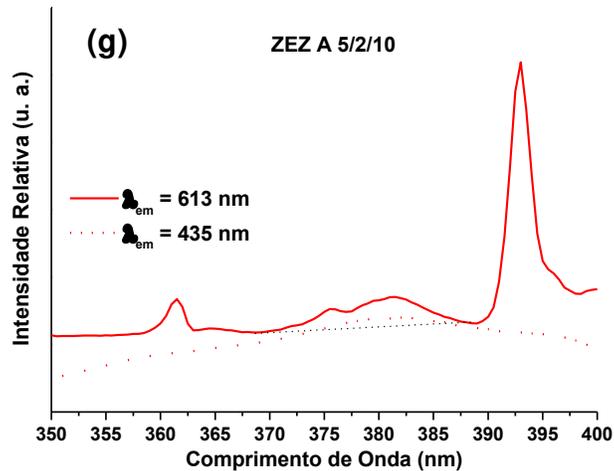


Figura 46: (PARTE B) (g) Comparação dos espectros de excitação na região da transferência de energia a partir da banda proibida do ZnO, obtidos para as emissões do PVG ($\lambda_{em} = 435$ nm) e do íon Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 613$ nm) para a amostra 5/2/10 do sistema ZEZ A.

É importante ressaltar que apesar destas emissões terem sido atribuídas à emissão excitônica do ZnO, a excitação é de alta energia ($\lambda_{exc} = 245$ nm) e promove um grande número de emissões do sistema, entre elas a do defeito Zn^+_i que apresenta energia similar (Figura 2). Assim, existe a possibilidade da emissão atribuída corresponder à esta emissão de defeito, que por ser um defeito chamado de superfície, deve apresentar deslocamento similar ao da emissão excitônica.

De modo a verificar se as bandas de emissão observadas na região de 380-410 nm com $\lambda_{exc} = 245$ nm para as amostras dos sistemas ZEZ e ZEZ A eram pertinentes à emissão excitônica do ZnO obteve-se o espectro resolvido no tempo nessas condições para a amostra ZEZ A 5/2/10, apresentado na Figura 48, na tentativa de separação das bandas características do PVG da emissão do ZnO. Há várias emissões na região de 300 a 450 nm, mas observa-se que a emissão larga com início em torno de 320 nm, a qual fora atribuída a uma emissão do PVG, desaparece mais rapidamente do que aquelas concentradas na região de 400-440 nm (Figura 49). Comparando-se os espectros em diferentes tempos observa-se que há mais de uma banda nesta região, podendo envolver a emissão em 405 nm característica do ZnO, bem como as emissões em 414 e 435 do PVG, mas que pelo curto tempo de vida destas emissões e baixa

intensidade dos espectros como um todo (a lâmpada apresenta baixa intensidade na região de 245 nm), é difícil afirmar que houve separação evidente das emissões desejadas.

Foi em vista à dificuldade de visualização da região da banda proibida do ZnO nos espectros de excitação do Eu^{3+} que foram sintetizados e analisados os sistemas contendo Pr^{3+} e Yb^{3+} , ZPZ e ZYZ respectivamente, os quais apresentam níveis suficientemente próximos e não apresentam bandas de excitação na região de 370-390 nm. Enquanto para o sistema ZPZ não se obteve uma boa intensidade de luminescência, para o sistema ZYZ observou-se as emissões características do íon Yb^{3+} em 980 e 1100 nm (Figura 50 (b)), e nos seus espectros de excitação (Figura 50 (a)) observou-se a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ em 262 nm. Não foi observada qualquer outra banda além destas, indicando que não há transferência de energia do ZnO para o Yb^{3+} . Isto não comprova a hipótese anterior de que a transferência no caso do sistema com Eu^{3+} estaria sobreposta pelas suas bandas características, mas também não a anula, lembrando que de acordo com o diagrama proposto por Dorenbos et al.¹⁵ (Figura 3) os níveis do Yb^{3+} estão um pouco mais distantes energeticamente das bandas do ZnO, apesar do menor tamanho do Yb^{3+} (0,89 Å comparado a 0,95 Å do Eu^{3+}) mais favorável à dopagem. Nem todas as amostras do sistema ZYZ apresentaram emissão característica, o que se acredita dever-se às vibrações da rede vítrea como uma forma de decaimento não-radiativo que estaria mitigando a emissão do íon Yb^{3+} . Curiosamente, para as amostras com mais CIDs na segunda camada de ZnO observa-se o Yb^{3+} , o que poderia ser um indicativo do favorecimento do crescimento do Yb_2O_3 , de maneira similar ao que acontece para o Eu_2O_3 .

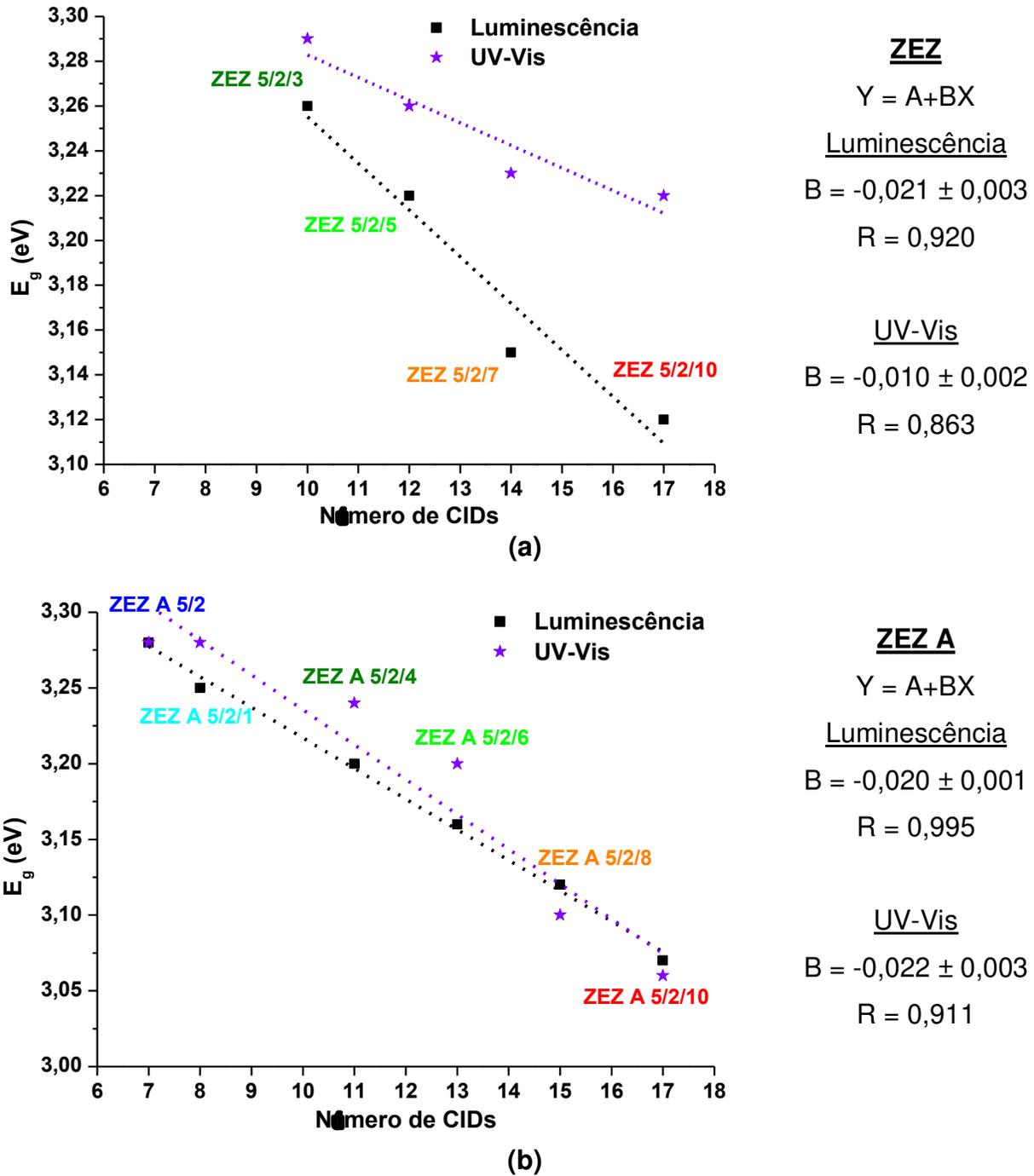


Figura 47: Comparação da variação da banda proibida do ZnO através das emissões excitônicas presentes nos espectros obtidos com $\lambda_{exc} = 245$ nm, e comparações com os resultados obtidos através de espectroscopia no UV-Vis de **(a)** ZEZ e **(b)** ZEZ A.

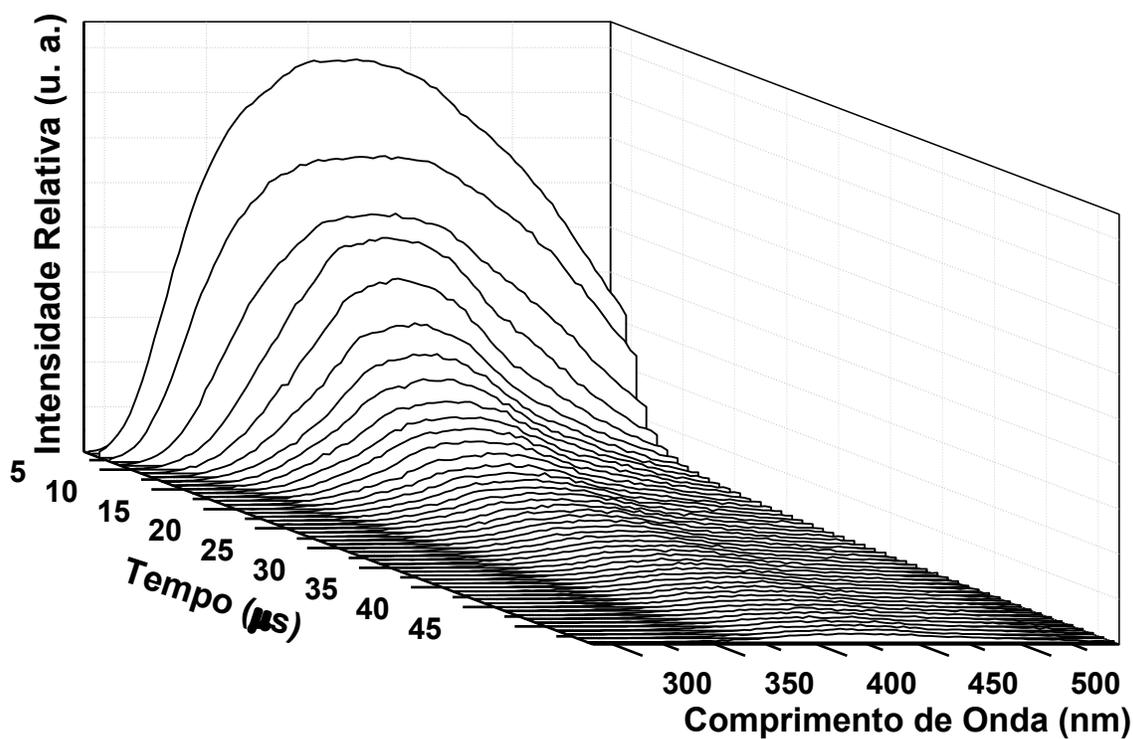


Figura 48: Espectro resolvido no tempo para $\lambda_{\text{exc}} = 245 \text{ nm}$, monitorando-se a emissão de 290 a 550 nm, com 60 s de acumulação para cada tempo de vida, utilizando-se um “range” de 340 μs , para a amostra ZEZ A 5/2/10.

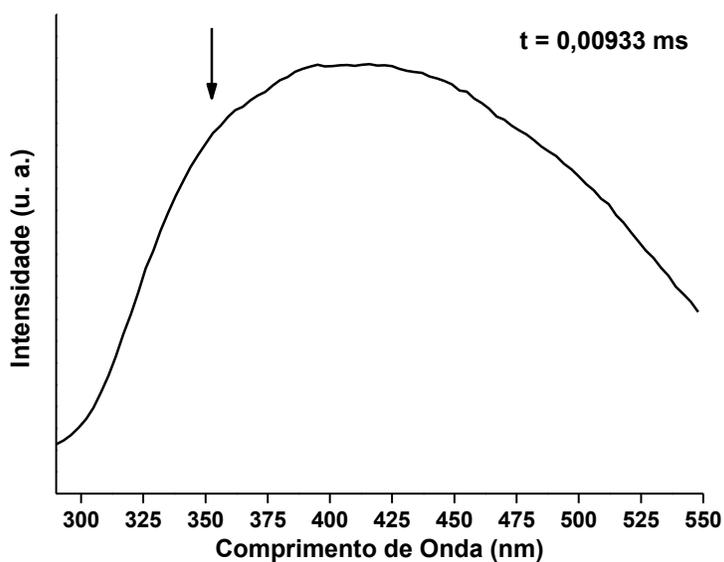


Figura 49: (PARTE A) Comparação do perfil da curva de emissão em função do tempo, onde o tempo decorrido é de 0,00933 ms.

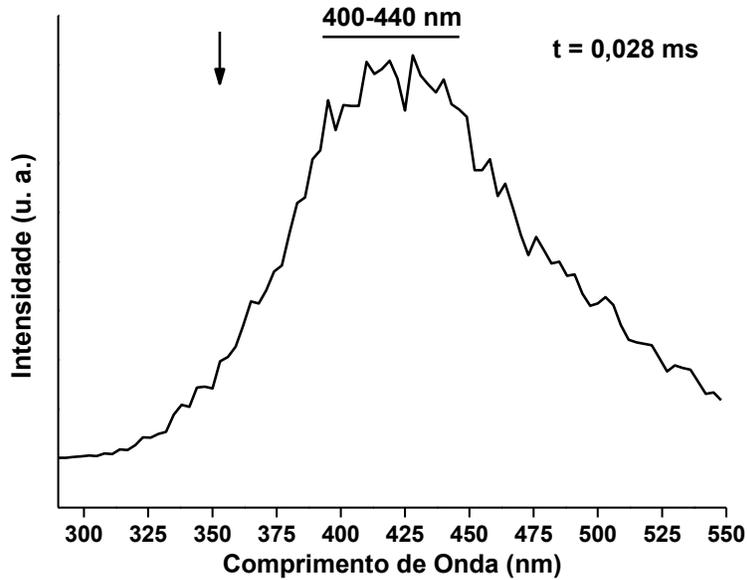
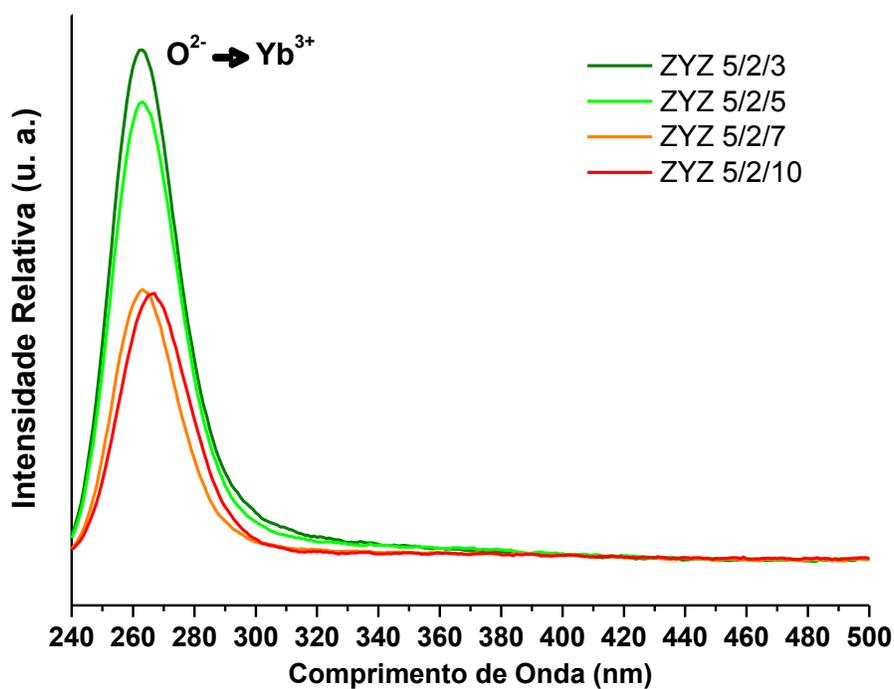
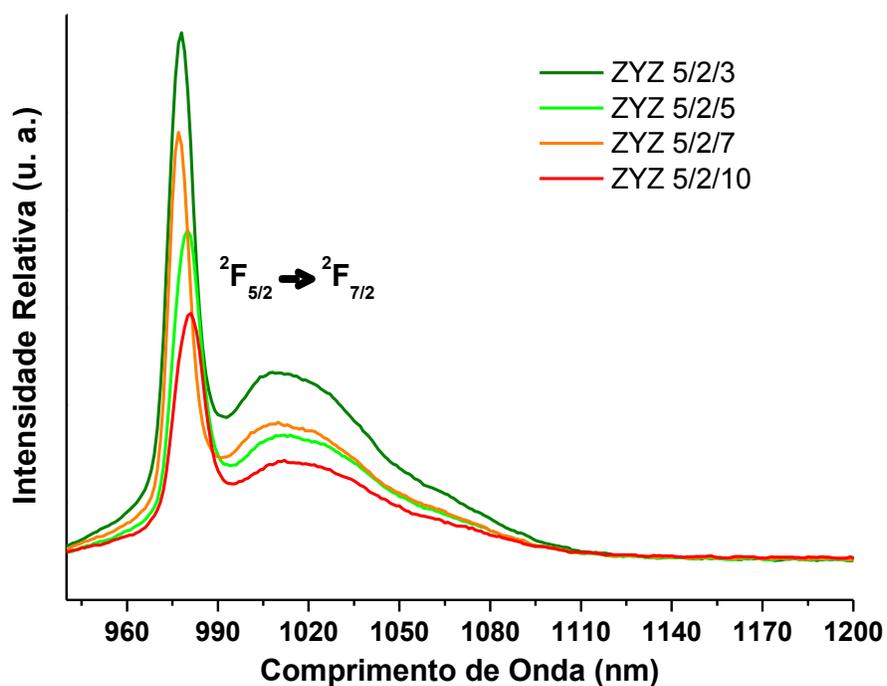


Figura 49: (PARTE B) Comparação do perfil da curva de emissão em função do tempo, onde o tempo decorrido é de 0,028 ms.

Por fim obteve-se os tempos de vida para as amostras PVG/10Eu, ZEZ A 5/1, ZEZ A 5/2/1 e ZEZ A 5/2/10, para comparação do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} conforme o desenvolvimento do sistema, comparando-se sua condição de Eu_2O_3 puro em PVG com sua forma em meio ao ZnO: após 1 CID de ZnO com Eu^{3+} (ZEZ A 5/1), após a primeira camada de ZnO (ZEZ A 5/2/1), e após todas as camadas alternadas de ZnO e Eu^{3+} (ZEZ A 5/2/10). Os resultados obtidos estão organizados na Figura 51. Para atribuição do decaimento exponencial eliminou-se a região inicial de cada espectro, correspondente a 100 canais no equipamento, de modo a eliminar totalmente a contribuição da lâmpada.

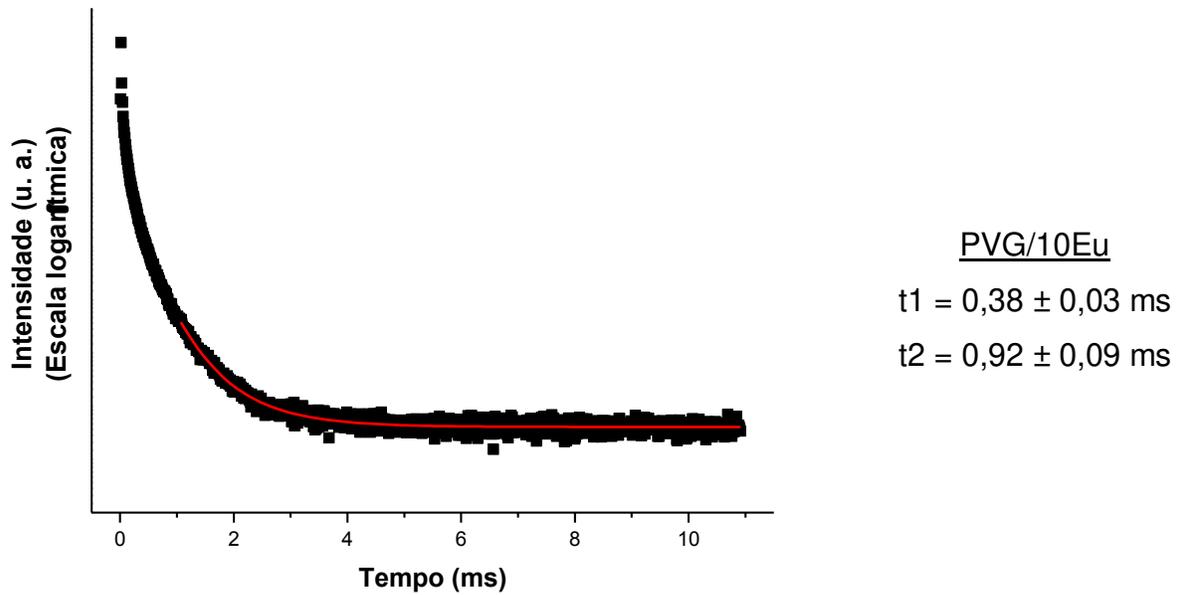


(a)

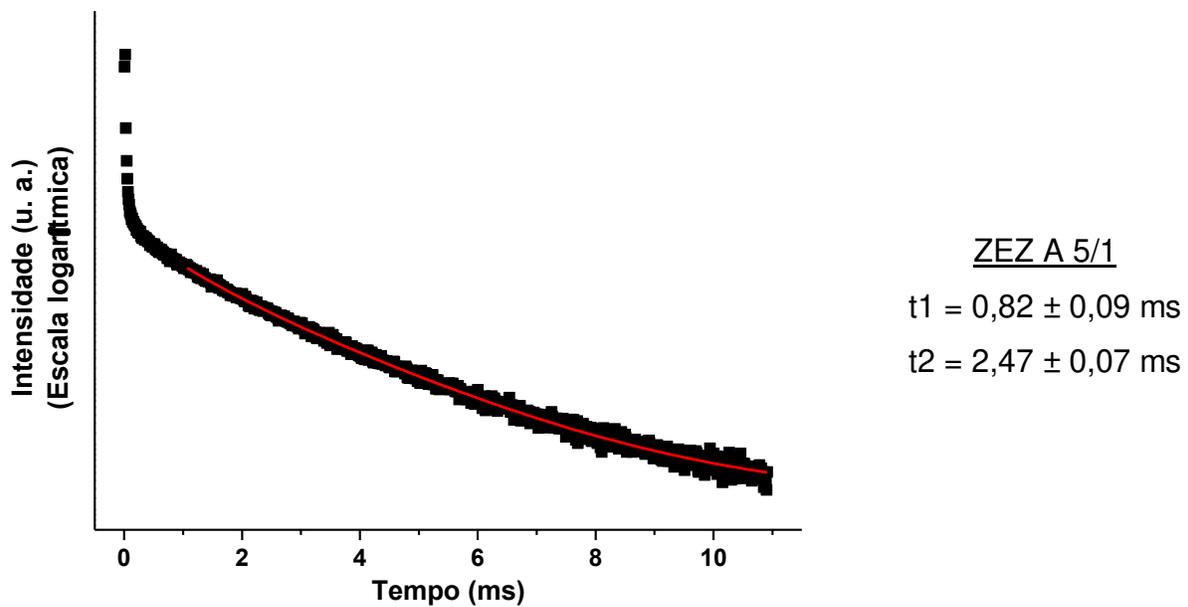


(b)

Figura 50: Espectros de (a) excitação, para $\lambda_{em} = 980$ nm e (b) emissão, para $\lambda_{exc} = 262$ nm, obtidos para o sistema ZYZ, e atribuições⁵².

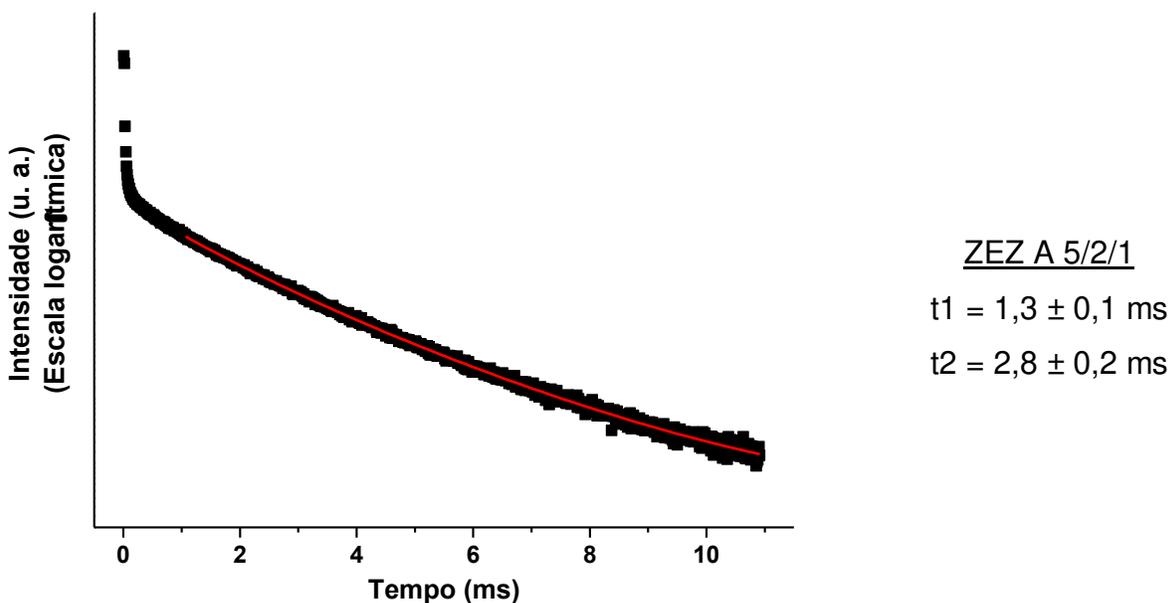


(a)

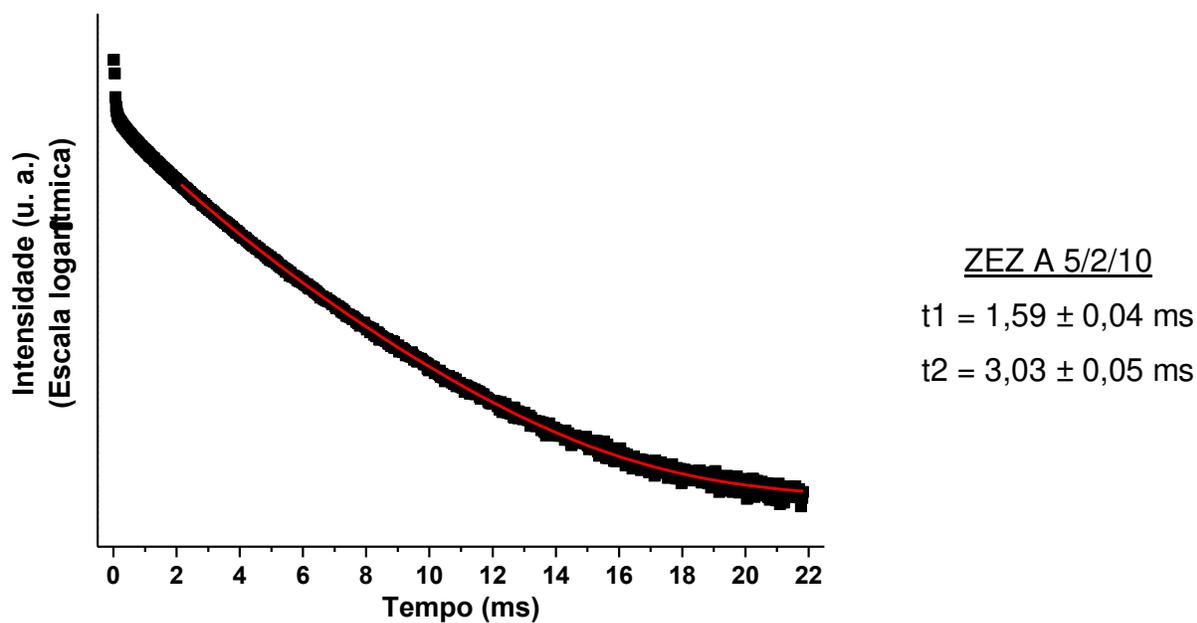


(b)

Figura 51: (PARTE A) Estudos de tempo de vida obtidos e os valores obtidos para as amostras **(a)** PVG/10Eu e **(b)** ZEZ A 5/1, utilizando-se 1024 canais, 11 ms de tempo de aquisição para cada espectro (22 ms para ZEZ A 5/2/10), $\lambda_{exc} = 261$ nm e $\lambda_{em} = 613$ nm. As curvas em vermelho são as curvas exponenciais de segundo grau.



(c)



(d)

Figura 51: (PARTE B) Estudos de tempo de vida obtidos e os valores obtidos para as amostras (c) ZEZ A 5/2/1, (d) ZEZ A 5/2/10, utilizando-se 1024 canais, 11 ms de tempo de aquisição para cada espectro (22 ms para ZEZ A 5/2/10), $\lambda_{exc} = 261$ nm e $\lambda_{em} = 613$ nm. As curvas em vermelho são as curvas exponenciais de segundo grau.

Para todas as amostras obteve-se sempre dois tempos de vida: o mais curto correspondente a Eu^{3+} localizado em superfície, onde há mais distorções e defeitos de retículo os quais levam à relaxação das regras de seleção (principalmente Laporte) para sua emissão 0-2, tornando seu tempo de vida menor, assim como a presença de osciladores O-H na superfície, os quais representam uma rota de decaimento não-radiativo; o mais longo corresponde a Eu^{3+} em sítios do “bulk” da estrutura, apresentando menor distorção e menor quantidade de defeitos, levando a seu maior tempo de vida. Realizando-se comparações entre as amostras percebe-se que ocorre um aumento considerável do tempo de vida quando na presença do ZnO no sistema a ver pela diferença entre os tempos de vida de PVG/10Eu e ZEZ A 5/1 (0,4/0,9 ms comparado a 0,8/2,5 ms), o que aponta novamente para a hipótese citada anteriormente do ZnO de fato ajudar o Eu_2O_3 a crescer, além do vice-versa. A adição de nova camada de ZnO dopado com Eu^{3+} seguido da primeira camada subsequente de ZnO puro (ZEZ A 5/2/1) também proporcionou um aumento do tempo de vida, de 0,8/2,5 ms a 1,3/2,8 ms, atribuído à presença de uma maior quantidade de európio, bem como a estabilização da superfície pela adição da camada de ZnO seguinte. Para a amostra final do sistema, ZEZ A 5/2/10, obteve-se novo aumento do tempo de vida de 1,3/2,8 ms a 1,6/3,0 ms, relativamente menor comparado aos aumentos anteriores tendo em vista que há muito mais CIDs envolvidos, mostrando que o sistema deve estar se aproximando de sua condição final. O aumento se deve aos mesmos motivos considerados para ZEZ A 5/1 a ZEZ A 5/2/1, o aumento da quantidade de európio no sistema, assim como a estabilização da superfície do composto com o recobrimento por ZnO, evidenciando também o crescimento camada sobre camada proporcionado pelo método de CIDs. Comparado a tempos de vida obtidos para sistemas de ZnO contendo Eu^{3+} na literatura os tempos obtidos são longos, por exemplo, com relação ao trabalho de Tsuji et al.⁵³ onde sintetizaram filmes finos de ZnO contendo Eu^{3+} , e o maior tempo de vida obtido foi para a dopagem de 0,1 %mol de Eu^{3+} de 0,1/0,5 ms, com diminuição constante do tempo de vida “bulk” com o aumento da quantidade de Eu^{3+} . São maiores também do que os obtidos por Wang et al.⁵⁴, que sintetizaram microbastões de ZnO contendo Eu^{3+} , obtendo tempos de vida de 0,03 ms. Outros trabalhos, como de Fang et al.⁵⁵ que sintetizaram pós de ZnO contendo Eu^{3+} apresentaram tempos de vida

maiores, de 23 a 34 ms, com a diminuição da quantidade de Eu^{3+} no sistema. Nestes trabalhos observou-se a diminuição do tempo de vida com o aumento da quantidade de Eu^{3+} , inversamente ao que acontece no presente trabalho devido ao fato de aqui serem estudados sistemas na escala nanométrica, onde a quantidade de defeitos do sistema é muito próxima comparando-se superfície e “bulk”. Nessas condições o aumento da quantidade dos compostos presentes diminui consideravelmente este número de defeitos pelo crescimento gradual das nanoestruturas, diminuindo a desordem estrutural como um todo, e aumentando a diferença entre “bulk” e superfície. Quanto a condições de dopagem ou não do ZnO pelo Eu^{3+} , na condição de Eu^{3+} dopante esperaria-se uma diminuição do tempo de vida pela distorção do sítio do ZnO pela presença do terra rara de maior tamanho em sua estrutura. Porém, ao mesmo tempo deve-se levar em conta que a quantidade de dopante deve ser mínima, de modo que o aumento da quantidade de ambos compostos no sistema mascararia esta pequena modificação.

5. CONCLUSÃO

A metodologia de CIDs permitiu o controle do crescimento de nanopartículas de ZnO, com ganho de massa percentual linear em função do número de CIDs ($R > 0,98$) e elevado, de até mais de 2,00% em massa para cada ciclo. No entanto, apesar da grande quantidade de composto incorporada pela matriz, a visualização do óxido não se deu de forma trivial. Através da difração de raios X observou-se quase que somente a cauda do halo não-cristalino característico da matriz e muito pouco dos picos principais da estrutura do ZnO. Através das imagens obtidas por HR-TEM observou-se nanopartículas aproximadamente esféricas com tamanho médio de 4,5 nm, além de planos cristalinos característicos da estrutura wurtzita, mas sua quantidade era pequena na maioria das imagens, levando a crer que pouco do ZnO formado, se formado, se encontrava de fato na forma de nanopartículas. Através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis ou de luminescência para as amostras de PVG/10ZnO não se observou sua absorção ou emissão característica da banda proibida como esperado, observando-se somente uma absorção em região de maior energia (245-250 nm), correspondente a sítios de ZnO monodispersos, e também não se observou emissões características de defeitos. A partir dos ensaios com dopagem (ZDZ, EuZ e EZ), no entanto, surgiu uma absorção característica de banda proibida em regiões típicas do ZnO, e concluiu-se por fim que o óxido se apresenta em três formas distintas: a primeira de sítios monodispersos com absorção característica em torno de 245 nm, os quais apontam para uma interação de fato covalente Si-O-Zn ao invés de um simples ancoramento na superfície, dificultando também o crescimento do óxido para formação de nanopartículas; a segunda, na forma de nanopartículas dispersas pela matriz - as mesmas visualizadas através de HR-TEM - para as quais não se observa uma banda de absorção característica em quaisquer espectros; e a terceira na forma de nanopartículas crescidas sobre aglomerados do dopante, seja ele Eu^{3+} , Al^{3+} , Sr^{2+} , Pr^{3+} ou Yb^{3+} , apresentando borda de absorção referente à banda proibida em torno de 370-390 nm, gradualmente deslocada para maiores comprimentos de onda com o aumento do número de CIDs, apontando para um regime de confinamento quântico. Utilizando-se a equação construída por Schoenhalz et al. para os valores de E_g em função do diâmetro de partícula, e ajustando-se para os valores de banda

proibida obtidos para o ZnO “bulk”, obteve-se valores de diâmetro compatíveis com a média obtida através de HR-TEM. Quanto à dopagem ou não do óxido, ensaios com Al^{3+} e Sr^{2+} não foram conclusivos quanto à possibilidade da formação de um defeito da forma Zn^+ como contrabalanço da inserção do Eu^{3+} na rede do ZnO, confirmando apenas o crescimento do óxido sobre aglomerados de dopante. Ensaios na forma EuZ e EZ comprovaram que com apenas um ciclo de outro composto capaz de crescer sobre o PVG ocorre favorecimento do crescimento do ZnO, sem necessidade da presença prévia deste. Nas análises de luminescência, os espectros de emissão com excitação em 245 e 350 nm apresentaram as emissões típicas do Eu^{3+} e emissões largas e intensas atribuídas à matriz em 414 e 435 nm, além de um ombro na região de 458 nm, porém para o ZnO observou-se somente a emissão atribuída à sua banda proibida em 380 nm para ZEZ 5/2/3 a 5/2/10 e ZEZ A 5/2 a 5/2/10 e uma emissão atribuída a defeitos na região do vermelho somente para o ZnO “bulk”. Nos espectros de excitação para emissões características da matriz (414 e 435 nm) observou-se transferências de energia providas do ZnO na forma de sítios monodispersos (245-250 nm) e na forma de nanopartículas (370-410 nm), o que poderia em parte ser a razão pela qual não se observa emissões características de defeitos para o óxido nanoestruturado. Os espectros de excitação para a emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} em 613 nm apresenta linhas características deste íon, assim como a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ em torno de 255 nm, a qual não apresenta um bom perfil para o sistema PVG/10Eu. Acreditou-se que da mesma forma que o európio favorece o crescimento do ZnO, o inverso também acontece, o que explica a melhoria do perfil geral das bandas do Eu_2O_3 nos sistemas contendo ZnO. Quanto à existência ou não de transferência de energia do ZnO para o íon Eu^{3+} , a análise da região da banda proibida nos espectros de excitação relativos à emissão 0-2 do Eu^{3+} indica uma possibilidade, a ver pela variação da linha de base na região de 380-400 nm de acordo com a presença e localidade das bandas proibidas do ZnO, mas não foi possível afirmar tendo em vista a presença de bandas do Eu^{3+} na mesma região. Esperava-se que o confinamento quântico deslocasse estas bandas para a região de maior energia, em torno de 340-350 nm, região na qual não há bandas características do Eu^{3+} , o que não aconteceu. Nos espectros de excitação obtidos para a emissão do Yb^{3+} no ensaio em que se substituiu

Eu^{3+} por Yb^{3+} não se observou transferência $\text{ZnO} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Nos espectros de emissão com $\lambda_{\text{exc}} = 245 \text{ nm}$ para os sistemas ZEZ e ZEZ A observou-se o surgimento de uma banda na região de 370-410 nm condizente com a emissão excitônica do ZnO, a qual também foi deslocada para menores valores de energia com o aumento do número de CIDs. Comparando-se os valores destes sistemas, a diminuição se deu de forma similar (-0,02 eV/CID), porém comparando-se com os valores obtidos através de espectroscopia no UV-Vis, para o sistema ZEZ os valores obtidos foram menores para a luminescência, mas para ZEZ A os valores foram relativamente próximos, mostrando inclusive uma mesma variação (-0,020 eV/CID), mostrando que foi possível observar o efeito de confinamento quântico também através de luminescência. Por fim, análises de tempo de vida das amostras PVG/10Eu, ZEZ A 5/1, 5/2/1 e 5/2/10 mostraram que ocorre uma melhor estabilização da estrutura do Eu_2O_3 quando na presença do ZnO, e com o recobrimento com ZnO (ZEZ A 5/2/1 e 5/2/10), a ver pelo aumento do tempo de vida das emissões do Eu^{3+} , considerando-se o Eu^{3+} "bulk": de 0,92 ms de PVG/10Eu, 2,5 ms de ZEZ A 5/1, 2,8 ms para ZEZ A 5/2/1, até 3,0 ms para ZEZ A 5/2/10. Isto é também uma evidência do crescimento camada sobre camada proporcionado pelo método de CIDs.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho esclareceu aspectos acerca do crescimento do ZnO na matriz PVG, o qual diferente de outros óxidos como de titânio, nióbio, molibdênio, estanho, entre outros, cresce preferencialmente na forma de sítios ZnO monodispersos pela matriz, ao invés do crescimento sob a forma de nanopartículas. A inclusão de outros compostos no sistema faz com que, pela alta tensão superficial dos clusters formados, o ZnO cresça agora sobre estes núcleos, e não mais somente na forma monodispersa, apresentando-se claramente também na forma de nanopartículas. A questão da dopagem e transferência de energia $\text{ZnO} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ continua incerta, mas acredita-se que a construção de sistemas nanoestruturados seja um caminho viável para seu melhor estudo, e mesmo na obtenção de materiais inovadores para aplicações em eletroluminescência. Outras técnicas que poderiam ser consideradas para um esclarecimento da dopagem ou não do ZnO pelo Eu^{3+} seriam EXAFS ou XAFS, STEM com detector de alto ângulo, o qual é sensível ao número atômico, ou ainda EELS. No entanto, deve ser levada em conta a baixa concentração deste íon no meio, de 0,5 %mol comparado à concentração de ZnO.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Özgür, Ü., Alivov, Ya. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301, **2005**.
2. Weintraub, B., Zhou, Z, Li, Y., Deng, Y., *Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications*, *Nanoscale*, 2, 1573-1587, **2010**.
3. Rodnyi, P. A., Khodyuk, I. V., *Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide (Review)*, *Opt. Spectrosc+*, 11, 776-785, **2011**.
4. Miller, B. J. A., Martin-Luengo, M. A., Vong, M. S. W., Wang, Y., Self, V. A., Chapman, S. M., Sermon, P. A., *Junctions between CuO_x and ZnO_y in sensors for CO and catalysts for CO hydrogenation*, *J. Mater. Chem.*, 7, 2155-2160, **1997**.
5. Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J. L., *ZnO – nanostructures, defects and devices*, *Mater. Today*, 80, 40-48, **2007**.
6. Lima, S. A. M., Sigoli, F. A., Jafelicci Jr., M., Davolos, M. R., *Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide*, *Int. J. Inorg. Mater.*, 3, 749-754, **2001**.
7. Studenikin, S. A., Golego, N., Cocivera, M., *Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis*, *J. Appl. Phys.*, 84, 2287-2294, **1998**.
8. Xu, P. S., Sun, Y. M., Shi, C. S., Xu, F. Q., Pan, H. B., *The electronic structures and spectral properties of ZnO and its defects*, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 199, 286-290, **2003**.
9. Zhang, L., Yin, L., Wang, C., Iun, N., Qi, Y., Xiang, D., *Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 9651-9658, **2010**.
10. Morkoç, Hadis; Özgür, Ümit, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, Ed. WILEY-VCH, **2009**.
11. Klingshirn, C. F., Meyer, B. K., Waag, A., Hoffmann, A., Geurts, J., *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Ed. Springer, **2010**.

12. Chattopadhyay, S., Neogi, S. K., Sarkar, A., Mukadam, M. D., Yusuf, S. M., Banerjee, A., Bandyopadhyay, S., *Defects induced ferromagnetism in Mn doped ZnO*, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323, 363-368, **2011**.
13. Blasse, G., Grabmaier, B. C., *Luminescent Materials*, Ed. Springer, **1994**.
14. Aneesh, P. M., Jayaraj, M. K., *Red luminescence from hydrothermally synthesized Eu-doped ZnO nanoparticles under visible excitation*, *Bull. Mater. Sci.*, 33, 227-231, **2010**.
15. Dorenbos, P., van der Kolk, E., *Conference on Gallium Nitride Materials and Devices II*, 6473, 647313, **2007**.
16. Yang, C.-C., Cheng, S.-Y., Lee, H.-Y., Chen, S.-Y., *Effects of phase transformation on photoluminescence behavior of ZnO:Eu prepared in different solvents*, *Ceram. Int.*, 32, 37, **2006**.
17. Pereira, A. S., Peres, M., Soares, M. J., Alves, E., Neves, A., Monteiro, T., Trindade, T., *Synthesis, surface modification and optical properties of Tb³⁺-doped ZnO nanocrystals*, *Nanotechnology*, 17, 834, **2006**.
18. Jiang, N., Ye, S., Qiu, J., *Electron energy-loss spectroscopy study of Yb doped ZnO*. *J. Appl. Phys.*, 108, 083535, **2010**.
19. Shannon, R. D., Prewitt, C. T., *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides*, *Acta Cryst.*, B25, 925, **1969**.
20. Jia, W., Monge, K., Fernandez, F., *Energy transfer from the host to Eu³⁺ in ZnO*, *Opt. Mater.*, 23, 27-32, **2003**.
21. Lima, S. A. M., Sigoli, F. A., Davolos, M. R., *Pechini's solution as precursor for Eu(III)-containing ZnO films*, *J. Solid State Chem.*, 171, 287-290, **2003**.
22. Lima, S. A. M., Davolos, M. R., Quirino, W. G., Legnani, C., Cremona, M., *Low-voltage electroluminescence of europium in zinc oxide thin films*, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 023503, **2007**.
23. Zeng, X., Yuan, J., Zhang, L., *Synthesis and Photoluminescent Properties of Rare Earth Doped ZnO Hierarchical Microspheres*, *J. Phys. Chem. C*, 112, 3503-3508, **2008**.
24. Liu, Y., Luo, W., Li, R., Liu, G., Antonio, M. R., Chen, X., *Optical Spectroscopy of Eu³⁺ Doped ZnO Nanocrystals*, *J. Phys. Chem. C.*, 112, 686-694, **2008**.

25. Liu, Y., Luo, W., Li, R., Chen, X., *Spectroscopic evidence of the multiple-site structure of Eu^{3+} ions incorporated in ZnO nanocrystals*, *Opt. Lett.*, 32, 566, **2007**.
26. Shahmoradi, B., Soga, K., Ananda, S., Somashekar, R., Byrappa, K., *Modification of neodymium-doped ZnO hybrid nanoparticles under mild hydrothermal conditions*, *Nanoscale*, 2, 1160-1164, **2010**.
27. Hong, J.-H., Cong, C.-J., Zhang, Z.-G., Zhang, K.-L., *A new photoluminescence emission peak of ZnO-SiO₂ nanocomposites and its energy transfer to Eu^{3+} ions*, *J. Phys. Chem. Sol.*, 68, 1359-1363, **2007**.
28. Mbule, P. S., Mhlongo, G. H., Pitale, S. S., Swart, H. C., Ntwaeaborwa, O. M., *Sensitizing effects of ZnO quantum dots on red-emitting Pr^{3+} -doped SiO₂ phosphor*, *Physica B*, 407, 1607-1610, **2012**.
29. Ozin, G.A., Arsenault, A. C., Cademartiri, L., *NANOCHEMISTRY: A Chemical Approach to Nanomaterials*, 2nd Ed., RSC Publishing, **2009**.
30. Smart, L. E., Moore, E. A., *Solid State Chemistry: An Introduction*, CRC, 3rd Ed., **2005**.
31. Mazali, I. O., Romano, R., Alves, O. L., *Integrated chemical systems built using nanoporous glass/ceramics as substrates*, *Thin Solid Films*, 495, 64-67, **2006**.
32. Carneiro, N. M., Nunes, W. C., Borges, R. P., Godinho, M, Fernandez-Outon, L. E., Macedo, W. A. A., Mazali, I. O., *NiO Nanoparticles Dispersed in Mesoporous Silica Glass*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 18773-18778, **2010**.
33. Mazali, I. O., Souza Filho, A. G., Viana, B. C., Mendes Filho, J., Alves, O. L., *Size-controllable synthesis of nanosized-TiO₂ anatase using porous Vycor glass as template*, *J. Nanopart. Res.*, 8, 141-148, **2006**.
34. Mazali, I.O., Viana, B.C., Alves, O.L. Mendes Filho, J., Souza Filho, A.G., *Structural and vibrational properties of CeO₂ nanocrystals*, *J. Phys. Chem. Solids*, 68, 622-627, **2007**.
35. Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O., *Morphology and phase modifications of MoO₃ obtained by metallo-organic decomposition processes*, *Mater. Res. Bull.*, 45, 1707-1712, **2010**.

36. Santos, E. B., de Souza e Silva, J. M., Mazali, I. O., *Raman spectroscopy as a tool for the elucidation of nanoparticles with core-shell structure of TiO₂ and MoO₃*, *Vib. Spectrosc.*, 54, 89-92, **2010**.
37. Corrêa, D. N., de Souza e Silva, J. M., Santos, E. B., Sigoli, F. A., Souza Filho, A. G., Mazali, I. O., *TiO₂- and CeO₂-Based Biphasic Core-Shell nanoparticles with Tunable Core Sizes and Shell Thicknesses*, *J. Phys. Chem. C*, 115, 10380-10387, **2011**.
38. Cangussu, D., Nunes, W. C., Corrêa, H. L. S., Macedo, W. A. A. M, Knobel, M., Alves, O. L., Filho, A. G. S., Mazali, I.O., *γ-Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in porous Vycor glass: A magnetically diluted integrated system*, *J. Appl. Phys.*, 105, 013901, **2009**.
39. Iwamoto, M., Abe, T., Tachibana, Y., *Control of bandgap of iron oxide through its encapsulation into SiO₂-based mesoporous materials*, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 155, 143-153, **2000**.
40. Schoenhalz, A. L., Arantes, J. T., Fazio, A., Dalpian, G. M., *Surface and Quantum Confinement Effects in ZnO Nanocrystals*, *J. Phys. Chem. C*, 114, 18293-18297, **2010**.
41. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd Edition, Ed. Wiley, New York, **2001**.
42. Yao, B., Shi, H., Bi, H., Zhang, L., *Optical properties of ZnO loaded in mesoporous silica*, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 6265-6270, **2000**.
43. Panigrahi, S., Bera, A., Basak, D., *Ordered dispersion of ZnO quantum dots in SiO₂ matrix and its strong emission properties*, *J. Coll. Interf. Sci.*, 353, 30-38, **2011**.
44. Yakuphanoglu, F., *Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method*, *J. Alloy Compd.*, 507, 184-189, **2010**.
45. Sze, S. M., Ng, K. K., *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
46. Tkachenko, O. P., Klementiev, K. V., Löffler, E., Ritzkopf, I., Schüth, F., Bandyopadhyay, M., Grabowski, S., Gies, H., Hagen, V., Muhler, M., Lianhai Lu, Fischer, R. A., Grünert, W., *The structure of zinc and copper oxide species*

- hosted in porous siliceous matrices, Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4325-4334, **2003**.
47. Gärtner, N., Dremov, V., Müller, P., Kisch, H., *Bandgap Widening of Titania through Semiconductor Support Interactions*, *Chem. Phys. Chem.*, 6, 714-718, **2005**.
48. Zhang, W.-H., Shi, J.-L., Wang, L.-Z., Yan, D.-S., *Preparation and characterization of ZnO clusters inside mesoporous silica*, *Chem. Mater.*, 12, 1408-1413, **2000**.
49. Dupree, R., Holland, D., McMillan, P.W., Pettifer, R. F., *The Structure of Soda-Silica Glasses: A MAS NMR Study*, *J. Non-Cryst. Solids*, 68, 399-410, **1984**.
50. Rosa, I. L. V., Oliveira, L. H., Longo, E., Varela, J. A., *Synthesis and Photoluminescence Behavior of the Eu³⁺ Ions as a Nanocoating over a Silica Stöber Matrix*, *J. Fluoresc.*, 21, 975-981, **2011**.
51. Chakrabarti, S., Das, D., Ganguli, D., Chaudhuri, S., *Tailoring of room temperature excitonic luminescence in sol-gel zinc oxide-silica nanocomposite films*, *Thin Solid Films*, 441, 228-237, **2003**.
52. Bahadur, A., Dwivedi, Y., Rai, S. B., *Structural and spectroscopic diagnosis of Eu:ZnO and Eu:Yb:ZnO glass and ceramics*, *Spectrochim. Acta A*, 91, 217-221, **2012**.
53. Tsuji, T., Terai, Y., Kamarudin, M. H. B., Yoshida, K., Fujiwara, Y., *Concentration quenching in Eu-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition*, *J. Lum.*, 132, 3125-3128, **2012**.
54. Wang, M., Huang, C., Huang, Z., Guo, W., Huang, J., He, H., Wang, H., Cao, Y., Liu, Q., Liang, J., *Synthesis and photoluminescence of Eu-doped ZnO microrods prepared by hydrothermal method*, *Opt. Mater.*, 31, 1502-1505, **2009**.
55. Fang, T.-H., Chang, Y.-S., Ji, L.-W., Prior, S. D., Water, W., Chen, K.-J., Fang, C.-F., Fang, C.-N., Shen, S.-T., *Photoluminescence characteristics of ZnO doped with Eu³⁺ powders*, *J. Phys. Chem. Sol.*, 70, 1015-1018, **2009**.