

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Caracterização Microestrutural, Morfológica e Óptica de
Filmes Anódicos de ZrO_2 ”**

Francisco Trivinho Strixino*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S918cm

Strixino, Francisco Trivinho.

Caracterização microestrutural, morfológica e óptica de filmes anódicos de ZrO_2 / Francisco Trivinho Strixino. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

92 f.

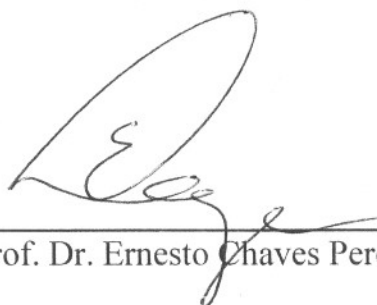
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Físico-química. 2. Filmes anódicos. 3. Luminescência.
4. Dopagem anódica. 5. Európio. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

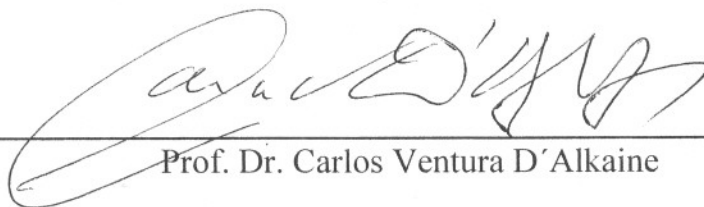
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Francisco Trivinho Strixino** realizado em 17 de dezembro de 2007:*




Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



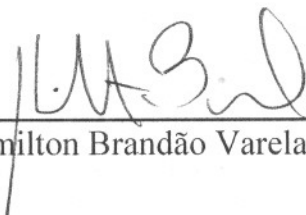
Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti



Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque



Acho que o quintal onde a gente brincou é maior do que a cidade. A gente só descobre isso depois de grande. A gente descobre que o tamanho das coisas há que ser medido pela intimidade que temos com as coisas. Há de ser como acontece com o amor. Assim, as pedrinhas do nosso quintal são maiores do que as outras pedras do mundo. Justo pelo motivo da intimidade.

(Manoel de Barros, Memórias Inventadas: A
infância)

....só posso desejar uma coisa a vocês: a boa sorte de estarem em um lugar onde sejam livres para manter o tipo de integridade [honestidade científica] que eu descrevi e onde não se sintam forçados a perder sua integridade por necessidade de manter sua posição na organização, ou o apoio financeiro, ou coisas assim. Que vocês possam ter essa liberdade.

(Richard Phillips Feynman, Deve ser Brincadeira, Sr. Feynman!)

Para Amanda, Papai e Mamãe.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Ernesto, meu orientador desde a Iniciação Científica. Sua obstinação científica transformou-se em exemplo e incentivo para que eu conseguisse ultrapassar as barreiras que se interpuseram em meu caminho. Passados dez anos, sei que tenho nele não apenas uma referência acadêmica, mas um amigo.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Química da UFSCar, representadas aqui pelas suas secretárias Cristina, Ariane e Luciani e seus coordenadores, sempre prontos a nos ajudar a resolver as questões burocráticas que fazem parte da vida acadêmica. Ao Departamento de Química da UFSCar e ao LIEC pela infra-estrutura concedida, bem como aos seus funcionários Ademir, Edilson, Joãozinho, Rorivaldo, Madalena, Dani, e claro a Rosinha.

Agradeço também aos professores do PPG-Q pelo empenho dedicado na formação de seus alunos. Agradeço especialmente aos Professores Carlos D'Alkaine pela participação ativa em meu seminário, aos Profs. Ronaldo e Adhemar pela participação atenciosa no exame de qualificação.

Aos Profs.(a) Lúcia, Cauê, Emerson, Chico Guimarães e Carlos Paiva, que apesar de suas tarefas e atividades diárias, puderam ainda dispor de seu tempo para me ouvir e ajudar a resolver as questões que pareciam sem solução durante o andamento do trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos amigos do laboratório, que participaram diariamente deste trabalho, agradecer sempre é pouco. Amigos como Valéria, Kênia, Cris Pontes, Roberto, Leandro, Bidu, Jana, Márcia, Flora, Mercedes, Mario, Julio, Sherlan, Alex, Aline, Fernando, Fran, Fabio, as Lucianas, Mariana e outros que posso não me recordar agora, mas que auxiliaram muito durante os diálogos científicos. Suas contribuições certamente estão presentes nesta tese. Porém, o convívio com todos que por lá passaram ao longo destes 10 anos foi fundamental para meu desenvolvimento pessoal e para tornar menos estressante o ambiente de trabalho. Cabe aqui um agradecimento especial aos amigos Rodrigo e Eveline, que estiveram sempre na intersecção entre minha vida acadêmica e pessoal.

De dentro de minha casa partiu o maior exemplo de amor e vida, tanto acadêmica quanto pessoal. Agradeço aos meus pais, Giovanni e Susana, pelo apoio e incentivo constante, no trabalho e na vida. Não posso deixar de agradecer também aos meus irmãos, Beto e Piccolo. Agradeço também àqueles que hoje são parte dessa família: Lu, Dindo, Marina, Marcello, vó Cacilda, vô Juca e Juliana. E em especial à minha querida e carinhosa Amanda, sempre presente em todos os momentos difíceis.

Lista de Tabelas

TABELA 2.I: Tamanhos de cristalitos das fases monoclinicas e tetragonal em função da densidade de carga da anodização para os filmes de ZrO ₂ preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	29
TABELA 3.I: Parâmetros de Célula e tamanho de cristalito do ZrO ₂	46
TABELA 4.I: Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação isotrópica para o ZrO ₂ puro e dopado com íons Eu(III).....	67
TABELA 4.II: Parâmetros espectroscópicos extraídos da deconvolução do espectro de absorvância (Figura 3.4) do ZrO ₂ puro e dopado com íons Eu(III).	70

Lista de Figuras

FIGURA 1.1: Centros de cor comuns em haletos alcalinos (MX). Estes incluem centros com excesso de elétrons (centro-F) e seus defeitos respectivos (o centro-F ⁻ possui um elétron a mais; o centro-F _A é um centro-F com um cátion adjacente impuro; o centro-F ₂ representa a junção de dois centros-F). Fonte: HAYES, W., <i>Defects and defect processes in nonmetallic solids</i> . 1985, New York: John Wiley & Sons, Inc. 229.....	11
FIGURA 2.1: Curva de voltagem em função da densidade de carga para a anodização de Zr em (Esquerda) ácido oxálico 0,05 M, $i = 24 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e (Direita) ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	25
FIGURA 2.2: (Esquerda) Densidade de corrente e (Direita) Temperatura em função da densidade de carga na transição (Q_T). Filmes de ZrO ₂ preparados em ácido oxálico 0,05 M.....	26
FIGURA 2.3: Espectros de difração de raio-x para filmes de ZrO ₂ obtidos em diferentes densidades cargas de anodização. Todos os filmes de óxido preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. 1 – Fase Hexagonal. 2 – Fase Monoclínica 3 – Fase Tetragonal.....	28
FIGURA 2.4: (A) Tamanho de Cristalito e (B) Microdeformação isotrópica da fase Monoclínica em função da densidade de carga. Filmes de óxido preparados em ácido fosfórico 0.1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	30
FIGURA 2.5: Espectros de difração de raio-x para filmes obtidos em diferentes densidades de carga de anodização ilustrando os picos de difração mais intensos da fase monoclínica e tetragonal. Filmes de ZrO ₂ foram preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	31
FIGURA 2.6: Micrografias das vistas superiores de filmes de óxido de zircônio preparados em solução contendo H ₃ PO ₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As densidades de cargas utilizadas em cada filme são: (A) $3,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (B) $4,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (C) $12,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (D) $19,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (E) $28,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (F) $35,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (G) $43,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e (H) $57,6 \text{ Ccm}^{-2}$	35
FIGURA 2.7: Micrografias da vista superior e lateral de filmes de óxido de zircônio preparados em solução contendo H ₃ PO ₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A densidade de carga utilizada em cada filme foi de $28,8 \text{ Ccm}^{-2}$	36

FIGURA 2.8: Fotografias do eletrodo de zircônio sendo anodizado no início do processo de ruptura. Repare a intensa geração de sparks durante o processo de ruptura anódica. ...	36
FIGURA 3.1: Ilustração do formato de corte das placas de zircônio para a anodização. Repare na região marcada em preto. Esta região necessita de uma grande atenção durante a anodização para se evitar infiltrações indesejadas durante a anodização. Uma proteção prévia com tinta spray comercial a base de TiO_2 (cor preta) para revestimentos de escapamentos de motocicletas foi utilizada. Esta tinta resiste a temperaturas intensas e tem uma boa resistência química. Após a fixação do eletrodo em formato de bandeira no jacaré, a haste é totalmente revestida por fita Teflon [®] exhaustivamente.	42
FIGURA 3.2: Configuração da mesa óptica contendo o LASER utilizado nas medidas ópticas.	43
FIGURA 3.3: Curva de Voltagem em função da densidade de carga para a anodização do ZrO_2 em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$	44
FIGURA 3.4: Espectro de raio-x para filme de ZrO_2 anodizado em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. (◆) Fase Monoclínica, (◻) Fase Tetragonal e (■) Fase Hexagonal (Zr metálico).	45
FIGURA 3.5: Micrografias (vista do topo) para filmes de ZrO_2 preparados em solução de (A) H_3PO_4 0,1M e (B) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$	47
FIGURA 3.6: Espectros de absorção (Kubelka-Munk) e emissão para o filme de ZrO_2 preparado em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. (λ_{exc} 325 nm).	49
FIGURA 3.7: Efeito da espessura do filme de ZrO_2 em filmes preparados em diferentes densidades de carga na intensidade integrada de luminescência e de absorção-F(R) para amostras preparadas em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$	49
FIGURA 3.8: Espectros de emissão para filmes de ZrO_2 preparados em soluções contendo dois eletrólitos diferentes (H_3PO_4 0,1 M e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,05 M), densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. ($\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$).	52
Figura 3.9: Intensidade de Fotoluminescência integrada e normalizada em função do tempo de tratamento térmico e das condições utilizadas para o filmes de ZrO_2 preparado em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Detalhe: Experimento de Termogravimetria.	54

FIGURA 3.10: Espectro de EPR em duas intensidades de microondas para amostra de ZrO_2 preparada em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C .	56
FIGURA 3.11: Espectro de EPR em duas intensidades de microondas para amostra de ZrO_2 após o RTA (5 minutos, 300°C e N_2) preparadas em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C .	57
FIGURA 4.1: Curva de voltagem em função da densidade de carga para a anodização do ZrO_2 em meio de H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + $EuCl_3$ $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$.	65
FIGURA 4.2: Difractogramas de raio-x para as amostras de ZrO_2 pura e dopada com Eu(III). Realce: ampliação da região de 2θ com principais picos de Bragg. (◆) Fase Monoclínica, (■) Fase Tetragonal e (●) Fase Hexagonal.	66
FIGURA 4.3: Espectro de emissão do ZrO_2 dopado com íons Eu(III) preparado em solução eletrolítica contendo H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + $EuCl_3$ $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$. Laser $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ (3,85 eV) e $T = 4.7\text{K}$. Detalhe: ampliação das linhas de emissão do íon E(III).	68
FIGURA 4.4: Espectros de absorção corrigidos pela equação de Kubelka-Munk para as amostras de ZrO_2 pura e dopada com Eu(III) preparadas em solução eletrolítica contendo H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + $EuCl_3$ $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20^\circ\text{C}$. As setas indicam a energia de excitação do Laser durante as medidas de fotoluminescência.	69
FIGURA 6.1: Fotografia digital registrada em um microscópio óptico da seção transversal do eletrodo de trabalho embutido em resina de poliéster. A magnificação utilizada foi de 400x e a resolução máxima da câmera digital (1280x1024).	78
FIGURA 6.2: Fluxograma representativo do método de cálculo da espessura do filme de óxido de zircônio ao longo da anodização.	80
FIGURA 6.3: Curva de anodização do ZrO_2 em diferentes densidades de carga e as espessuras calculadas de cada filme preparado em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C .	81

Caracterização Microestrutural, Morfológica e Óptica de Filmes Anódicos de ZrO_2

Resumo

Neste trabalho descrevemos algumas das propriedades do ZrO_2 anódico, entre elas sua microestrutura, sua morfologia e sua luminescência. O estudo da microestrutura deste óxido anódico durante o processo de ruptura revelou que sua natureza é semelhante àqueles obtidos por outros métodos de síntese. Entretanto, uma transição na região de ruptura demonstra o aparecimento de fases não estáveis em temperatura ambiente (fase tetragonal metaestável). Estes resultados foram explicados em termos de variações no tamanho de cristalito e na microdeformação dos óxidos durante o processo de ruptura. A morfologia dos filmes de óxido de zircônio revelou uma superfície distribuída por estruturas semelhantes a “bolhas” que surgem após uma determinada densidade de carga. A adsorção de bolhas de oxigênio proveniente da eletrólise da água modifica a morfologia do óxido formado nestes locais.

Uma banda larga de emissão entre 350 e 600 nm é observada nos filmes de ZrO_2 quando excitados em 325nm. A natureza e a origem desta emissão é proposta como sendo consequência da existência de defeitos estruturais (centros-F e íons Zr^{3+}) gerados durante a ruptura eletrolítica. As teorias sobre o mecanismo de ruptura e as interpretações de medidas de Rapid Thermal Annealing (RTA) e REP reforçaram estas propostas.

O trabalho foi finalizado com a obtenção do ZrO_2 dopado anodicamente com íons Eu^{3+} . A análise microestrutural destes óxidos revelou que estes íons luminescentes estavam incorporados na matriz do óxido e sua dopagem foi explicada em termos do mecanismo de dopagem anódica.

Microstructural, Morphological and Optical Characterization of Anodic ZrO₂ Films

Abstract

In this work, we described some of the anodic ZrO₂ properties such as microstructure, morphology and luminescence. The microstructural analysis during the breakdown process reveals that the oxide nature is similar to those oxides prepared by other methods. Nevertheless, a transition in the breakdown region is associated with the presence of crystallographic phases not stable at ambient temperature (tetragonal metastable phase). These results were explained in terms of changes in the crystallite size and microstructural of the oxide during the breakdown process. The morphology of the anodic oxides reveals a surface contained a high distribution of “blisters” structure. The adsorption of oxygen gas originated from the electrolysis of water modifies the oxide morphology at that spots location.

A broad emission band between 350-600 nm is observed in ZrO₂ films when excited at 325 nm. The origin and nature of this emission is proposed to be related to the existence of structure defects (F-centers and Zr³⁺ ions) inside the oxide generated during the breakdown process. Theories about the breakdown mechanism and the analyses of the Rapid Thermal Annealing and EPR data reinforced this proposition.

The work was finalized with the production of anodic doped ZrO₂ with Eu³⁺. The microstructural analysis reveals that these luminescent ions are located inside the oxide matrix and the anodic doping was explained in terms of the breakdown process.

Sumário

<i>Lista de Tabelas</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>viii</i>
<i>Resumo</i>	<i>xi</i>
<i>Abstract</i>	<i>xii</i>
1. Introdução	1
1.1. Óxidos Anódicos de Metais Válvula: o caso do ZrO_2	3
1.2. Morfologia e Microestrutura de Óxidos de Zircônio.....	7
1.3. Luminescência do Óxido de Zircônio.....	9
1.4. Modificação das Propriedades Luminescente em Óxidos de Zircônio	16
2. Mudanças Microestruturais e Morfológicas durante a Ruptura Anódica de Filmes de ZrO_2	21
2.1. Introdução	21
2.2. Procedimento Experimental	23
2.3. Resultados.....	24
2.4. Discussão.....	31
2.5. Dados Complementares - Morfologia do Óxido de Zircônio Anódico	33
2.6. Conclusões	37
3. A fotoluminescência do Óxido de Zircônio Anódico	39
3.1. Introdução	39
3.2. Procedimento Experimental	41
3.3. Resultados e Discussão	43
3.3.1. Processo de Anodização do Zircônio.....	43
3.3.2. Análise Microestrutural e Morfológica.....	45
3.3.3. Fotoluminescência no Óxido de Zircônio preparado Anodicamente	47
3.4. Dados Complementares - Medidas de EPR.....	55
3.5. Conclusões	58

4.	<i>Fotoluminescência, microestrutura e morfologia em ZrO₂ anódico dopado com íons Eu(III)</i>	61
4.1.	Introdução	61
4.2.	Materiais e Métodos	63
4.3.	Resultados	64
4.3.1.	Curvas de anodização	64
4.3.2.	Caracterização Microestrutural das Amostras Dopadas com Eu(III)	65
4.3.3.	Caracterização Óptica	67
4.1.	Discussões	70
4.2.	Conclusões	72
5.	<i>Conclusões Gerais</i>	75
6.	<i>Processamento de Imagens</i>	77
6.1.	Cálculo da Espessura	77
7.	<i>Referências Bibliográficas</i>	83

Capítulo 1

Em razão da diversidade dos resultados, optamos por apresentar esta Tese de doutoramento em formato segmentado, onde cada capítulo, com exceção do primeiro, constitui integralmente um trabalho único na forma de artigo, apresentação que tem sido tendência em vários programas de pós-graduação não apenas no Brasil. Entretanto, tais capítulos apresentam resultados adicionais não constantes quando da publicação desses artigos, de forma a aprofundar a discussão. Acreditamos que esse formato não compromete a profundidade e qualidade da análise empreendida, mas sim facilite a leitura do trabalho como um todo.

1. Introdução

Desde a década de 50, filmes anódicos de metais válvula, tais como Nb_2O_5 ¹⁻⁵, Ta_2O_5 ^{2,4,6} e ZrO_2 ^{2,7,8}, entre outros, têm sido estudados visando a construção de elementos de circuitos eletrônicos a partir destes materiais. Apesar da facilidade de preparação, o grande número de defeitos eletrônicos e estruturais que se formam durante sua preparação em meio aquoso impediram a utilização destes materiais para esta finalidade. Entretanto, estes materiais voltaram a ser estudados na década de 90 devido à possibilidade de se obter materiais nanoestruturados com propriedades antes não estudadas, como por exemplo, a obtenção de fases cristalinas estáveis à temperatura ambiente, após a adição de alguns sais contendo elementos específicos na solução eletrolítica. Além destas, temos as propriedades luminescentes, observadas na Alumina Anódica Porosa (*AAP*) ou no ZrO_2 preparado anodicamente (pela primeira vez descrita nesta tese). Estas propriedades, antes não exploradas nestes materiais, tornaram estes óxidos anódicos

novamente interessantes do ponto de vista tecnológico. Entretanto, levando em consideração o caráter mais fundamental dos estudos sobre o mecanismo de crescimento destas nanoestruturas, muitos estudos ainda vêm sendo desenvolvidos desde a década de 50 até o início dos anos 80. Entretanto, mesmo após estas descobertas, muitas questões de caráter fundamental ainda não possuem uma resposta definitiva sobre os mecanismos de crescimento, do transporte de carga através do filme e dos fenômenos que ocorrem na região de ruptura observados nestes materiais⁸.

Mais recentemente, o estudo da formação de filmes de óxidos de metais válvula crescidos anodicamente, especialmente sobre alumínio, foi retomado devido à possibilidade de utilização dos poros formados como “templates” para o crescimento de nanoestruturas⁹. Porém, o domínio da síntese de poros com arranjos organizados não garantiu o surgimento de uma proposta definitiva sobre o mecanismo de formação desses poros e sobre as razões do ordenamento de sua distribuição.

Diferentes modelos foram propostos a fim de descrever o processo de ruptura eletrolítica. Ikonopisov^{10,11} propôs um modelo para explicar o fenômeno da ruptura dielétrica baseado na avalanche de elétrons e, em seus trabalhos, o autor propõe o comportamento da dependência do potencial de ruptura, i.e, o potencial onde tem início o processo oscilante. Albella *et al.*¹² desenvolveram um modelo que leva em consideração que o eletrólito não é somente fonte de íons O^{2-} para o crescimento do filme de óxido como também atua como um cátodo líquido que completa o circuito elétrico do sistema. Comparando-se estes dois modelos^{10,11}, é possível perceber que os princípios básicos foram mantidos e apenas um parâmetro a mais foi considerado no segundo: o efeito da impureza aniônica (eletrólito).

Outro modelo de explicação do fenômeno de oscilação de potenciais é o de ruptura mecânica¹³. Segundo esta proposta, tensões mecânicas aparecem no interior do filme de óxido durante o processo de crescimento

que o levam à ruptura. O consumo de átomos de oxigênio para o crescimento do óxido produz mudanças na razão entre o volume específico do óxido e o volume específico de metal consumido durante a anodização, denominado de coeficiente Pilling-Bedworth (PB), que depende do metal a ser anodizado. Se o coeficiente PB é maior do que a unidade, como é o caso da maioria dos metais-válvulas, a tendência é gerar tensões de compressão dentro do óxido. Isso ocorre porque a velocidade de migração dos ânions de oxigênio em direção à interface metal-óxido é maior que o deslocamento dos cátions metálicos em direção à interface óxido-eletrólito e, nesse caso, o crescimento do óxido é favorecido próximo a interface metal-óxido. A liberação de tensões acumuladas no interior do filme pode superar sua resistência mecânica e levar ao surgimento da ruptura. Di Quarto *et al.*¹⁴ apresentaram um modelo para a ruptura mecânica baseado em seus resultados experimentais da anodização do zircônio. Por esse modelo, a ruptura mecânica ocorre bem antes da verdadeira ruptura eletrolítica, que é caracterizada pela presença de centelhas (sparks) e corresponderia ao aparecimento de um ombro na curva de anodização durante a formação do filme, seguido de um posterior aumento de espessura, porém com uma velocidade menor.

1.1. Óxidos Anódicos de Metais Válvula: o caso do ZrO_2

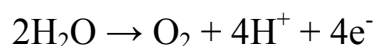
Este tópico tem por objetivo apresentar, em linhas gerais, aspectos do mecanismo de ruptura em filmes de óxidos anódicos e como as variáveis de preparação (pH e concentração do eletrólito, temperatura e densidade de corrente ou potencial aplicado) estão associadas aos fenômenos de transporte de carga e à estrutura dos óxidos formados.

O crescimento de óxidos anódicos em metais válvula como o Zr:



é determinado por um mecanismo de alto campo^{15,16}: isto significa que o transporte de íons dentro do óxido, que depende exponencialmente da intensidade do campo, é a etapa determinante da reação acima. Como conseqüência, observa-se um aumento linear da espessura do óxido barreira com o potencial de eletrodo em regime de corrente constante. Segundo Schultze *et al.*¹⁵, como a densidade de corrente aplicada depende exponencialmente da intensidade do campo, um aumento localizado de espessura no filme de óxido barreira causa uma queda momentânea da intensidade deste campo e uma decaimento exponencial da densidade de corrente. Isto faz com que o óxido sempre cresça preferencialmente nas partes mais finas do óxido barreira até atingir uma espessura média máxima, resultando em um crescimento quase homogêneo do filme.

Segundo Pearson *et al.*¹⁷, é muito provável que a principal etapa para a captura de íons do eletrólito durante a anodização tenha início através da adsorção destas espécies no eletrodo. De um modo geral, a adsorção de ânions provenientes do eletrólito terá preferência em eletrodos polarizados positivamente e competirá com os ânions OH⁻ gerados durante a eletrólise da água. Por outro lado, a diminuição do pH do eletrólito próximo à superfície do eletrodo facilitará a captura destes íons por causa da liberação de H⁺ durante a eletrólise da água:



Este mecanismo de competição entre OH⁻ e H⁺ durante a anodização é pouco provável tendo-se em vista a intensidade do processo de ruptura que ocorre no eletrodo. Além disso, estes autores^{17,18} sugerem que em algumas condições de preparo, reações na interface óxido-solução poderiam ocasionar

o que chamaram de “caminhos de difusão curto-circuitados”, que permitiriam o rápido movimento de íons de oxigênio do eletrólito para o interior do óxido até a interface metal-óxido. Além disso, os autores verificaram que com o aumento da densidade de corrente, ocorre um aumento da velocidade de crescimento do óxido que, por sua vez, proporciona o aumento do transporte de Zr^{4+} , podendo este atingir valores próximos ao número de transporte do O^{2-} dentro do óxido.

Em síntese, de acordo com estes autores^{17,18}, podem existir três formas de incorporação de íons durante anodização:

- 1) A partir do substrato metálico^{19,20};
- 2) Através da interface metal-óxido^{17,18};
- 3) A partir do eletrólito^{21,22}.

A incorporação de metais a partir do substrato metálico é proveniente de impurezas contidas no metal que se originaram no processo de fabricação, que no caso do Zr, pode conter Hf, Fe, Ti, entre outros²³.

As impurezas encontradas na interface metal-óxido são geralmente provenientes do processo de pré-tratamento do substrato antes da anodização^{18,24}. Neste caso, as soluções de eletropolimento, polimento químico e impurezas contidas em lixas (polimento mecânico) podem acarretar na contaminação após a anodização.

Por outro lado, as impurezas provenientes do eletrólito são as mais interessantes, do ponto de vista de modificação de propriedades elétricas. Neste caso, o eletrólito deveria ter pH ácido e conter ânions ou cátions que poderiam substituir tanto o Zr^{4+} ou átomos de oxigênio na rede cristalina.

Diversos autores^{17,18,21,25-30} encaram o efeito do eletrólito (introduzindo impurezas na matriz do óxido) e o alto campo elétrico aplicado durante o crescimento dos óxidos como maior responsável na modificação das propriedades nos óxidos anódicos. Com o objetivo de estudar os fenômenos de transporte de carga durante a anodização, Shimizu *et al.*²⁵ e

Habazaki *et al.*²⁶ realizaram estudos em substratos metálicos contendo duas camadas com metais válvula distintos. Tendo em mente as características do óxido que seria formado (cristalino ou amorfo) e as propriedades de transporte de cada camada, estes autores puderam estudar as propriedades de transporte de metal não em contato com o eletrólito durante a anodização, neutralizando o efeito dos “caminhos de difusão curto-circuitados” localizados na interface óxido-solução de Pearson *et al.*¹⁸. Ao escolher uma configuração de Al sobre Zr, Shimizu *et al.*²⁵ puderam analisar os efeitos de transporte de oxigênio durante a anodização do Zr, o que os permitiu concluir que a geração de defeitos na estrutura do óxido era causada exclusivamente pelo transporte preferencial de oxigênio durante a anodização.

Por outro lado, alguns autores^{24,31,32} dedicaram-se ao estudo da maneira como o eletrólito influencia nas propriedades dos óxidos anódicos realizando medidas de foto-corrente e impedância eletroquímica *in-situ* durante a anodização antes do início da ruptura eletrolítica. Goossens *et al.*³¹ utilizando medidas de impedância eletroquímica, mostraram que o potencial observado durante o crescimento do filme anódico é proporcional à espessura do óxido e pode estar igualmente distribuído ao longo de toda a interface metal-óxido. Di quarto *et al.*²⁴ chegaram a conclusão que o óxido formado apresenta uma estrutura dupla de camada, sendo a mais externa hidratada e a interna o óxido em seu estado mais puro. Esta característica química da camada mais externa faz com que a absorção do band gap nestes materiais seja em menor energia (~3 eV) quando comparado ao band gap do ZrO₂ (~5 eV). Isto explica o uso deste óxido em catálise heterogênea³³.

1.2. *Morfologia e Microestrutura de Óxidos de Zircônio*

A morfologia e microestrutura de óxidos anódicos podem ser modificadas com o controle das condições de preparo durante a anodização, tais como: composição do eletrólito, temperatura, densidade de corrente ou potencial, pré-tratamento do substrato (polimento mecânico, polimento químico e eletropolimento).

Diversos trabalhos descrevem a preparação eletroquímica de filmes de óxido de zircônio em temperatura ambiente^{7,17,28,34-38}. Segundo Patrino *et al.*³⁸, o óxido de zircônio formado eletroquimicamente se cristaliza durante o crescimento do filme na fase monoclinica. A fase cristalina observada para este óxido em temperatura ambiente é a fase monoclinica, que sofre uma transformação de fase em 1270 °C, quando passa de monoclinica à tetragonal. Em temperaturas mais altas, da ordem de 2370 °C, a zircônia passa de tetragonal à cúbica, fundindo-se, finalmente, em 2680 °C³⁹. Enquanto a transformação de tetragonal à cúbica é completamente reversível, a transformação de tetragonal à monoclinica ocorre durante o resfriamento com uma histerese térmica em 950 °C. Esta última transformação implica ainda em um processo de degradação mecânica do material, uma vez que existe uma diferença significativa entre os volumes molares da fase monoclinica (5,83 g.cm⁻³) e tetragonal (6,10 g.cm⁻³). Desta forma, como altas temperaturas são necessárias ao processamento do material cerâmico, tornou-se importante a busca de soluções de forma a evitar a transformação da fase tetragonal à monoclinica durante o resfriamento da peça. Visando obter a estabilização da fase tetragonal ou da fase cúbica em temperatura ambiente são adicionados dopantes como MgO, CaO, Y₂O₃ e CeO₂^{40,41}. É importante destacar que embora a adição destes dopantes no óxido abaixe a temperatura de transformação da fase monoclinica à tetragonal, ainda assim, estas transformações ocorrem em temperaturas superiores a 900 °C.

A modificação das propriedades microestruturais do ZrO_2 normalmente é feita pela adição de elementos como Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Y^{3+} que podem substituir os átomos de Zr^{4+} na rede cristalina e formar e estabilizar novas fases cristalinas não estáveis em temperatura ambiente⁴²⁻⁴⁴. A introdução destes elementos acarreta a formação de inúmeros tipos de defeitos eletrônicos e estruturais na rede cristalina que são responsáveis pelas propriedades luminescentes normalmente observadas nos filmes de ZrO_2 , questão que discutiremos em detalhe adiante.

Outro fato importante é o stress gerado no óxido durante a anodização. Segundo Diggle *et al.*⁴⁵ vários fatores contribuem para o aparecimento de stress na estrutura do óxido, entre elas:

- 1) A identidade das espécies iônicas envolvidas no processo de transporte de carga. No caso do ZrO_2 ^{46,47}, onde a participação de ânions é predominante, o aparecimento de tensão compressiva é favorecido. Segundo o autor⁴⁵, cálculos teóricos mostraram que esta tensão pode atingir $36.000 \text{ kg/cm}^{-2}$ em casos em que se assume que o transporte de carga é 100% aniônico em Al_2O_3 . Em todo caso, os valores normalmente encontrados estão bem abaixo deste valor para o ZrO_2 ;
- 2) A presença de um campo elétrico através do óxido produz tensão compressiva. A magnitude da tensão é proporcional ao quadrado da intensidade do campo elétrico. Entretanto, com a retirada do campo, a rede do óxido relaxa e a tensão tende a diminuir;
- 3) A presença da camada hidratada também ocasiona aumento na tensão interna do óxido.

Com o objetivo de modificar a morfologia dos óxidos formados, vários autores⁴⁸⁻⁵² reportaram a obtenção de nanotubos ou poros organizados em sistemas anódicos. Alguns deles⁵² obtiveram depósitos altamente

regulares, porém utilizando uma ferramenta de nano-indentação para marcar o substrato antes da anodização. Por outro lado, Tsuchiya *et al.*^{53,54} obtiveram filmes com alta organização de poros e nanotubos em TiO₂ ou ZrO₂ modificando a composição do eletrólito adicionando a ele pequenas quantidades de íons F⁻. Neste caso, acredita-se que estes íons agressivos agem na anodização facilitando o transporte de carga no interior do óxido e a dissolução, fazendo surgir estruturas tubulares altamente organizadas através de um mecanismo ainda não bem compreendido.

Por outro lado, alguns autores utilizaram a técnica de anodização em soluções eletrolíticas contendo fosfatos para anodizar Ti⁵⁵ ou Al⁵⁶ como método alternativo para a obtenção de materiais biocompatíveis. Com isso, os autores conseguiram atingir um grau de contaminação elevado na camada mais externa por ânions do eletrólito e o material produzido pode ser uma alternativa àqueles normalmente utilizados como próteses (hidroxoapatitas).

1.3. Luminescência do Óxido de Zircônio

Em primeiro lugar, é interessante frisar algumas das interações que surgem ao se incidir uma luz na superfície de um sólido; e como inúmeros caminhos de fotoexcitação levam a diferentes processos fotofísicos e fotoquímicos interconectados³³:

- I. Fotoluminescência associada à recombinação entre bandas e a centros de recombinação de defeitos e a centros diretamente excitados pela luz³³;
- II. Fotocondutividade³³;
- III. Formação de defeitos, como transportadores confinados ou pelo deslocamento irregular de íons da rede formando interstícios ou vacâncias³³;

IV. Reações químicas (fotocatalíticas) na superfície dos sólidos através da formação de radicais do tipo O^{\cdot} .

Dentre todos estes processos, esta Tese se concentra no estudo descrito no item I.

A luminescência em sólidos é um fenômeno em que os estados eletrônicos do sólido são excitados por uma fonte de energia externa e a energia de excitação é liberada como luz. Quando a energia vem de uma luz com comprimentos de ondas curtos, normalmente o ultravioleta, este fenômeno é chamado fotoluminescência. Existem dois tipos de fotoluminescência: a intrínseca e a extrínseca. A primeira está relacionada com a luminescência banda-banda, com a existência de éxcitons ou com a luminescência cruzada (entre bandas de átomos diferentes). Apresentam este tipo de fotoluminescência complexos inorgânicos como vanadatos ou tungstatos, fluoretos de alcalino terrosos ou cristais muito puros de Ge ou Si em altas temperaturas⁵⁷.

Em nosso caso, a fotoluminescência extrínseca localizada é a de maior interesse, pois apresenta a luminescência causada intencionalmente pela incorporação de impurezas ou defeitos no sólido. Normalmente, a luminescência deste tipo apresenta espectros de emissão largos e no formato de sino⁵⁸.

O óxido de zircônio é conhecido por apresentar estados eletrônicos localizados dentro do “band gap” normalmente associados com irregularidades da rede cristalina ou à presença de defeitos estruturais, tornando-o ótimo candidato para a utilização em processos fotofísicos e fotoquímicos³³.

Emeline *et al.*³³ apresentam um trabalho detalhado sobre os aspectos ópticos de pó de ZrO_2 . Com o auxílio de medidas de reflectância difusa diferencial, estes autores conseguiram obter vários resultados sobre a natureza e estrutura do estado eletrônico fundamental deste óxido quando

comparado a amostras oxidadas e reduzidas em atmosferas específicas. De acordo com os autores inúmeras entidades opticamente ativas são necessárias para se descrever os processos de absorção e emissão, como elétrons, buracos, vacâncias aniônicas e catiônicas, íons metálicos (Zr^{3+}), centros de cor (vários tipos de Centros-F).

O termo “centro de cor” pode ser usado para qualquer centro óptico-ativo associado a constituintes dentro da rede cristalina, podendo estes ser elétrons ou buracos associados com vacâncias ou interstícios. Distingue-se, portanto, da definição de impureza, por este não ser um elemento distinto, mas ainda representativo da estrutura cristalina.

Inúmeros outros defeitos podem fazer parte da estrutura cristalina. Alguns deles estão representados na Figura 1.1.

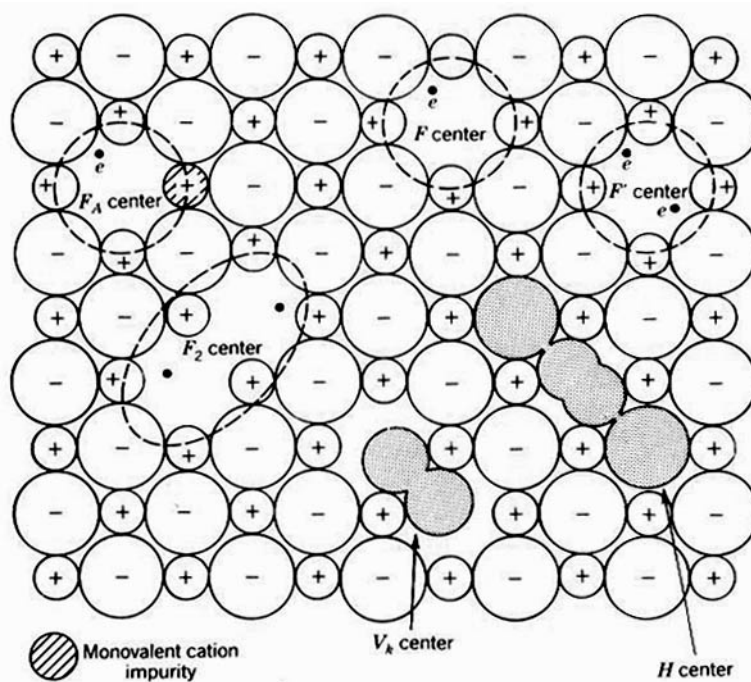


FIGURA 1.1: Centros de cor comuns em haletos alcalinos (MX). Estes incluem centros com excesso de elétrons (centro-F) e seus defeitos respectivos (o centro-F⁻ possui um elétron a mais; o centro-F_A é um centro-F com um cátion adjacente impuro; o centro-F₂ representa a junção de dois centros-F). Fonte: HAYES, W., *Defects and defect processes in nonmetallic solids*. 1985, New York: John Wiley & Sons, Inc. 229.

Os processos de excitação e emissão do ZrO_2 dopado com Ítrio, magnésio, alumínio ou cálcio (fase cúbica) foi extensivamente estudado^{19,59-66}. Petrik *et al.*⁵⁹ realizaram um estudo detalhado dos centros emissores presentes nestes materiais e, segundo os autores, os principais centros emissores e de recombinação nestes sólidos se originam dos defeitos estruturais e eletrônicos ocasionados pela substituição na rede cristalina de átomos de Zr^{4+} por átomos de Y^{3+} . Como esta substituição não é completa, inúmeras vacâncias de oxigênio são geradas levando a formação destes centros opticamente ativos. No caso do óxido de zircônio dopado com ítrio, o longo tempo de relaxamento da emissão (μs) indica a existência de centros de recombinação. Como estes materiais apresentam uma elevada concentração de vacâncias de oxigênio, as emissões observadas são atribuídas a centros-F de vários tipos.

O Centro-F é um tipo de defeito de rede no qual uma vacância aniônica se apresenta preenchida por 1 ou mais elétrons. Usualmente, estes centros são chamados de “centros de cor” devido a sua presença em cristais iônicos (NaCl , KBr) dando-lhe suas cores características na região do visível⁶⁷.

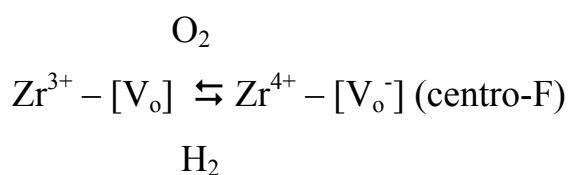
Existem diversos trabalhos na literatura descrevendo alguns centros emissores em óxido de zircônio puro ou dopado preparados termicamente^{63,68-77}. Normalmente estes centros são originados de defeitos na estrutura cristalina e por possuírem elétrons desemparelhados podem ser detectados pela técnica de Ressonância de Elétrons Paramagnéticos - EPR (ou ESR), na qual se investigam a sua natureza e formação. Wachsman *et al.*⁶⁹ fizeram um estudo extenso sobre as vacâncias de oxigênio [V_o] (notação de Kröger-Vink) em zircônia estabilizada com ítrio. A substituição dos átomos de Zr por átomos de Y pode levar a estabilização da fase cúbica do ZrO_2 . Entretanto, quando esta substituição não é completa, geram-se vacâncias na rede cristalina que podem ser V_o ou V_{metal} . Os autores afirmam que a presença

destes defeitos, e em especial a vacância de oxigênio, pode gerar o surgimento da fotoluminescência observada em ZrO_2 puro. Além disso, eles observaram um elevado deslocamento de Stokes que pode estar associado à presença de vários outros processos de relaxamento durante a emissão, o que quer dizer que os centros emissores podem ser defeitos estruturais, como os centros-F. Outro trabalho semelhante, porém mais completo, foi realizado por Orera *et al.*⁶³, que propõem alguns modelos para a interpretação de espectros de REP em amostras de zircônia dopadas com Ca^{2+} ou Y^{3+} e comentam a existência de defeitos como Zr^{3+} na vizinhança de uma vacância de oxigênio.

A presença dessas espécies também foi relatada por outros autores^{71,73-76}. Um dado interessante é que em alguns destes trabalhos os autores relacionaram as propriedades luminescentes do ZrO_2 a uma variação na microestrutura do material e ao tamanho de partícula. Liu *et al.*⁷¹ sugeriram uma correlação entre a área superficial de nanopartículas de ZrO_2 e a presença de dois sítios paramagnéticos. Aquele sinal mais forte ($g = 2.003$) foi relacionado aos sítios na superfície, enquanto o outro sinal com $g = 1.974$ foi associado a sítios localizados no material “bulk”. De acordo com estes autores⁷¹, o óxido preparado apresenta uma elevada concentração de vacâncias de oxigênio devido ao pequeno tamanho das partículas (50 nm). A parte superficial do óxido está repleta de vacâncias de oxigênio muito ativas, nas quais elétrons podem ser confinados formando centros-F ($g = 2.003$). Por outro lado, os íons Zr^{4+} adjacentes às vacâncias de oxigênio no material “bulk” podem capturar elétrons formando espécies Zr^{3+} ($g = 1.974$). Nos casos em que houve variação no tempo de calcinação destas amostras, obteve-se um tamanho médio de cristalito constante (9,5 nm), enquanto a área superficial das partículas diminuiu quase pela metade. Desta forma, na opinião dos autores, a área das partículas tem forte influência nas medidas de

EPR, sendo proporcionais à intensidade do sinal do sítio relativo aos centros-F ($g = 2,003$) presentes na superfície do óxido.

Seguindo esta mesma linha de raciocínio, Frolova *et al.*⁷⁶ relacionaram os resultados de análise microestrutural de zirconia nanométrica com a presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio. Além disso, os autores afirmaram que espécies como Zr^{3+} e $[V_o]$ podem ser reversivelmente geradas quando o óxido é aquecido em atmosfera redutora ou oxidante, como a reação abaixo:



Maczka *et al.*⁷³, também realizando medidas de EPR para a investigação dos centros paramagnéticos em ZrO_2 , observaram que em amostras não compactadas não é possível observar sinal de sítios paramagnéticos. Somente as amostras que passaram por um processo de compactação dinâmica apresentavam espectros característicos de centros-F e íons Zr^{3+} , o que demonstra que a presença de forças de compressão interna pode gerar defeitos estruturais paramagnéticos.

Zhao *et al.*⁷⁵ realizaram um estudo detalhado das propriedades da superfície do óxido de zircônio e de como estas propriedades são muito ativas em diferentes atmosferas redutoras ou oxidantes. Em todos os casos estudados, os autores comparam o efeito destas diferentes atmosferas sobre a intensidade de sinais de EPR relacionando-os à presença ou não de sítios de Zr^{3+} , centros-F e radicais O_2^- . Para eles, o sinal referente ao sítio paramagnético de Zr^{3+} situa-se em g menores que do elétron livre. No caso dos centros-F, este se situa muito próximo ao g do elétron livre (g_e) e, finalmente, o radical O_2^- situa-se um pouco acima deste valor. Os autores⁷⁵ observaram que a intensidade do sinal referente ao Zr^{3+} diminuía quando a

amostra era colocada em contato com uma atmosfera de oxigênio, sendo sua intensidade rapidamente restabelecida quando em contato com atmosferas redutoras (He, H₂ e ar). Entretanto, quando as amostras eram aquecidas em H₂ acima de 300 °C, observava-se o desaparecimento e a sobreposição dos sinais característicos dos centros-F por sítios ricos em O₂⁻. Dessa forma, os autores propuseram que os sítios de Zr³⁺ estão localizados na superfície dos microcristalitos de ZrO₂ e são muito ativos.

Por outro lado, em trabalho mais recente, Lin *et al.*⁷⁷ discutem a origem da emissão em ZrO₂ preparado com a utilização da técnica de precursores poliméricos. As amostras foram preparadas em diversas temperaturas de calcinação, sendo observadas as fases monoclinicas e tetragonais devido ao tamanho médio de cristalito reduzido. Somente em temperaturas superiores a 1000 °C a fase tetragonal desaparece, permanecendo somente a fase monoclinica. Segundo os autores, a emissão larga em ~2.5 eV é resultante de um decaimento radiativo originado em um centro de recombinação, sendo essa hipótese reforçada através de medidas de Laser pulsado (tempo de decaimento) e EPR, que demonstraram elevado tempo de decaimento na emissão em 2.5 eV. Além disso, as medidas de EPR revelaram os mesmos sinais relativos aos sítios discutidos anteriormente.

Por tudo o que foi discutido sobre os defeitos estruturais paramagnéticos e a fotoluminescência em ZrO₂, podemos afirmar que:

1. A presença de centros-F ou íons Zr³⁺ é ocasionada ou está associada à alguma microdeformação na rede cristalina;
2. O tamanho médio das partículas pode ser um critério de diagnóstico da presença destes defeitos;
3. Como consequência do tamanho médio de cristalito, a presença da fase metaestável tetragonal também pode estar associada à presença destes centros;

4. Estes centros também podem ser associados à presença da fase cúbica quando houver uma substituição do Zr ineficaz por outros íons (Ca^{2+} ou Y^{3+}) na rede cristalina, levando ao surgimento de defeitos estruturais e eletrônicos;
5. A presença de impurezas como Cr^{5+} ou Ti pode confundir a interpretação dos espectros de EPR e muitas vezes a luminescência observada do ZrO_2 está associada a estes contaminantes;
6. O óxido de zircônio apresenta uma superfície altamente reativa mesmo em temperatura ambiente, característica que é consequência da presença de espécies como Zr^{3+} , centros-F e radicais O_2^- na superfície do óxido;
7. O longo tempo de decaimento destes centros emissores permite sua classificação como centros de recombinação localizados no band gap do óxido. O grande desvio de Stokes e a larga banda de emissão também permitem esta classificação.

1.4. Modificação das Propriedades Luminescente em Óxidos de Zircônio

Uma extensa quantidade de artigos científicos descreve a modificação das propriedades do óxido de zircônio quando dopado com íons luminescentes⁷⁸⁻⁸⁷ e praticamente todos eles envolvem o uso de íons luminescentes terras-raras, devido ao seu grande interesse tecnológico na área de dispositivos eletroluminescentes. Outros trabalhos mostram a modificação das propriedades luminescentes do próprio óxido quando dopado com elementos como Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Y^{3+} ^{60,64,65,88}. Page *et al.*^{60,64}, Llopis⁶⁵ e Arsenev *et al.*⁸⁸, tentando solucionar o problema da origem da emissão na zircônia estabilizada com estes íons, apresentaram propostas

sobre a natureza do centro emissor. Segundo esses autores, a luminescência da zircônia sofre forte influência das propriedades microestruturais do óxido e da estrutura eletrônica gerada quando defeitos aniônicos são introduzidos na rede cristalina. Nesse sentido, os autores sugerem que a origem da luminescência está ligada à presença de substâncias metálicas (impurezas) vizinhas a vacâncias de oxigênio carregadas (centros-F). Anos mais tarde, Yueh & Cox^{19,20} utilizaram essa prerrogativa para introduzir um novo método de análise de impurezas contidas no ZrO₂ fabricado a partir de ligas metálicas de zircônio ou outros metais com o auxílio de medidas da técnica de catodoluminescência (altas energias de excitação) e obtiveram sucesso. Agora esta técnica permite a determinação de contaminantes como Ti ou Fe em óxidos metálicos.

Reisfeld *et al.*^{81,86,89} e Zhang *et al.*⁷⁹ apresentaram em seus trabalhos a síntese de óxido de zircônio dopado com Eu³⁺, Tb³⁺ ou Sm³⁺ utilizando o método de sol-gel, que apresenta como vantagens a possibilidade de obtenção de óxidos com altos níveis de dopagem, o controle do tamanho de partículas e a morfologia. Dependendo da temperatura de queima, todos os compostos produzidos apresentaram alta cristalinidade. Além disso, como os íons terras-raras são facilmente detectáveis quando excitados por luz UV, fortes linhas de emissão são observadas sobrepostas ou juntas com a emissão da matriz hospedeira (ZrO₂). Utilizando a mesma metodologia de síntese, De La Rosa-Cruz *et al.*^{78,84,85,87} também obtiveram diversos óxidos de zircônio modificados com os íons terras-raras Sm³⁺ e Er³⁺ com a finalidade de obterem guias de ondas. Nestes trabalhos os autores reforçam a idéia de que existe um centro de recombinação de luminescência na matriz hospedeira, o que abre a possibilidade para processos de transferência de energia interna nestes materiais luminescentes. Ao ser excitada por uma determinada energia, antes de emitir a luz no decaimento radiativo a partir do centro de recombinação, a matriz pode transferir esta energia para outro centro ativo, e dali emitir. As

características desta emissão dependem do centro emissor e da natureza dos átomos vizinhos^{57,90-92}. No caso do Er^{3+} , a sua larga emissão característica está centralizada em 1,520 μm , o que aumenta o seu interesse em aplicações na área de telecomunicações⁸². De La Rosa-Cruz *et al.*^{84,85} buscavam obter um composto dopado com Er^{3+} em que a emissão deste íon se desse pelo mecanismo de conversão ascendente, onde o centro ativo recebe um fóton de baixa energia e o emite em alta energia⁹⁰.

Inúmeros outros trabalhos também relatam a utilização de dopantes terras-raras na obtenção de materiais com matrizes diferente do ZrO_2 , sendo possível encontrar diversos métodos de preparação destes materiais, entre eles, o método de sol-gel^{89,93-95}, o método dos precursores poliméricos⁹⁶, a spray pirólise⁹⁷, deposição por fase líquida⁹⁸ e a mistura eutética⁸². Todos estes trabalhos têm por objetivo e motivação principal a modificação das propriedades luminescentes dos íons terras-raras quando em diferentes matrizes.

Cerâmicas de zircônia-alumina^{61,62,66,99} têm recebido atenção em razão de suas propriedades luminescentes. Como o método de síntese se baseia em uma rota térmica de sinterização, há possibilidade de modificação das propriedades microestruturais, morfológicas e ópticas do material produzido. Neste caso, átomos de Cr^{3+} são os que oferecem as propriedades luminescentes nestas cerâmicas.

Diferentes materiais também podem ser utilizados como matriz para incorporação de íons terras-raras. Compostos a base de fosfatos^{83,100} ou pirofosfatos^{101,102} de zircônio, óxidos nitrados de zircônio (Zr-O-N)¹⁰³ são dopados com Eu^{3+} ou Tb^{3+} buscando investigar os efeitos destas matrizes na luminescência do íon terra-rara. Por outro lado, afastando-se dos trabalhos comuns de ZrO_2 dopados com íons terras-raras, Wang *et al.*¹⁰⁴ obtiveram nanocristais de zircônia dopados com Ni^{2+} . Por ser um centro emissor eficiente, este íon pode ser ativado em várias matrizes, além de ser muito

sensível a estrutura local e ao caráter da ligação na rede cristalina, servindo de sonda para a investigação da estrutura cristalina do material em que está incorporado.

Como se pode notar, todos os métodos de síntese e dopagem descritos anteriormente (com exceção da deposição por fase líquida) se baseiam em procedimentos térmicos em que é possível controlar a temperatura e a atmosfera de queima e a concentração dos elementos para a obtenção de um novo óxido dopado. Uma metodologia alternativa é a dopagem anódica, que envolve a dissolução de complexos aniônicos dos sais dopantes na solução de preparação. O crescimento eletroquímico do filme de óxido ocorre aplicando-se uma densidade de corrente constante suficiente para que seja observado o processo de ruptura dielétrica do mesmo. Os resultados mostraram que é possível obter um material cujas propriedades eletroquímicas, morfológicas e microestruturais são completamente diferentes dos filmes formados na ausência do dopante. Entre os exemplos estão a obtenção de ZrO_2 com quantidades expressivas da fase tetragonal e/ou cúbica estabilizadas⁴²⁻⁴⁴ somente com a adição de Ca^{2+} na solução eletrolítica.

Outra categoria de materiais preparados anodicamente cujas propriedades podem ser modificadas pela incorporação de íons específicos são as aluminas anódicas porosas (*AAPs*). Além de emitirem no azul, estes materiais pertencem a uma classe particularmente promissora para a utilização como “hospedeiro”¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ e têm sido empregados na preparação de guias de luz e no processo de fabricação de dispositivos eletroluminescentes. Materiais compósitos do tipo “hospedeiro/hóspede” com ordem em escala nanométrica oferecem uma nova possibilidade para o controle das propriedades ópticas dos materiais no nível molecular. As *AAPs* podem ser produzidas com poros de diferentes tamanhos e formas^{45,108-115}, oferecendo vasta opção para o controle da interação molecular¹¹⁵⁻¹²², enquanto permitem a incorporação de grande variedade de hóspedes à base de moléculas ou íons

luminescentes^{80,95,123-131}. É de grande interesse sistemas em que o confinamento com tais dimensões influenciam a dinâmica do estado excitado molecular¹³²⁻¹³⁶. Comum a estes sistemas é o fato das moléculas que participam dos processos fotofísicos estarem confinadas no espaço interno das cavidades. No entanto, a natureza da restrição geométrica - sua influência na estrutura e na conformação molecular (física) e na sua interação com as interfaces e interconexões entre poros (química), pode variar entre os diferentes sistemas.

Capítulo 2

2. Mudanças Microestruturais e Morfológicas durante a Ruptura Anódica de Filmes de ZrO₂

Resumo: Filmes anódicos de ZrO₂ foram preparados pela anodização do zircônio em solução ácida (H₂C₂O₄ e H₃PO₄). Uma transição importante na amplitude de oscilação de voltagem durante a ruptura eletrolítica foi observada. A densidade de carga associada a esta transição é uma função monotônica da densidade de corrente e da temperatura utilizada. A microestrutura do óxido formado foi investigada em filmes preparados em diversas densidades de carga. Os difratogramas de raio-x revelaram que a mudança da oscilação de voltagem esta correlacionada à presença da fase tetragonal metaestável e à estabilização do tamanho de cristalito das fases monoclinica e tetragonal.

2.1. Introdução

Filmes de óxidos anódicos podem ser amorfos ou cristalinos. A formação de óxidos sobre alumínio, nióbio, tântalo e titânio são normalmente amorfos, enquanto aqueles preparados sobre zircônio ou háfnio podem ser cristalinos¹³⁷. Os principais fatores que determinam a estrutura do óxido são a razão entre as correntes catiônica e aniônica que passam através do óxido (j_c/j_a), a razão entre o volume molar do óxido e do metal (V_O/V_M)¹³, e finalmente, a razão entre a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão do óxido formado (T_C/T_M)¹³⁷. Se j_c/j_a é próximo de zero, isto significa

que o transporte aniônico é dominante no transporte de íons através do óxido. Conseqüentemente, o crescimento do filme de óxido ocorre principalmente na interface metal/óxido, o que leva ao aparecimento de forças de compressão e à formação do material cristalino¹³⁷. Outra possibilidade seria ter $V_O \gg V_M$, podendo levar a formação de um filme de óxido cristalino durante a anodização¹³. Por outro lado, Arora e Kelly¹³⁷ propuseram que T_C/T_M deve ser menor que 0.3 para se produzir um filme cristalino durante a anodização. Neste caso, o mecanismo de cristalização se dá pela nucleação ou pela conversão de um óxido amorfo em um óxido cristalino.

Em outro trabalho, Vermilyea^{138,139} descreveu a formação de microcristais Ta_2O_5 na interface metal/óxido. Neste caso, o crescimento de uma fase cristalina pode ser causado pelo aumento das forças de compressão do óxido internas e conseqüentemente, o stress mecânico causado na camada mais externa do óxido pode levar ao surgimento de fissuras. O autor também sugere que a penetração de água através destas fissuras e seu transporte até a interface metal/óxido pode ser responsável pela formação da fase cristalina. Por outro lado, outros autores^{140,141} sugeriram que a cristalização pode ocorrer na região mais externa do óxido e, neste caso, o processo de cristalização poderia estar associado a diferentes fenômenos: ao aumento localizado da temperatura devido ao surgimento de centelhas (sparks), ao alto campo elétrico gerado ou às altas densidades de corrente localizadas durante o fenômeno de ruptura.

A ruptura anódica tem sido extensivamente estudada nas últimas cinco décadas⁸. Devido a sua elevada complexidade, inúmeros modelos teóricos com diferentes abordagens têm sido propostos na descrição da dependência da voltagem de ruptura com os parâmetros de preparação entre eles a avalanche de elétrons^{10,142,143}, ruptura mecânica^{14,144} e formação de pite^{145,146}. Em todo caso, é também observado que os diferentes parâmetros experimentais modificam intensamente as características da ruptura

eletrolítica como a composição do eletrólito ^{17,147,148}, densidade de corrente aplicada ^{28,36,149,150} e a temperatura da solução ¹⁵¹. Embora muitos estudos tenham sido publicados sobre o mecanismo e característica da região de ruptura ^{8,11,152}, nenhum deles estava associado ao estudo detalhado da região de ruptura, que é caracterizada por oscilações agudas de voltagem. A frequência e amplitude destas oscilações também podem ser modificadas pelas condições de anodização. Entretanto, não é de nosso conhecimento trabalhos que correlacionem este fenômeno às modificações na microestrutura e morfologia do óxido formado.

Diversos trabalhos apresentam dados sobre a microestrutura de ZrO₂ ^{39,77,87,153-155}, porém nenhum deles se aprofunda na discussão do tema em seus óxidos anódicos. A maioria destes trabalhos apresenta dados de óxidos preparados por via térmica, tanto ZrO₂ puro ou dopado, com ênfase nas propriedades ópticas e/ou mecânicas deste material. Conseqüentemente, a investigação detalhada da microestrutura e sua correlação com o fenômeno de ruptura do ZrO₂ preparado anodicamente é atual e de grande interesse. Nesse sentido, o presente trabalho contribui para a compreensão das mudanças microestruturais que ocorrem na região de ruptura em filmes anódicos de ZrO₂.

2.2. Procedimento Experimental

Os filmes de ZrO₂ foram preparados em densidade de corrente constante sobre um eletrodo metálico de Zr (Aldrich[®] e Alfa Aesar[®], 99.8%, 0,25mm de espessura, pré-cozimento-annealed), com uma área exposta de 0,5 cm² e 1,0 cm². Os eletrodos foram previamente polidos com lixa d'água com granulação de 600 e 1200 (3M[®]). Duas placas paralelas de platina foram utilizadas como contra-eletrodos a fim de obter uma distribuição homogênea do campo elétrico sobre a superfície do eletrodo de trabalho. O crescimento

do filme foi preparado em soluções ácidas (ácido oxálico e fosfórico) (PA, Merck®) em diferentes concentrações, densidades de corrente e temperaturas. Uma fonte de fabricação própria foi utilizada para anodizar o eletrodo de Zr e os dados obtidos foram coletados utilizando um Multímetro Digital HP 34410A conectado a um computador para registrar a curva de voltagem-tempo. O software de aquisição foi construído usando o pacote HP-VEE 5.0®.

A caracterização microestrutural dos filmes de ZrO₂ foi feita utilizando um difratômetro de raio-X (Siemens modelo D-5000) com radiação Cu_{kα} ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). O espectro foi coletado com passo curto (0,020°) em uma ampla faixa do espectro entre 20° e 120° a fim de aplicar o método de Le Bail e avaliar a microdeformação isotrópica e o tamanho dos cristalitos. Para esse propósito foi usado o programa GSAS-EXPGUI¹⁵⁶.

2.3. Resultados

A Figura 2.1 ilustra uma curva típica para a anodização do Zr em de ácido oxálico 0,05 M e de ácido fosfórico 0,1M. Inicialmente, uma região aproximadamente linear de aumento de voltagem indica um aumento na espessura do filme de ZrO₂. Como a voltagem é uma função linear da espessura em densidade de corrente constante e volume molar constante, essa região pode ser associada ao crescimento controlado do filme pela corrente iônica⁸. Em densidades de carga maiores, a ruptura inicia e um forte decréscimo em dE/dQ é observado. Ao mesmo tempo, uma maior oscilação da voltagem aparece e sua amplitude aumenta para um valor estacionário, o pode ser explicado em termos de eventos de ruptura localizados em defeitos no filme¹¹. A presença destes defeitos favorece o aparecimento de irregularidades na camada do óxido fazendo com que a ruptura ocorra em potenciais menores. Após a ruptura do filme, a corrente é concentrada nessas

áreas havendo a reconstrução subsequente do óxido nesses locais. Conseqüentemente, processos simultâneos de destruição e reconstrução podem explicar a oscilação na voltagem observada entre 4,3 e 40,0 Ccm^{-2} (anodização em solução de ácido oxálico), e 3,2 e 20,0 Ccm^{-2} (anodização em solução de ácido fosfórico) (Figura 2.1). A amplitude de oscilação da voltagem cai repentinamente em densidades de carga maiores que 44,0 Ccm^{-2} or 20,3 Ccm^{-2} (denominada densidade de carga na transição - Q_T), para soluções de ácido oxálico e fosfórico, respectivamente.

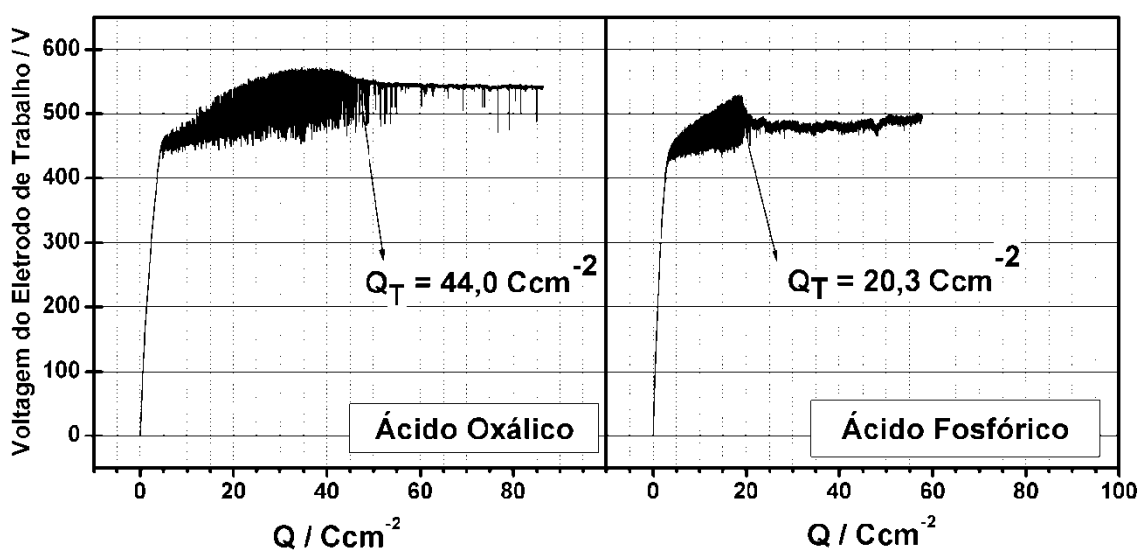


FIGURA 2.1: Curva de voltagem em função da densidade de carga para a anodização de Zr em (Esquerda) ácido oxálico 0,05 M, $i = 24 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e (Direita) ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

A fim de explicar essa modificação na amplitude de oscilação de voltagem, a densidade de carga de transição (Q_T) foi medida em função da densidade de corrente aplicada e da temperatura, como mostra a Figura 2.2. A concentração do eletrólito não afeta a Q_T , embora uma diminuição na amplitude da oscilação de voltagem tenha sido encontrada durante toda a anodização como previamente reportado na literatura^{8,147}. Por outro lado, a densidade de corrente e a temperatura estão monotonicamente relacionadas à Q_T (Figura 2.2). Nessa figura, podemos visualizar que Q_T aumenta com a densidade de corrente e cai na mesma medida com o aumento da

temperatura, comportamento que indica que a transição na amplitude de oscilação está relacionada tanto com a densidade de corrente quanto com a temperatura utilizada na anodização. De acordo com Parkhutik *et al.*⁸, estes parâmetros de preparo estão associados a velocidade de crescimento durante a formação do óxido barreira e a voltagem atingida na região de ruptura. Além disso, o formato da curva de anodização é usado como diagnóstico de reprodutibilidade em filmes anódicos. Dessa forma, assumimos que aqueles óxidos anódicos, cuja condição experimental favorece o aparecimento de Q_T , apresentam as mesmas características microestruturais ao longo da anodização.

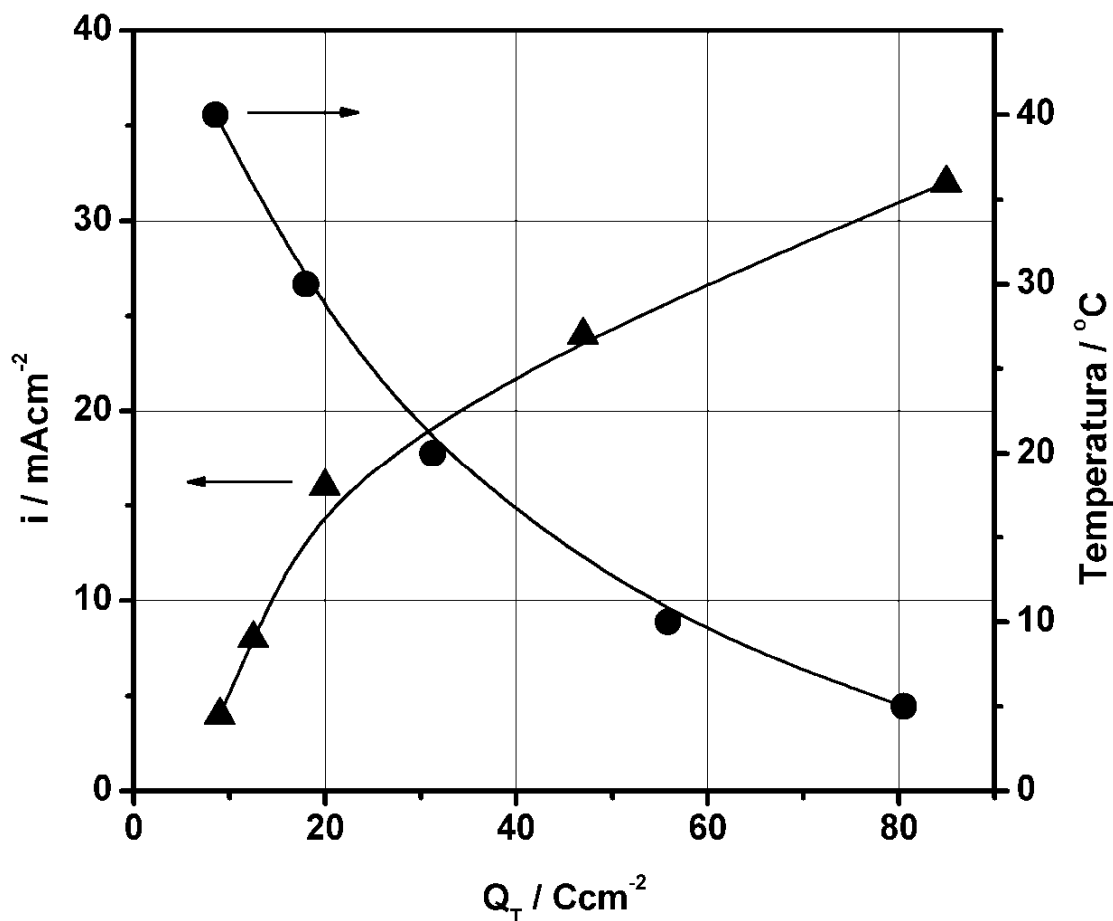


FIGURA 2.2: (Esquerda) Densidade de corrente e (Direita) Temperatura em função da densidade de carga na transição (Q_T). Filmes de ZrO_2 preparados em ácido oxálico 0,05 M.

Considerando as questões acima expostas, optamos por utilizar os espectros de raio-x para o ZrO_2 preparado em solução de ácido fosfórico

como ferramenta para análise da microestrutura do óxido e sua correlação com a transição na oscilação de voltagem. Os espectros de raio-x para o ZrO_2 preparado em meio em ácido fosfórico 0,1 M estão demonstrados na Figura 2.3.

A existência dos seguintes polimorfos de ZrO_2 são detectados na pressão atmosférica: monoclinico, tetragonal e cúbico ³⁹. A fase monoclinica encontrada em baixas temperaturas se transforma na fase tetragonal em 1170°C e posteriormente na fase cúbica a 2370 °C. As fases cúbica e tetragonal podem ser estabilizadas em temperatura ambiente com a adição de alguns elementos como MgO, CaO e Y_2O_3 ^{39,42}. Espera-se que o ZrO_2 anódico apresente alguma cristalinidade por causa do critério T_C/T_M ($\leq 0,3$) que para este óxido é ($T_C/T_M = 0,27$)⁸. Os principais picos de difração para a fase monoclinica são observados em $2\theta = 28,15^\circ$ e $31,48^\circ$, enquanto que para a fase tetragonal só há um pico nesta região, em $2\theta = 30,20^\circ$. Conseqüentemente, a partir da Figura 2.3, podemos observar que estas fases estão presentes em diferentes quantidades para diferentes cargas de anodização e que a fase predominante em todos os experimentos foi a fase monoclinica. Para os espectros que apresentam as difrações da fase hexagonal (Zr metálico) ($2\theta = 34,87^\circ$), podemos assumir que a espessura do filme de óxido é suficientemente fina para expor os padrões de difração do metal.

A análise microestrutural foi realizada com o auxílio do programa de refinamento GSAS-EXPGUI e do método de Le Bail ^{156,157}, que se baseia no ajuste do perfil de difração e nos parâmetros de célula de cada fase. Neste ponto é importante enfatizar que a estimativa das quantidades de cada fase não pôde ser realizada uma vez que o filme de óxido anódico foi preparado sobre um substrato de Zr metálico. Desta forma, o método de Le Bail, incluído no pacote de refinamento GSAS-EXPGUI ¹⁵⁶, foi utilizado para analisar os padrões de difração e calcular o tamanho de cristalito e a

microdeformação isotrópica na rede de cada fase, neste caso monoclinica e tetragonal.

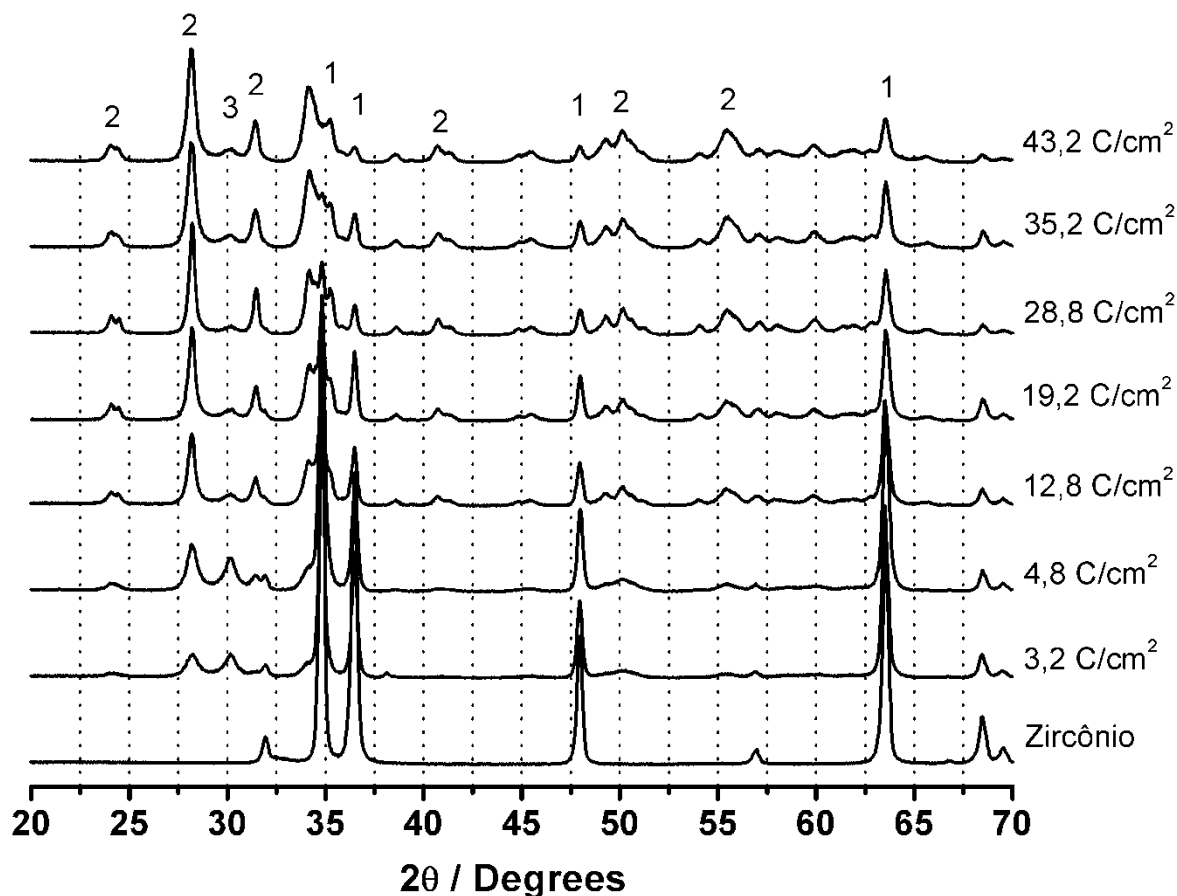


FIGURA 2.3: Espectros de difração de raio-x para filmes de ZrO₂ obtidos em diferentes densidades cargas de anodização. Todos os filmes de óxido preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. 1 – Fase Hexagonal. 2 – Fase Monoclínica 3 – Fase Tetragonal.

A Tabela 2.I mostra o tamanho de cristalito para ambas as fases, monoclinicas e tetragonais, em função da densidade de carga de anodização. Como pode ser observado, o tamanho de cristalito da fase monoclinica cresce até atingir a região de Q_T , estabilizando-se em seguida. Os valores não calculados do tamanho de cristalito da fase tetragonal são consequência da baixa concentração de domínios desta fase nestas amostras.

TABELA 2.I: Tamanhos de cristalitos das fases monoclinicas e tetragonal em função da densidade de carga da anodização para os filmes de ZrO_2 preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Densidade de Carga(Ccm^{-2})	Tamanho de Cristalito da fase Monoclínica (Å)	Tamanho de Cristalito da fase Tetragonal (Å)
3,2	154,7	63,4
4,8	360,8	194,7
12,8	352,6	-
19,2	467,2	-
28,8	626,5	-
35,2	468,2	-
43,2	459,5	114,3

A incerteza nos valores calculados é da ordem de 1%.

A Figura 2.4A ilustra o tamanho de cristalito em função da densidade de carga da fase monoclinica e como pode ser observado, este apresenta um máximo logo após passar pela transição Q_T . O mesmo resultado foi observado para outras amostras de ZrO_2 preparadas em condições diferentes de composição de eletrólito e densidade de carga ⁴⁴. Além disso, foi observado que a microdeformação isotrópica permanece constante ao longo da anodização, com exceção apenas do início (Figura 2.4B), o que quer dizer que a mudança do tamanho do cristalito, que passa por um máximo em $20,3 \text{ Ccm}^{-2}$, está associada ao processo de ruptura ocorrido no filme de óxido e não a uma variação da microdeformação durante a anodização. Entretanto, um pequeno aumento na microdeformação é observado em $43,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e pode estar relacionado ao acúmulo de forças compressivas no interior do óxido durante o seu crescimento¹⁵⁸.

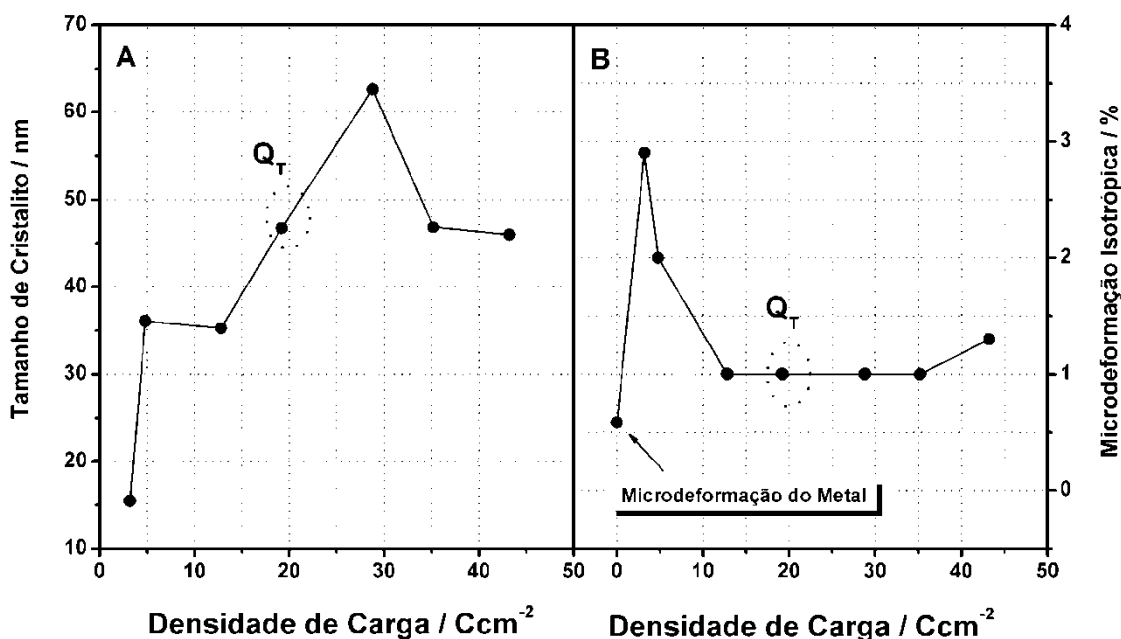


FIGURA 2.4: (A) Tamanho de Cristalito e (B) Microdeformação isotrópica da fase Monoclínica em função da densidade de carga. Filmes de óxido preparados em ácido fosfórico 0.1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

No início da anodização, as fases monoclínica e tetragonal coexistem em aproximadamente mesma proporção (Figura 2.5). O tamanho de cristalito é pequeno para ambas as fases nesta região (Tabela 2.I), o que está de acordo com o reportado por Garvie e outros autores^{153,155,159,160}, que propuseram que a fase tetragonal metaestável pode existir a temperatura ambiente quando o tamanho de cristalito desta fase for suficientemente pequeno. Uma vez que este parâmetro (tamanho de cristalito) começa a crescer, inicia-se uma transição espontânea para a fase termodinamicamente estável após $12,8 \text{ Ccm}^{-2}$.

Após a transição Q_T , o potencial de ruptura médio estabiliza em 480 V (Figura 2.1) e sua amplitude de oscilação se torna menor que $\pm 10 \text{ V}$. Nesta região, tanto o potencial como a amplitude de oscilação assemelham-se àqueles observados durante a anodização da alumina anódica porosa^{108,161}. Neste caso, os autores propuseram a existência de um estado estacionário no qual a espessura do filme de óxido barreira permanece constante em virtude da taxa constante de formação e dissolução do óxido. Além disso, no fundo

do poro que se forma neste caso, existe uma região de dissolução ativa. Outra evidência importante que reforça esta proposta é que a geração de centelhas (sparks) desaparece logo após Q_T , o que poderia ser um indicativo do aumento da contribuição do processo de dissolução após este ponto.

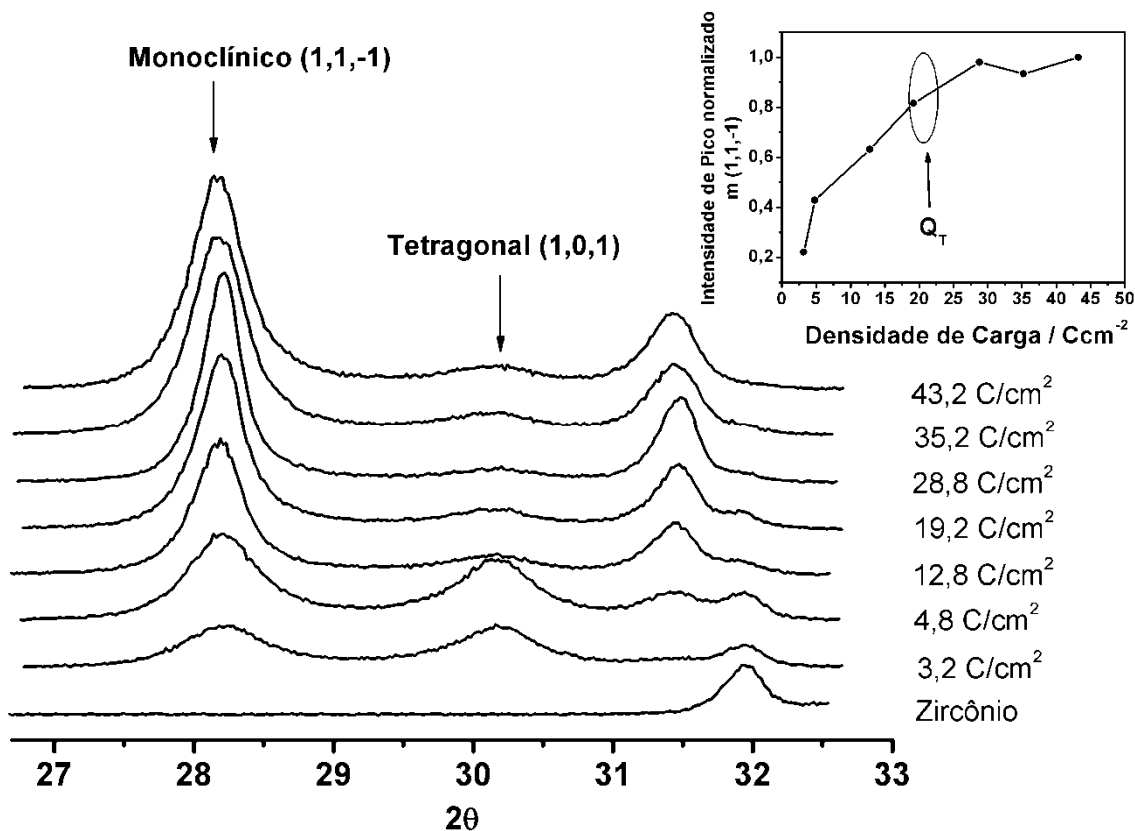


FIGURA 2.5: Espectros de difração de raio-x para filmes obtidos em diferentes densidades de carga de anodização ilustrando os picos de difração mais intensos da fase monoclinica e tetragonal. Filmes de ZrO₂ foram preparados em ácido fosfórico 0,1M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.4. Discussão

Todos os pontos acima descritos nos permitem comparar estes resultados com aqueles descritos na literatura sobre a cristalização do óxido durante o processo de ruptura eletrolítica. Yahalom e Zahavi¹⁵⁸ propuseram que a cristalização não é necessariamente um resultado da ruptura propriamente dita, mas sim que ela pode mesmo ser a promotora de sua iniciação. Como pode ser observado na Figura 2.5 em detalhe, existe um

aumento na intensidade do pico de difração principal da fase monoclinica até a região de Q_T , o que é uma evidência do processo de cristalização nesta região. Após este ponto, não se verifica mais um aumento significativo na intensidade de pico. Parkhutik *et al.*⁸ em sua revisão mostrou resultados que estão de acordo com este comportamento. Para altos campos elétricos e sob regime potencioestático, a taxa de nucleação do cristal atinge um máximo no início do processo de anodização¹³⁸. Além disso, a microdeformação isotrópica observada nos primeiros dois pontos de anodização indica uma possível nucleação do cristal (Figure 2.4B)⁸, uma vez que o seu valor é muito superior aos subseqüentes. Nesta etapa inicial, como ambos microcristalitos coexistem, pode haver um pequeno aumento na microdeformação de rede ocasionado pelo acúmulo de forças compressivas no interior filme¹⁵⁸.

O tamanho de cristalito e a transformação de fase em pós e nanocristais de ZrO_2 pode estar associado a existência da fase tetragonal metaestável^{39,153,155,159,160}. Além disso, a grande força de compressão acumulada durante o crescimento de óxidos anódicos pode promover uma transformação de fase e a cristalização do óxido^{39,158}. Uma das propostas mais aceitas para o mecanismo de transformação das fases monoclinica/tetragonal presente em ZrO_2 é aquela relacionada à transformação de fase contínua e à presença de domínios da fase tetragonal crescendo no interior da matriz monoclinica durante o crescimento do óxido^{39,153,155,159}. A partir deste mecanismo podemos extrair propostas que auxiliam na explicação das mudanças microestruturais do ZrO_2 durante o processo de ruptura. O tamanho crítico de cristalito depois de Q_T (Figura 2.4A) pode estar relacionado à esta teoria^{39,153,155,159}, segundo a qual a transformação de fase se origina por meio de domínios da fase tetragonal crescendo no interior da matriz monoclinica. A transição de carga (Q_T) observada durante o processo de ruptura pode ser uma evidência da transformação de fase

monoclínica/tetragonal, onde após este ponto, ambas as fases coexistem e apresentam um tamanho de cristalito médio estável. Uma proposta diferente seria ainda o fato de que o crescimento de cristalitos da fase monoclínica se dá pelo consumo/desaparecimento da fase tetragonal metaestável. No presente estágio deste trabalho não pode ser estabelecido com segurança qual das duas propostas é a mais provável.

2.5. Dados Complementares - Morfologia do Óxido de Zircônio Anódico

A morfologia do filme de ZrO_2 depende da densidade de carga utilizada ao longo da anodização (Figura 2.6). As micrografias da vista superior dos filmes de óxido ilustram uma forte mudança na morfologia a partir de 12.8 Ccm^{-2} com o surgimento de inúmeras estruturas circulares que aqui chamaremos de “bolhas”. A semelhança destas estruturas com o formato de bolhas não é ao acaso. A Figura 2.7 ilustra a micrografia com vista lateral em ângulo de 45° onde se observa a forma abaulada ou colapsada destas estruturas lembrando em muito o formato de bolha. Além disso, percebe-se que o filme é muito fraturado em sua seção transversal (Figura 2.7B). Embora o preparo das amostras para as medidas de MEV possa ter modificado sua aparência, fraturando-os em sua seção transversal e causando uma falsa interpretação, o formato típico das bolhas prevalece sem alteração mesmo após estes tratamentos. Parkhutik *et al.*⁸ relataram que a cristalização do óxido de tântalo ou zircônio pode levar ao surgimento de muitas tensões e fraturas internas no filme de óxido (Figura 2.7A). Uma possível proposta para a formação destas estruturas seria o fato dessas fissuras ou trincas servirem como caminhos de penetração do eletrólito até o interior do óxido atingindo locais mais próximos à interface metal-óxido, provocando os

violentos processos de ruptura normalmente acompanhados de sparks (Figura 2.8). Este fenômeno, aliado ao alto campo elétrico e à intensa liberação de gás proveniente da eletrólise anódica da água nestes locais, poderia ocasionar a expansão brusca desta camada formando estruturas semelhantes a bolhas. Entretanto, esta proposta é pouco fundamentada tendo-se em vista o caráter rígido do óxido que está sendo formado. Mais razoável seria outra proposta baseada na modificação da superfície do óxido durante a anodização devido à quantidade excessiva de bolhas de oxigênio que permanecem adsorvidas na superfície do eletrodo. Ocasionalmente pela hidrólise da água, estas bolhas fornecem um impedimento local e modificam a geometria do campo nos locais onde elas se mantêm adsorvidas. O resultado é observado após a anodização, ficando claro que as estruturas observadas representam os locais aonde estas bolhas permaneceram adsorvidos durante um tempo suficiente para permitir a modificação do óxido formado nestes locais. Esta proposta é reforçada pelo fato da densidade de marcas não sofrer alteração significativa após 19.2 Ccm^{-2} , quando cessa a geração de sparks, pois há se observa uma grande liberação de bolhas durante o processo de ruptura onde há sparks. Acredita-se que a ruptura continue a acontecer mesmo após essa densidade de carga, porém em menor intensidade.

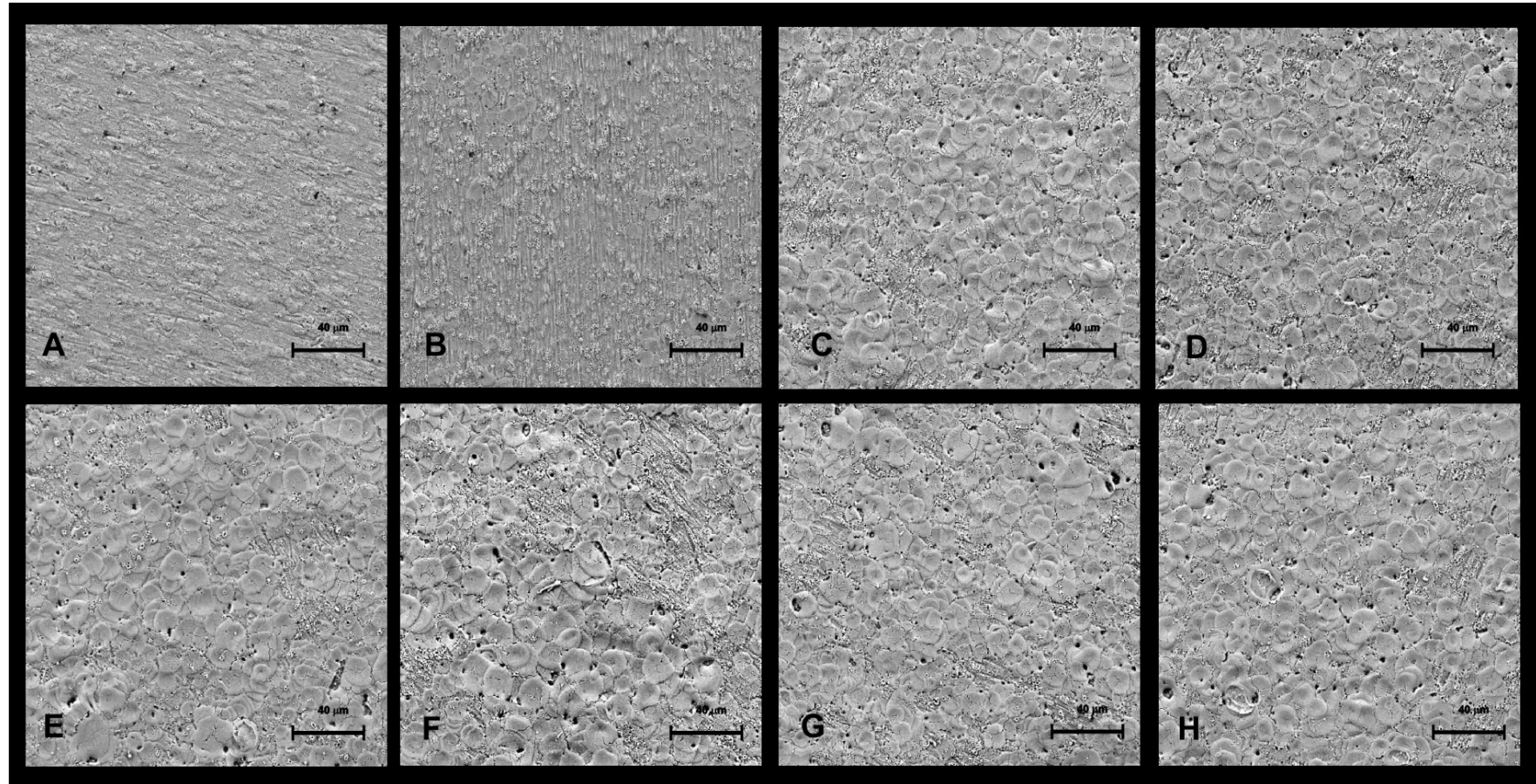


FIGURA 2.6: Micrografias das vistas superiores de filmes de óxido de zircônio preparados em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C . As densidades de cargas utilizadas em cada filme são: (A) $3,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (B) $4,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (C) $12,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (D) $19,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (E) $28,8 \text{ Ccm}^{-2}$, (F) $35,2 \text{ Ccm}^{-2}$, (G) $43,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e (H) $57,6 \text{ Ccm}^{-2}$.

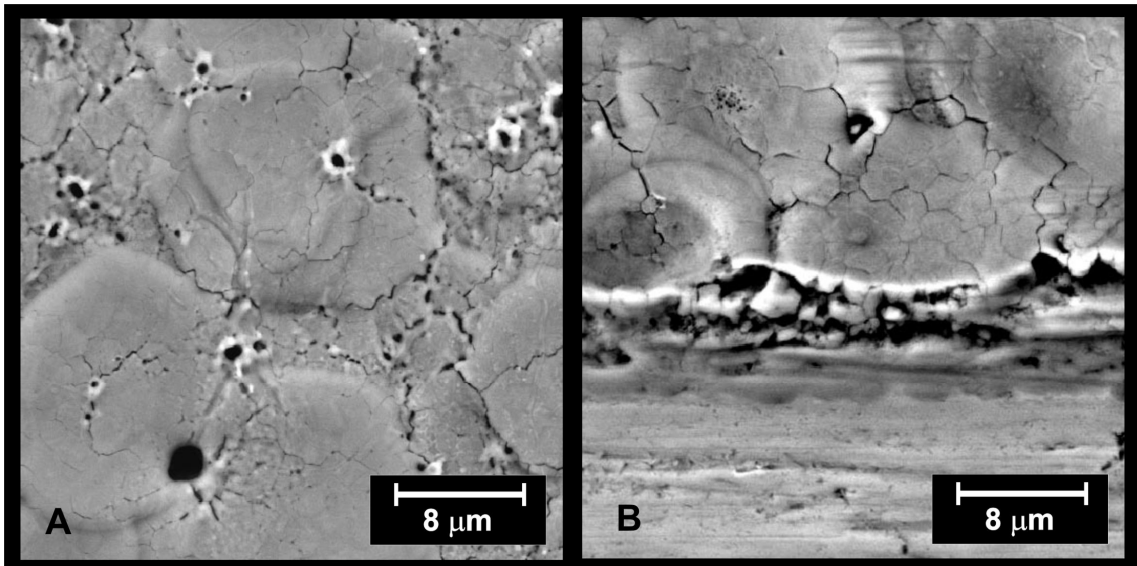


FIGURA 2.7: Micrografias da vista superior e lateral de filmes de óxido de zircônio preparados em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$. A densidade de carga utilizada em cada filme foi de $28,8 \text{ Ccm}^{-2}$.

A Figura 2.8 ilustra duas fotos coletadas em alta velocidade, registrando imagens congeladas do início do processo de ruptura onde podemos observar a intensa produção de bolhas provenientes da eletrólise anódica da água gerando O_2 e os sparks distribuídos em toda a superfície do substrato.

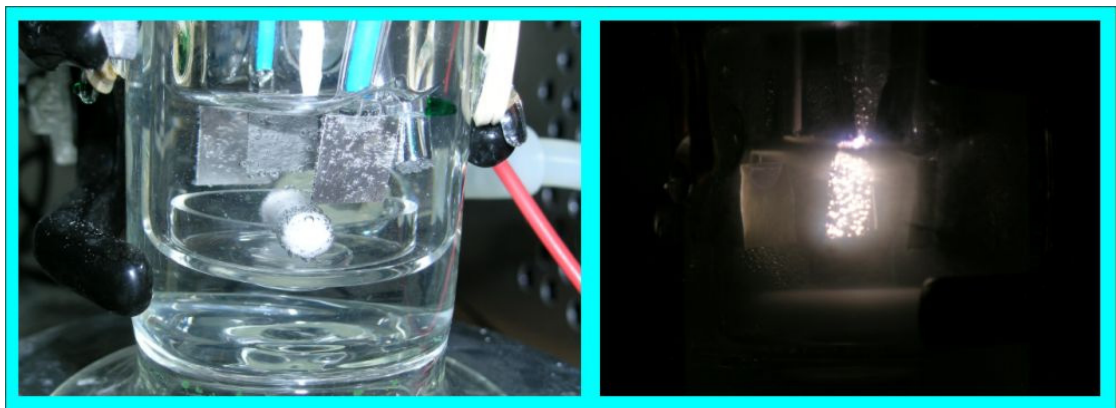


FIGURA 2.8: Fotografias do eletrodo de zircônio sendo anodizado no início do processo de ruptura. Repare a intensa geração de sparks durante o processo de ruptura anódica.

2.6. *Conclusões*

Uma transição na amplitude de oscilação foi observada na região de ruptura do ZrO_2 durante sua anodização em solução de ácido oxálico ou ácido fosfórico. Esta transição é uma função monotônica da temperatura e da densidade de carga utilizados na anodização. Os padrões de difração de raio-x mostraram que o ZrO_2 formado é cristalino e que a fase cristalina predominante é a fase monoclinica com pequena quantidade da fase tetragonal metaestável. Propõe-se que o crescimento do óxido cristalino ocorre durante a ruptura eletrolítica. Por fim, foi possível correlacionar o tamanho de cristalito de ambas as fases presentes com a transição na amplitude de oscilação (Q_T). Propõe-se que este fenômeno possivelmente esteja associado a uma transformação de fase monoclinica-tetragonal por dois mecanismos: através da teoria de domínios onde a transformação da fase se dá por intermédio de domínios da fase tetragonal crescendo no interior da matriz monoclinica, e a outra por intermédio dos cristalitos da fase monoclinica crescendo à custa do desaparecimento da fase tetragonal.

A morfologia dos filmes formados mostrou um filme marcado com estruturas semelhantes a bolhas. Acreditamos que estas estruturas sejam provenientes do efeito da intensa geração de oxigênio que ocorre no eletrodo durante a anodização. Este gás permanece adsorvido na superfície do eletrodo por um tempo suficiente para modificar a velocidade de crescimento do óxido nos locais onde as bolhas estavam adsorvidas. O resultado é uma superfície recoberta por estas estruturas.

Capítulo 3

3. A fotoluminescência do Óxido de Zircônio Anódico

Resumo – Foi investigada a fotoluminescência em óxidos anódicos de zircônio. As análises microestrutural e morfológica revelaram uma superfície de óxido recoberto por bolhas e que a fase cristalográfica predominante é a fase monoclínica com pequena quantidade da fase tetragonal. O estudo da fotoluminescência revelou uma banda larga de emissão entre 350-650 nm. Foi proposto que o mecanismo da emissão da fotoluminescência se origina a partir de centros de recombinação associado a defeitos (vacâncias de oxigênio) formados durante a anodização.

3.1. Introdução

A preparação de revestimentos específicos utilizando métodos eletroquímicos é uma tecnologia antiga que se ampara na vasta produção bibliográfica sobre passivação de metais e sobre a eletrodeposição^{15,162}. As técnicas de revestimento eletroquímicas possuem mais vantagens quando comparadas às técnicas convencionais, pois permite alto controle da espessura dos filmes preparados e controle de sua morfologia por parâmetros de síntese que geram depósitos uniformes com propriedades específicas mesmo com formatos complexos¹⁶³.

O óxido de zircônio, também conhecido como zirconia, é conhecido por possuir algumas propriedades de interesse tecnológico como estabilidades químicas e térmicas, resistências mecânica assim como alta mobilidade de íons oxigênio em altas temperaturas^{19,100}. A fase cúbica

estabilizada presente em óxidos de zircônia dopados muitas vezes é empregada em células combustíveis sólidas de alta temperatura e como sensores catalíticos industriais^{33,163}. Devido a sua resistência a altas temperaturas, algumas ligas de Zr também têm sido empregadas no revestimento de reatores de fusão nuclear^{19,20}. Além destas propriedades cerâmicas, o óxido de zircônio apresenta baixa energia de fônons que possibilita o seu emprego como matriz para a incorporação de íons luminescentes ativos⁸⁴, abrindo caminho para aplicações na área da fotônica.

Neste capítulo mostramos alguns aspectos da fotoluminescência (FL) em óxidos de zircônia anódicos. É também importante frisar que o filme de óxido é obtido sobre um substrato metálico de zircônio e, desta forma, o metal presente sob o filme poderia ser utilizado como um contato elétrico. Além disso, com o ajuste dos parâmetros experimentais como a composição do eletrólito, temperatura e densidade de corrente (sob regime galvanostático) ou potencial aplicado (sob regime potenciostático), pode-se modificar a microestrutura e morfologias dos óxidos preparados. Como exemplos podemos citar os trabalhos de Bensadon *et al.*⁴², que obtiveram as fases cúbicas estabilizadas no ZrO_2 anódico com a adição de íons Ca^{2+} na solução eletrolítica durante a anodização. Por outro lado, Tsuchiya *et al.*⁵³, usando também um procedimento eletroquímico, obtiveram nanotubos de ZrO_2 usando eletrólitos aquosos contendo pequenas quantidades de F^- . Conseqüentemente, esta técnica apresenta inúmeras vantagens para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades bem específicas, além do baixo custo dos equipamentos necessários, aumentando seu interesse tecnológico.

Devido ao aumento do interesse pelas propriedades luminescentes do ZrO_2 , diversos trabalhos se dedicaram à investigação de seu mecanismo^{19,20,33,69,88}. Entretanto, desconhecemos trabalhos dedicados à fotoluminescência em filmes de óxido de zircônio anódico e, portanto, o

estudo dessas propriedades e de sua dependência com os parâmetros de preparação aqui empreendidos ganham destaque.

3.2. Procedimento Experimental

Folhas de zircônio (Zr) da marca Alfa Aesar (99,8%) foram cortadas no formato de bandeiras (Figura 3.1), que foram anodizadas em uma solução de H_3PO_4 ou $C_2H_2O_4$ com diferentes concentrações. Duas placas de Pt foram utilizadas como contra-eletrodos disponibilizadas paralelamente ao eletrodo de zircônio a fim de obter um campo elétrico homogêneo através das duas interfaces. Uma fonte de corrente contínua foi utilizada nos experimentos. Antes de cada anodização, as bandeiras de Zr foram polidas e posteriormente fervidas em solução de Extran[®]. Todas as placas de Zr foram anodizadas em densidade de corrente constante de 16 mA/cm^2 . A célula eletroquímica foi mantida a uma temperatura constante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) durante a anodização e a solução eletrolítica foi mantida sob agitação mecânica com o auxílio de uma barra magnética. As curvas de voltagem x densidade de carga foram registradas utilizando-se um Multímetro Digital da HP-Agilent modelo 3440A acoplado a um computador.

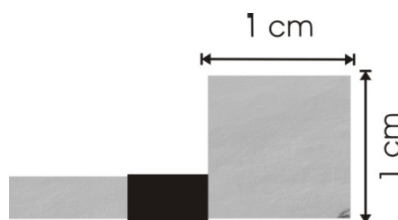


FIGURA 3.1: Ilustração do formato de corte das placas de zircônio para a anodização. Repare na região marcada em preto. Esta região necessita de uma grande atenção durante a anodização para se evitar infiltrações indesejadas durante a anodização. Uma proteção prévia com tinta spray comercial a base de TiO_2 (cor preta) para revestimentos de escapamentos de motocicletas foi utilizada. Esta tinta resiste a temperaturas intensas e tem uma boa resistência química. Após a fixação do eletrodo em formato de bandeira no jacaré, a haste é totalmente revestida por fita Teflon[®] exaustivamente.

Utilizamos um difratômetro de raio-x da marca RIGAKU[®] com a radiação de CuK_α ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$) para a análise microestrutural. O programa de refinamento GSAS-EXPGUI¹⁵⁶ com o método de Le Bail foi utilizado para calcular o tamanho de cristalito e a microdeformação de rede das fases presentes no óxido. A caracterização morfológica foi feita com um microscópio de varredura eletrônica da SEM Zeiss[®] modelo DSM 940A.

A absorvância na região do UV-Vis foi determinada com o auxílio de um espectrofotômetro modelo Cary 5G (Varian[®]) em conjunto com o acessório para medidas de reflectância difusa. Os dados espectrais das amostras com alta dispersão e rugosidade foram corrigidos pela transformada de Kubelka-Munk a fim de avaliarmos as características de absorvância^{164,165}.

Todas as amostras foram excitadas por uma linha de LASER de He – Cd (KIMON[®]) com excitação em $\lambda = 325\text{ nm}$ e os espectros de emissão foram coletados por monocromador da marca SPEX[®] MD500 na direção perpendicular ao feixe. Um filtro de 345 nm foi colocado em frente ao monocromador para evitar luz espalhada proveniente do laser. Todas as medidas de fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente e sob vácuo. A configuração da mesa óptica está ilustrada da Figura 3.2.

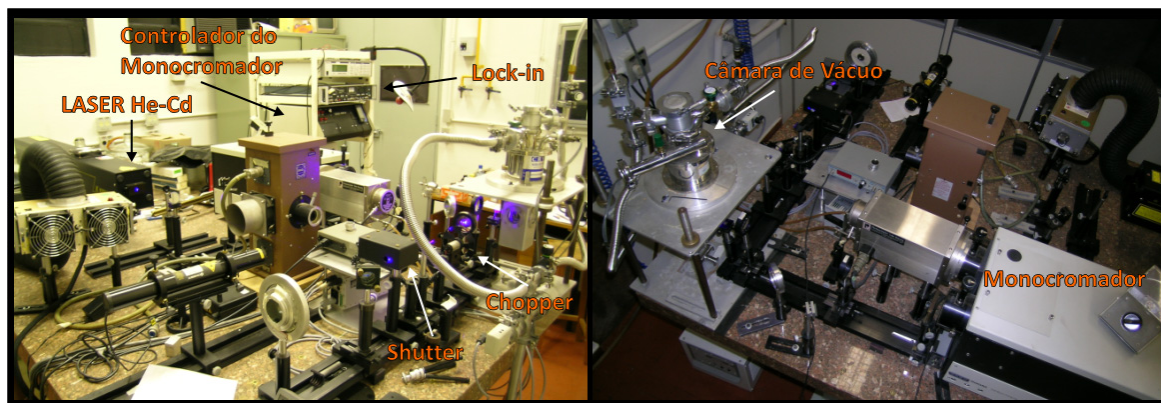


FIGURA 3.2: Configuração da mesa óptica contendo o LASER utilizado nas medidas ópticas.

Sempre que necessário, as amostras passaram por um tratamento térmico usando a metodologia de Rapid Thermal Annealing (RTA), que se configura como uma técnica alternativa ao pré-cozimento padrão em muflas, permitindo um tempo muito curto de annealing (na ordem de segundos) e um controle preciso do perfil de temperatura em atmosferas controladas de O₂ ou N₂. A temperatura foi controlada utilizando um termopar dentro do compartimento da amostra no interior de um tubo de quartzo. Temperaturas até 1000 °C poderiam ser obtidas em poucos segundos utilizando lâmpadas de halogênio de alta intensidade.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Processo de Anodização do Zircônio

A Figura 3.3 apresenta uma curva típica de densidade de carga em função da voltagem durante a anodização do zircônio sob regime galvanostático. A formação do óxido é caracterizada por duas regiões⁸. A primeira região abrange de 0 e 3 Ccm⁻² e consiste num aumento quase linear

da voltagem até 450 V, o que caracteriza o aumento da espessura do óxido do tipo barreira. Uma vez que a voltagem é uma função linear da espessura em densidade de corrente e volume molar constantes, essa região poderia estar associada à formação do filme de óxido controlado por transporte iônico⁴². A segunda região é caracterizada por oscilações de voltagem com amplitudes variando de 20 V a 80 V para cargas de anodização de 3 a 20.8 Ccm⁻², sendo possível observar uma geração intensa de centelhas (sparks) durante a anodização do filme. Depois dessa densidade de carga a oscilação da voltagem diminui para uma amplitude quase constante em cerca de 17 V. O mecanismo dessa transição está descrito no segundo capítulo¹⁶⁶. As oscilações de voltagem observadas entre 3 e 57.6 Ccm⁻² estão associadas à ruptura eletrolítica, que poderia ser explicada em termos dos eventos de ruptura localizados nesse filme^{10,11} e tanto a dissolução como o transporte eletrônico são importantes nessa região. Na seqüência, apresentamos os principais resultados de amostras preparadas com densidade de carga de anodização total de 57.6 Ccm⁻².

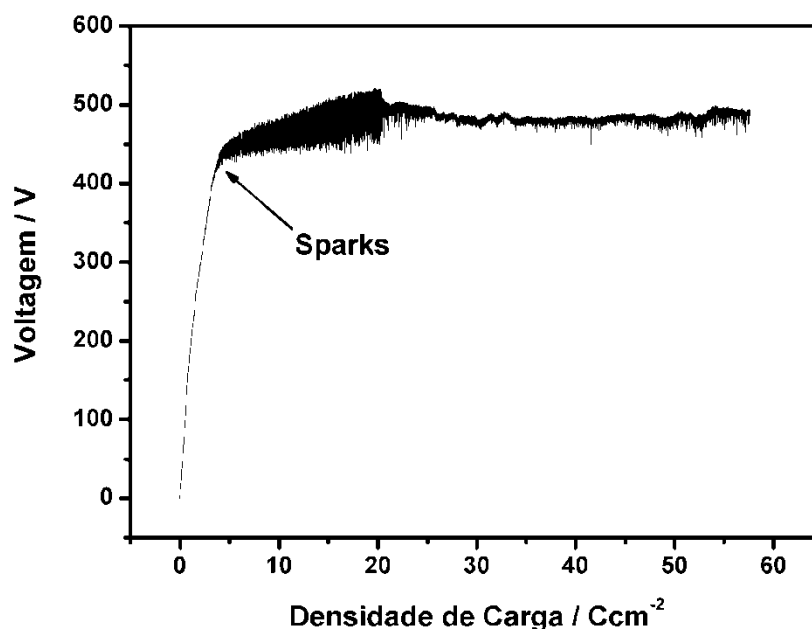


FIGURA 3.3: Curva de Voltagem em função da densidade de carga para a anodização do ZrO₂ em solução contendo H₃PO₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm⁻² e temperatura 20 °C.

3.3.2. Análise Microestrutural e Morfológica

Embora já discutido anteriormente, para dar continuidade ao capítulo a análise microestrutural do óxido de zircônio será novamente abordada. O espectro de raio-x para o ZrO_2 formado anodicamente em solução de H_3PO_4 está ilustrado na Figura 3.4. O óxido de zircônio pode ocorrer em três fases cristalinas^{39,147}. A fase monoclinica mais estável é formada em baixa temperatura, sendo convertida para a fase tetragonal em 1200 °C e finalmente para a fase cúbica em 2370 °C. Os picos principais da fase monoclinica podem se observados em $2\theta = 28.15^\circ$ e 34.16° ^{26,42,77}, enquanto o pico em $2\theta = 30.14^\circ$ é atribuído à fase tetragonal^{42,87}. Como os picos de difração do metal (fase hexagonal) também foram observados, em $2\theta = 36.48^\circ$, podemos assumir que o filme de óxido é fino o bastante para expor a difração do metal.

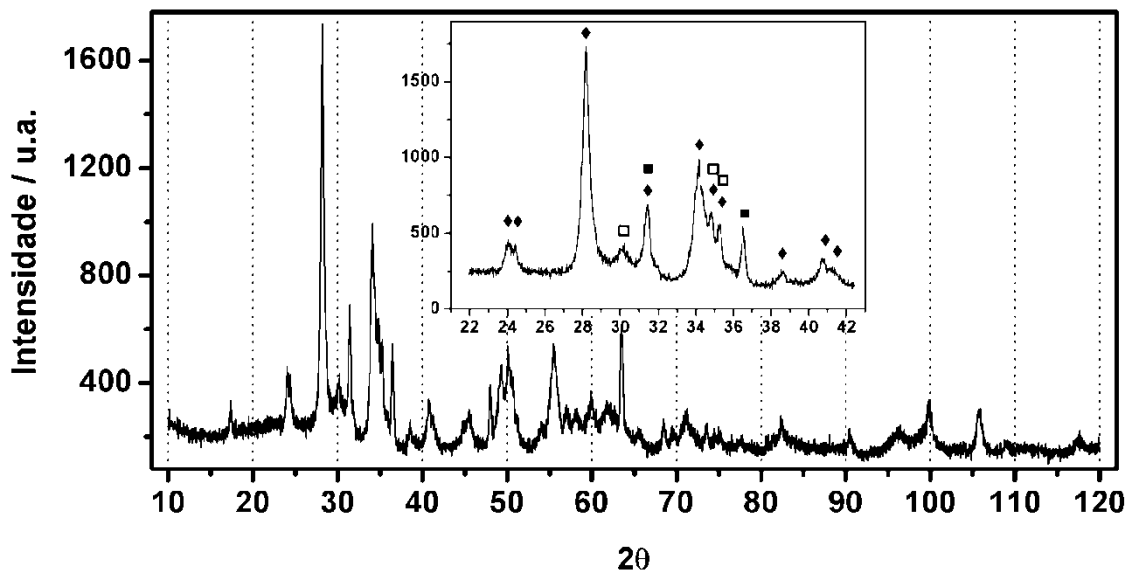


FIGURA 3.4: Espectro de raio-x para filme de ZrO_2 anodizado em solução contendo H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20 °C.. (◆) Fase Monoclinica, (◻) Fase Tetragonal e (◼) Fase Hexagonal (Zr metálico).

A Tabela 3.I apresenta os resultados da análise de raio-X utilizando o Método Le Bail^{156,157}. O refinamento do Método Le Bail, incluso no pacote

de refinamento GSAS-EXPGUI ¹⁵⁶, foi utilizado para na análise dos espectros de raio-x e no cálculo do tamanho do cristalito e dos parâmetros de célula. O tamanho do cristalito calculado para a fase monoclinica é 29.3 nm e está de acordo com a literatura ⁷⁷.

TABELA 3.I: Parâmetros de Célula e tamanho de cristalito do ZrO₂.

Filme	Fase Cristalográfica	Parâmetros de Célula (Å)				Tamanho de Cristalito (nm)
		a ₀	b ₀	c ₀	β	
ZrO ₂	Monoclinica	5,155	5,200	5,313	99,03	29,3
	Tetragonal	3,597	3,597	5,197		11,0

A Figura 3.5 apresenta as imagens de MEV para duas amostras preparadas em H₃PO₄ (A) e H₂C₂O₄ (B). A morfologia básica é caracterizada pela presença de estruturas semelhantes a bolhas e buracos distribuídas sobre toda a superfície de ambas as amostras. Resultados similares foram obtidos através da oxidação anódica do zircônio quando coberto por uma fina camada de alumínio depositada pela técnica de “sputtering” ²⁵, onde os autores estudaram o processo de transporte de íon dentro do óxido durante a sua anodização. Nesse caso, o mecanismo de formação das bolhas foi proposto como sendo uma combinação de geração de stress na camada interna do óxido de zircônio durante a anodização e da fraca adesão do Al₂O₃ sobre o ZrO₂. A origem da estrutura de bolhas foi explicada anteriormente no Capítulo 2 Seção 2.5. O uso de ácido oxálico como eletrólito reduziu a quantidade destas bolhas (Figura 3.5B).

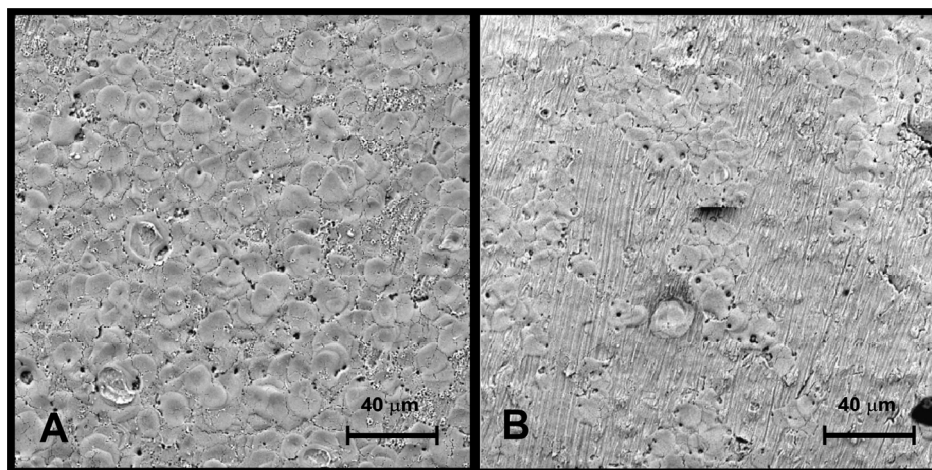


FIGURA 3.5: Micrografias (vista do topo) para filmes de ZrO_2 preparados em solução de (A) H_3PO_4 0,1M e (B) $H_2C_2O_4$ 0,05 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C .

3.3.3. Fotoluminescência no Óxido de Zircônio preparado Anodicamente

Os espectros de absorbância e luminescência do ZrO_2 preparado em ácido fosfórico são apresentados na Figura 3.6. O espectro de absorção apresenta duas regiões principais: a absorção na região do UV (em 5.3 eV) está associada às transições ópticas entre a banda de valência e a banda de condução do ZrO_2 . O band gap está estimado em torno de 4.8 eV, em consonância com a literatura⁶⁹. A segunda região, cuja estrutura de absorção tem um aumento iniciando em torno de 2.5 eV, pode ser associada à transição de plásmons originadas no substrato do filme provenientes do metal Zr. A intensidade dessa estrutura (plásmons) reduz consideravelmente de acordo com a espessura do filme de ZrO_2 e é inversamente proporcional à intensidade integrada de emissão do filme de óxido (Figura 3.7). Como a intensidade de luminescência é proporcional à área e ao volume de amostra iluminada dois efeitos causam este aumento em sua intensidade: a maior área e volume excitados devido ao aumento da espessura do filme de óxido e o

afastamento desta porção iluminada da interface metal-óxido, o que diminui os decaimentos não radiativos ocasionados pela proximidade dos plásmons do metal. O espectro de absorvância também mostra níveis dentro do band gap com uma sessão de absorção por volta de 3.8 eV, que pode estar associada à transição entre um elétron ocupando vacâncias de oxigênio (centro-F⁺) e estados eletrônicos da banda de condução ⁶⁹. Esses níveis de absorção foram usados para a excitação da luminescência com a linha do Laser de He-Cd em 3.82 eV.

As medidas de luminescência do zircônio anódico revelaram uma emissão azul-esbranquiçada como consequência da banda larga de emissão entre 350 e 650 nm (Figure 3.6). Yueh & Cox ¹⁹ observaram um comportamento fotoluminescente similar em ZrO₂ termicamente preparado com a utilização de chapas de Zr de alta pureza como precursor do óxido. Segundo os autores, a larga banda de emissão poderia ser relacionada a diversos processos de relaxação localizados dentro do band gap. Isso porque observaram duas bandas largas de emissão centradas em 425 (2.9 eV) e 500 nm (2.5 eV). A banda de emissão centrada em 500 nm está sempre presente, mesmo sob altas energias de excitação (excitação eletrônica em experimentos de catodoluminescência-20keV), revelando múltiplos picos quando excitada em baixas temperaturas. Os autores sugerem que a luminescência resultante da fotoexcitação (3.5 – 4.0 eV) está relacionada aos caminhos de recombinação localizados dentro do band gap do óxido. Outros autores observaram a mesma banda centrada em 500 nm (2.5 eV) ^{77,84} em filmes de ZrO₂ preparados pelo método sol-gel e a proposta sugerida seguiu a mesma linha, isto é, estes autores também propuseram a existência de centros de recombinação de luminescência localizados no band gap do material. Ou seja, em todo os casos citados anteriormente, a natureza desses centros de recombinação sempre esteve relacionada à existência de defeitos de vacância de oxigênio eletricamente carregados ^{69,77,84}.

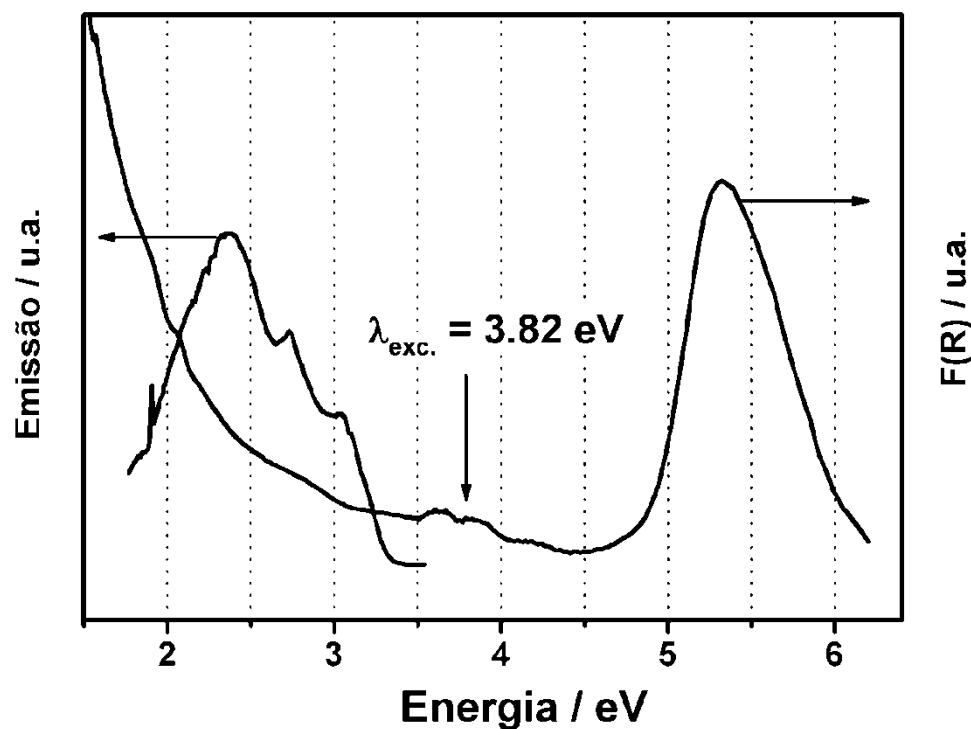


FIGURA 3.6: Espectros de absorção (Kubelka-Munk) e emissão para o filme de ZrO₂ preparado em H₃PO₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm⁻² e temperatura 20 °C. (λ_{exc} 325 nm).

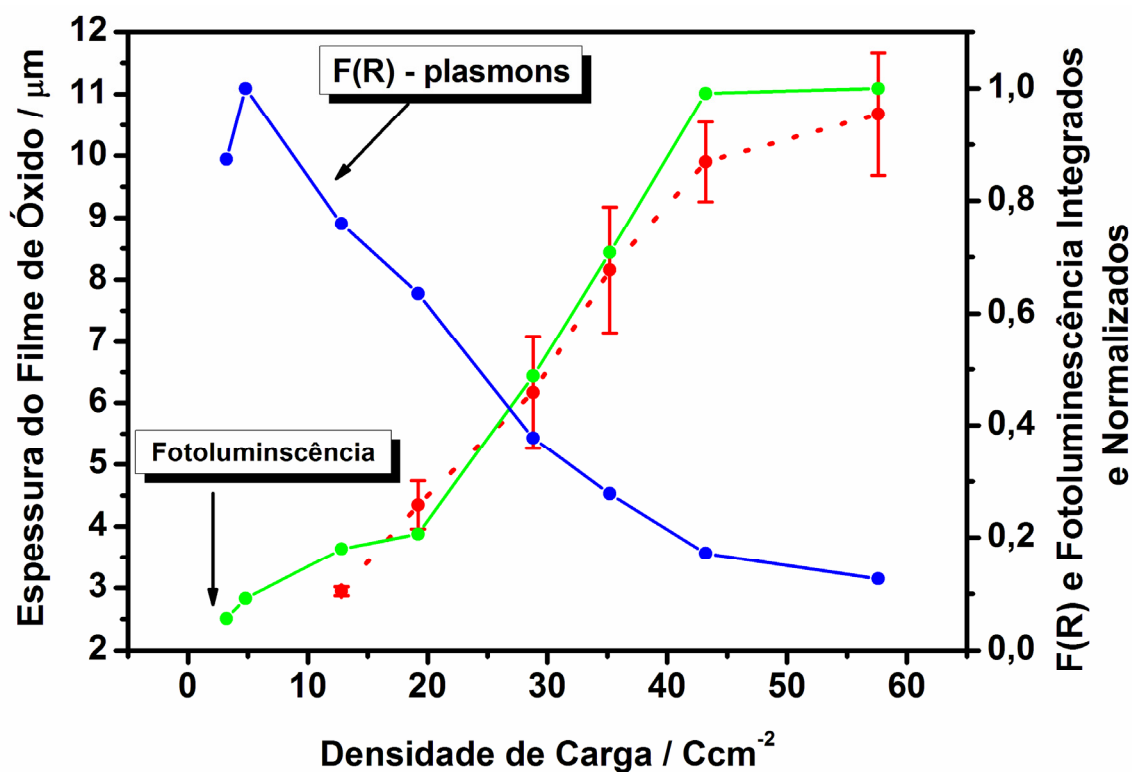


FIGURA 3.7: Efeito da espessura do filme de ZrO₂ em filmes preparados em diferentes densidades de carga na intensidade integrada de luminescência e de absorção-F(R) para amostras preparadas em H₃PO₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm⁻² e temperatura 20 °C.

Os centros de emissão relacionados à luminescência do óxido de zircônio preparado por anodização pode ser explicado em termos das teorias de ruptura^{8,10,143} e das condições experimentais utilizadas neste trabalho. Em geral, o processo de ruptura eletrolítica ocorre após a formação do filme do tipo barreira (depois de $3 \text{ Ccm}^{-2} \text{ s}$ – Figura 3.3). Devido ao alto campo elétrico, as reações ocorridas no eletrodo após esse ponto são a migração iônica e a decomposição eletrolítica da água nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito, respectivamente. Dependendo do metal, diferentes mecanismos de transporte para espécies iônicas podem ocorrer^{8,17,18}. O número de transporte catiônico (t^+) para a anodização do zircônio é ≤ 0.05 , o que significa que o principal processo de transporte se deve à migração aniônica (O^- , OH^- , vacâncias do metal, ânions do eletrólito) no interior do óxido. A anodização do zircônio com densidade de corrente maior que 10 mA/cm^2 pode causar o movimento de espécies normalmente imóveis, e campos maiores que $5 \times 10^8 \text{ V/m}$ podem causar fluxo igual de íons de zircônio e de oxigênio no interior do óxido⁸. Nessas condições, vacâncias de oxigênio e de metal podem ser geradas e migrar durante a formação do filme. Como consequência, um número expressivo de diferentes tipos de defeitos eletrônicos e estruturais pode ser produzido no óxido, incluindo vacâncias de oxigênio contendo um ou mais elétrons (centros-F e F^+), o que poderia explicar nossos dados de luminescência. A forma espectral e as energias de emissão de luminescência apresentadas na Figura 3.6 possuem as mesmas características daqueles encontrados na literatura para ZrO_2 preparado através de diferentes métodos^{19,20,33,59,69,88}.

A origem da luminescência pode ser decorrente também das impurezas incorporadas no metal durante sua fabricação/pré-tratamento ou provenientes de ânions do eletrólito. Yueh & Cox¹⁹ propuseram que o comportamento da fotoluminescência do ZrO_2 preparado termicamente não se deve apenas à presença de vacâncias de oxigênio, mas também à presença

de impurezas metálicas provenientes da fabricação do Zr e do pré-tratamento da superfície antes da anodização. Segundo os dados da tabela de impurezas do fabricante ²³ do zircônio utilizado neste trabalho, a folha de zircônio possui pureza de 99.8% com a presença de cerca de 0.1 % de Cr e/ou Fe com contaminantes ou impurezas. De qualquer forma, as impurezas de Cr e Fe presentes no metal se oxidariam muito facilmente a Cr(VI) e Fe(III) solúveis em solução ácida sob regime galvanostático e em razão da voltagem observada na célula eletroquímica. Conseqüentemente, tais impurezas metálicas não estão presentes no filme de ZrO₂ anódico.

Por outro lado, Parkhutik *et al.*⁸ reportaram a existência de uma distribuição de ânions provenientes do eletrólito ao longo da camada mais externa do óxido e que depende da natureza do eletrólito. De forma a investigar a influência da incorporação de ânions do eletrólito na luminescência do ZrO₂ anódico, a Figura 3.8 compara o espectro de emissão para o óxido preparado com H₃PO₄ e H₂C₂O₄. O formato espectral da emissão é similar para ambos os eletrólitos, indicando que os centros de emissão não são afetados pela mudança da composição eletrolítica durante a anodização. De qualquer forma, a intensidade integrada de emissão para a amostra preparada em H₂C₂O₄ é duas vezes maior que a preparada em H₃PO₄, o que provavelmente pode estar associado a diferentes mecanismos de crescimento do óxido anódico para ambos os eletrólitos utilizados neste trabalho ⁸. Além disso, os dados de EDX dessas amostras não detectaram qualquer impureza de carbono (oxalatos) ou fósforo (fosfatos) associada ao eletrólito no óxido e, portanto, acreditamos que traços de contaminação abaixo do limite de detecção do EDX não afetam a luminescência observada.

“Rapid Thermal Annealing” (RTA) é uma ferramenta eficiente e que pode modificar a densidade de defeitos eletrônicos total sem necessariamente ocasionar mudanças microestruturais na amostra. No presente caso,

utilizamos esse tratamento para amostras sob atmosfera controlada de N_2 (300 °C) e os resultados são apresentados na Figura 3.9.

Depois do RTA, um tratamento térmico convencional foi feito com duração de 1700 s em N_2 e depois com duração de 1700 em O_2 ambos a 500 °C (Figura 3.9). Durante o rápido aquecimento em N_2 (RTA), observamos forte aumento na fotoluminescência integrada até valores quase constantes. Experimentos termogravimétricos não revelaram qualquer decréscimo na massa das amostras, sendo detectada somente uma pequena variação de massa (<1%) inferior ao limite de detecção do equipamento (Figura 3.9 – detalhe). De acordo com a literatura, por ser o ZrO_2 um óxido predominantemente covalente¹⁶⁷, a energia de formação de defeitos pontuais na rede cristalina deve estar associada à energia de ligação metal-oxigênio, que é de 6.16 eV no caso do ZrO_2 ¹⁶⁸⁻¹⁷⁰.

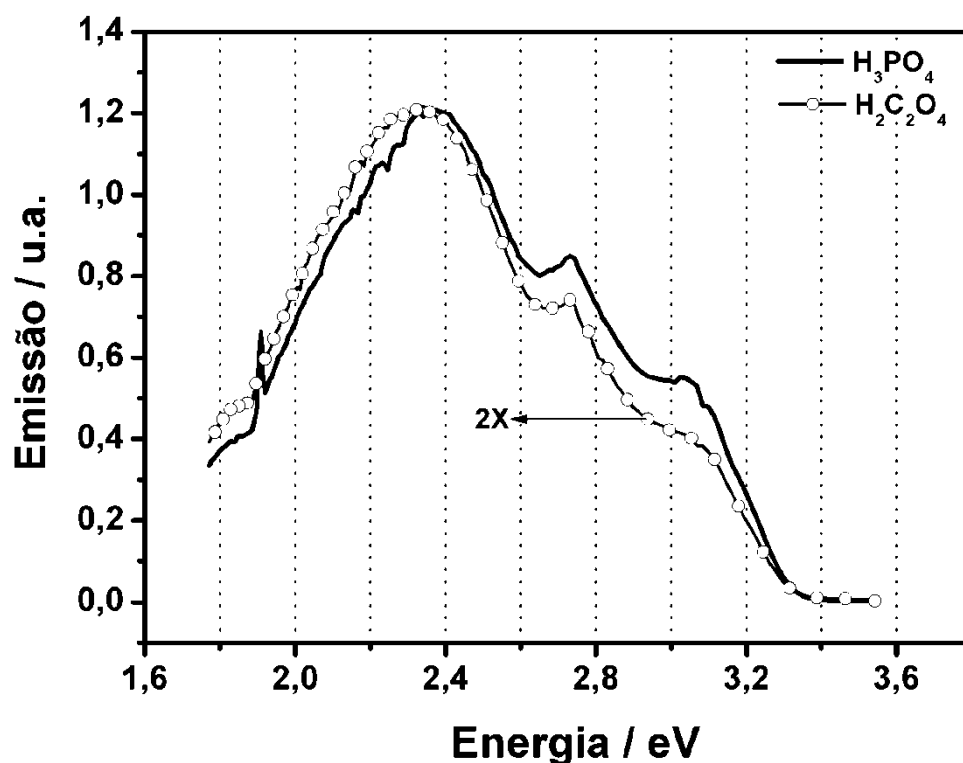


FIGURA 3.8: Espectros de emissão para filmes de ZrO_2 preparados em soluções contendo dois eletrólitos diferentes (H_3PO_4 0,1 M e $H_2C_2O_4$ 0,05 M), densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20 °C. ($\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$).

Além disso, a incorporação de defeitos em um cristal envolve o movimento e a difusão de átomos além de uma possível mudança da estrutura eletrônica da rede ¹⁶⁷. Isso sugere que a energia de formação desses defeitos é muito elevada, não sendo esperada a sua formação quando a amostra é tratada pelo método de RTA.

Uma explicação possível para este aumento na intensidade da luminescência no início do tratamento térmico pode estar relacionada à superfície do ZrO₂ altamente ativa ⁷⁵. Giamello *et al.* ⁷⁰ utilizando medidas espectroscópicas de EPR reportaram que a superfície do ZrO₂ poderia ser uma reserva para o radical O₂⁻ quando tratada sob vapor de água ou H₂O₂. É sabido que durante a anodização de metais válvula, o mecanismo de formação do óxido envolve a eletrólise da água, e portanto, um intermediário da reação altamente provável é o radical O₂⁻ ⁸ que poderia ser retido ou absorvido nos contornos de grãos localizados próximos à superfície do óxido. Zhao *et al.* ⁷⁵ demonstraram que esse radical, dependendo das condições da amostra, pode ocupar um sítio de coordenação de oxigênio insaturado (onde se encontra espécies Zr³⁺) normalmente presente na estrutura do óxido de zircônio, o que levaria ao desaparecimento desse tipo de sítio ativo. Propõe-se que esse sítio ativo esteja associado a centros-F ou F⁺, cujo decaimento radiativo apresenta a emissão característica em ~2,5 eV ^{69,75,77}. O procedimento de tratamento térmico por RTA pode ocasionar a liberação/dessorção e o decréscimo de concentração do radical superóxido que esteja adsorvido no contorno de grão do óxido, causando um rearranjo da estrutura eletrônica dos defeitos da rede cristalina e proporcionando um aumento das vacâncias de oxigênio carregadas (centros-F).

O aumento de 300 % na intensidade de emissão provavelmente não é um efeito de superfície de amostra, uma vez que esta não é porosa (Figura 3.5). Como as medidas de fotoluminescência são resultados da fase volume da amostra, este aumento pode estar relacionado uma mudança na densidade

de defeitos intergranular no óxido. Além do mais, considerando que não detectamos qualquer mudança de massa nas medidas de termogravimetria (Figure 3.9 – detalhe), assumimos que as espécies causadoras do decaimento não radiativo possam ainda estar presentes na região intergranular do óxido, porém não mais interagindo com os centros emissores (centros-F ou F^+).

O tratamento térmico longo à 500 °C em N_2 , subsequente ao procedimento de RTA, não demonstrou quase nenhum efeito na intensidade integrada da fotoluminescência, o que já era esperado, uma vez que a energia de formação de novas vacâncias de oxigênio é muito alta ¹⁶⁷⁻¹⁷⁰. O annealing subsequente da amostra, agora sob um fluxo de O_2 , é seguido por um decréscimo na intensidade integrada de fotoluminescência indicando a aniquilação das vacâncias de oxigênio, o que agora é uma proposta razoável levando-se em consideração a presente condição de atmosfera de O_2 a 500 °C por 40 minutos. A aniquilação das vacâncias de oxigênio leva ao desaparecimento dos centros-F ocasionando diminuição na intensidade de emissão.

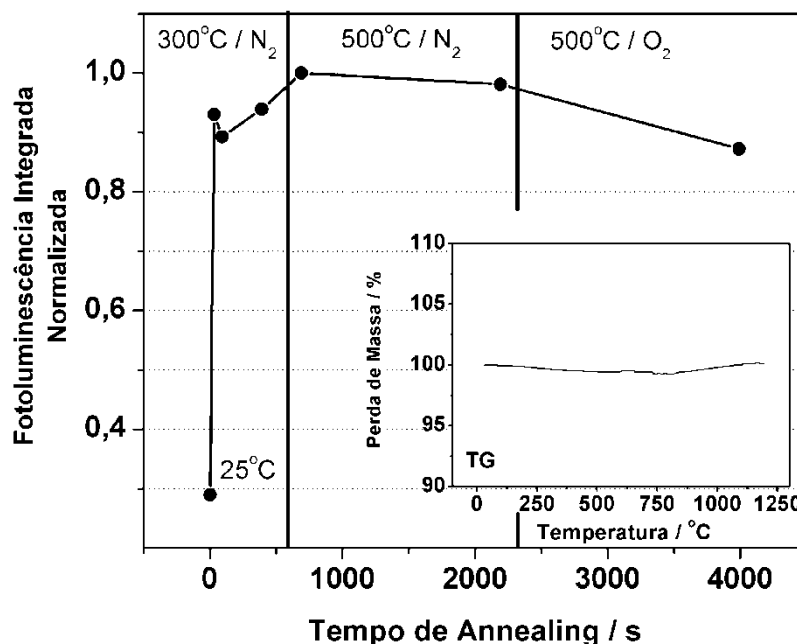


Figura 3.9: Intensidade de Fotoluminescência integrada e normalizada em função do tempo de tratamento térmico e das condições utilizadas para o filmes de ZrO_2 preparado em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura de 20 °C. Detalhe: Experimento de Termogravimetria.

3.4. Dados Complementares - Medidas de EPR

Uma excelente técnica para a detecção e o estudo de defeitos paramagnéticos como os centros-F, radicais livres e metais de transição é a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). A dificuldade de emprego desta técnica consiste principalmente na interpretação dos espectros, que é normalmente empregado por físicos. As medidas de RPE foram realizadas em um espectrômetro Bruker[®] modelo ELEXSYS E580, operando em modo de onda contínua (CW) e equipado com ponte de microondas na banda X (9.5 GHz) com cavidade retangular. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A principal dificuldade para se extrair espectros razoáveis no caso específico do ZrO₂ anódico foi a obtenção de quantidades de amostras suficientes para a realização das medidas. Neste caso, foram raspados ao menos 7 filmes de óxidos anódicos, preparados em mesma condição experimental, a fim de obter uma massa em torno de 1 g para cada medida. Esta massa contendo lascas do filme de óxido foi macerada até obtermos um pó fino que foi dividido em tubos de quartzo para as medidas com ou sem annealing. A técnica de RTA também foi utilizada com tempo de annealing de 5 minutos a 300 °C em atmosfera de N₂, condição suficiente para observarmos os mesmos efeitos presentes nas medidas de luminescência quando a amostra era exposta em atmosfera de N₂ a 300 °C.

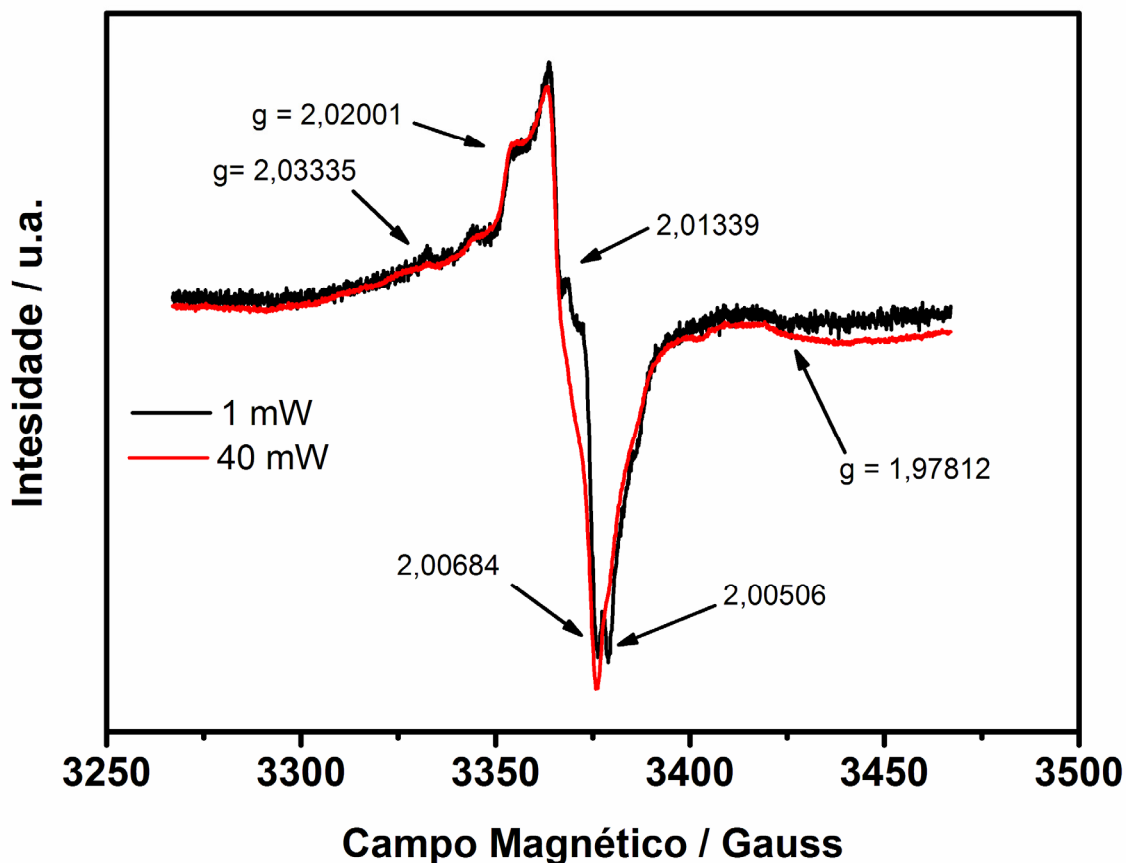


FIGURA 3.10: Espectro de EPR em duas intensidades de microondas para amostra de ZrO_2 preparada em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20°C .

Assim, os espectros de EPR apresentaram um forte sinal próximo do valor do fator g para o elétron livre ($g_e = 2,0023192778$) (Figuras 3.10 e 3.11) característico de sítios paramagnéticos com spin $\pm 1/2$. Inúmeros outros sinais menos intensos também são observados, podendo o espectro todo representar a sobreposição do sinal de vários outros sítios paramagnéticos com $g \cong g_e$. Além disso, observamos uma simetria ortorrômbica no espectro ($g_x \neq g_y \neq g_z$) caracterizado pela grande anisotropia dos sítios paramagnéticos.

As medidas de EPR em conjunto com RTA permitiram, de forma qualitativa, separar aquelas espécies que sofrem um efeito maior com a mudança de temperatura e sob atmosfera redutora de N_2 . Comparando-se as Figuras 3.10 e 3.11, observamos que o sinal em $g = 2,01339$ aumenta em intensidade após o annealing. Além disso, outros sinais em $g = 2,00335$ e $g =$

1,97812 antes não detectáveis começam a surgir e a diminuição da potência da fonte de microondas permitiu intensificar estes sinais mais fracos. O sinal fraco em $g < g_e$ ($g = 1,97812$) é atribuído as espécies Zr^{3+} (íons paramagnéticos no orbital d^1)⁷⁶. Íons Zr^{4+} no “bulk” que são adjacentes as vacâncias de oxigênio podem capturar elétrons formando Zr^{3+} . Embora com pouca intensidade, a característica deste sinal segue parâmetros já descritos pela literatura⁷⁶ para os sítios d^1 localizados em um ambiente octaédrico com grande distorção tetragonal, o que torna possível sua detecção mesmo em temperatura ambiente. Por outro lado, os valores de g com variação entre 2,00 e 2,03 são atribuídos a radicais de oxigênio (O^{\bullet})¹⁷¹. O sinal forte que surge em $g = 2,00506$ para baixa potência de microondas é atribuído a centros-F (vacância de oxigênio com dois elétrons confinados)¹⁷² e, devido ao seu longo tempo de relaxamento, este sinal satura em potências elevadas de microondas.

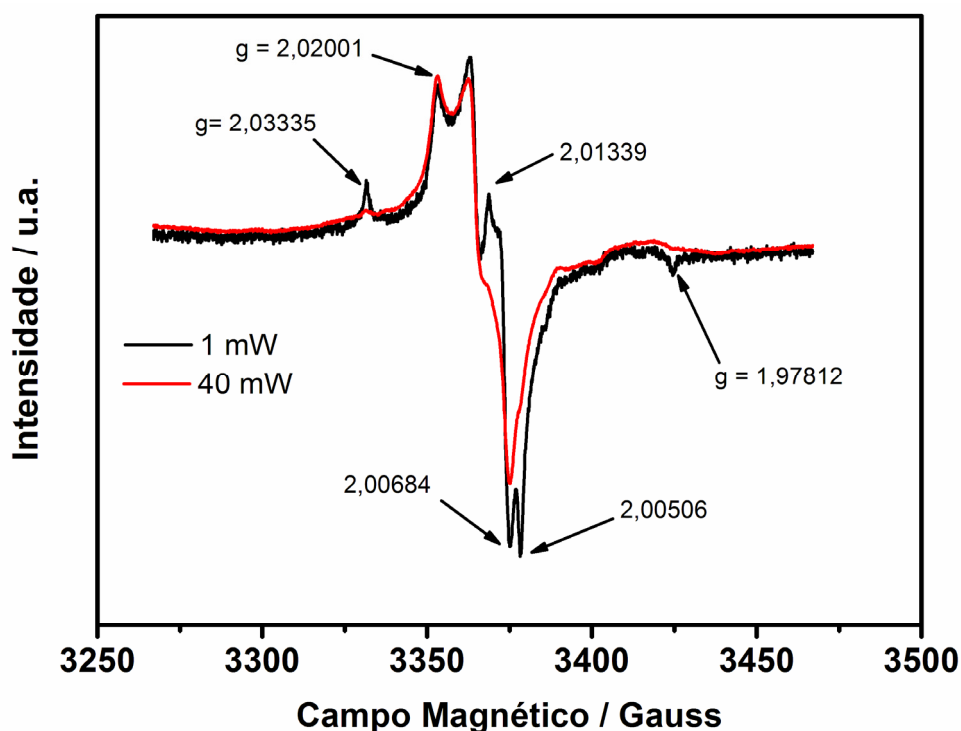


FIGURA 3.11: Espectro de EPR em duas intensidades de microondas para amostra de ZrO_2 após o RTA (5 minutos, 300 °C e N_2) preparadas em H_3PO_4 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm^{-2} e temperatura 20 °C.

Outros autores sugerem que o sinal em $g_{\text{iso}} = 2,00684$ pode ser atribuído a radicais de oxigênio O_2^- (oxigênio adsorvido na superfície do contorno de grão)^{70,76}, porém, determinar a concentração destes centros (centros-F neutros ou monocarregados e radicais de oxigênio) é muito difícil, pois os sinais são relativamente largos e seus componentes estão sobrepostos.

3.5. Conclusões

Neste trabalho, reportamos as propriedades morfológicas e luminescentes do óxido de zircônio preparado por meio de uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação de uma densidade de corrente constante no metal zircônio provocando a formação do óxido. A análise microestrutural mostrou que a principal estrutura cristalográfica é a fase monoclinica com pequena quantidade da fase tetragonal metaestável. A análise morfológica revelou uma superfície contendo ampla distribuição de estruturas semelhante a bolhas, que sugerimos serem formadas pelo aumento da força de compressão dentro do óxido durante o processo de ruptura eletrolítica. A fotoluminescência do óxido preparado anodicamente apresentou semelhanças àquelas reportadas na literatura para a zircônia preparada por outros métodos. A origem da banda de emissão observada foi atribuída a um centro de recombinação localizado no *band gap* do óxido de zircônio devido, provavelmente, à presença de defeitos (vacâncias de oxigênio) formados durante a anodização, proposição reforçada pelos experimentos de “Rapid Thermal Annealing” sob atmosfera de N_2 e O_2 . Sugerimos que o rápido e intenso aumento da intensidade de luminescência durante o procedimento de RTA em N_2 esteja relacionado ao aumento de sítios Zr^{3+} que estavam previamente bloqueados pelo radical O_2^- adsorvidos no óxido. O decréscimo subsequente da intensidade de luminescência integrada sob tratamento térmico longo em O_2 estaria associado à aniquilação

das vacâncias de oxigênio carregadas (centros-F) presentes no óxido. A natureza desses centros emissores foi discutida através da análise de REP no qual se observa um material contendo uma grande diversidade de defeitos paramagnéticos, entre eles radicais de oxigênio, íons Zr^{3+} e vacâncias de oxigênio carregadas (centros-F).

Capítulo 4

4. Fotoluminescência, microestrutura e morfologia em ZrO_2 anódico dopado com íons Eu(III)

Resumo - A fotoluminescência e as propriedades microestruturais de filmes de ZrO_2 anódicos dopados com íons Eu (III) foram investigados. A análise microestrutural revelou que a fase cristalográfica predominante é a monoclinica com pequena quantidade da fase tetragonal. Uma importante mudança no tamanho de cristalito e na microdeformação de rede foi observada na fase monoclinica e relacionada com a incorporação de íons Eu^{3+} na matriz do óxido. O espectro de fotoluminescência apresenta uma banda larga de emissão na região entre 350-650 nm e é associada aos centros emissores presentes no ZrO_2 . Linhas de emissão bem definidas também foram observadas e correspondem às transições do menor nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} para diversos sub-níveis $^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ associados ao estado fundamental.

4.1. Introdução

Morfologias do tipo óxido barreira e óxido poroso podem ser obtidas em filmes de óxido anódicos e estas camadas podem ser modificadas quimicamente pela incorporação de ânions agressivos (fluoretos, cloretos, e nitratos) ^{17,29,173,174}. Além disso, o mecanismo de formação do óxido abre a possibilidade para a dopagem anódica de outros elementos específicos,

fazendo deste método uma nova ferramenta para a produção de materiais dopados^{42,55,175}.

O óxido de zircônio é conhecido por suas propriedades cerâmicas, tais como estabilidade química e térmica, força mecânica, bem como suas propriedades de troca iônica^{19,100}. Devido à alta condutividade de oxigênio do ZrO₂ cúbico, ele é aplicado em células combustíveis de óxido sólido em altas temperaturas e como sensor industrial catalítico de oxigênio^{33,163}. Ligas de Zr também estão presentes na superfície de reatores de fusão nuclear^{19,20}. Além destas propriedades mencionadas anteriormente, o ZrO₂ também tem uma baixa frequência de fônon (470 cm⁻¹) quando comparado a outras matrizes hospedeiras⁸¹, característica que abre a possibilidade para uma maior eficiência de luminescência em íons ativos incorporados à matriz do ZrO₂⁸⁴. Entretanto, um número considerável de trabalhos tem descrito as propriedades mecânicas e físicas do ZrO₂, apenas uma pequena parcela tem se dedicado ao estudo das propriedades luminescentes desse material^{19,84,86,100}. Considerando essas características, o óxido de zircônio é um material que merece atenção no campo da fotônica, uma vez que existem trabalhos demonstrando aplicações fotônicas e industriais^{19,84,87,100,176}, com especial interesse em fósforos dopado com íons terras raras visando produzir dispositivos com emissões visíveis para aplicações como dispositivos de luz em estado sólido, visores e uma nova geração de telas de televisores⁸⁴.

Neste trabalho apresentamos um método de obtenção de ZrO₂ dopado chamado dopagem anódica⁴², por meio de uma técnica eletroquímica. As principais vantagens desse método são seu baixo custo e a possibilidade de dopar o material com diferentes íons e diferentes quantidades de dopante. Os parâmetros de preparação (temperatura, concentração e densidade de corrente) podem ser controlados de maneira específica de forma a permitir a dopagem anódica de íons específicos. Por exemplo, Bensadon *et al.*⁴²

utilizaram este método para dopar o ZrO_2 com íons Ca^{2+} , onde foi observada modificação na microestrutura do óxido.

4.2. *Materiais e Métodos*

Folhas de Zircônio (Zr) pré-cozidas (Alfa Aesar 99,8%) foram cortadas em forma de bandeira e anodizadas em solução eletrolítica aquosa contendo H_3PO_4 0,1 M a fim de obter puro ZrO_2 como referência. ZrO_2 dopado com Európio (III) foi produzido em solução eletrolítica contendo H_3PO_4 0,04 M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0,1 M e EuCl_3 $5,6 \times 10^{-4}$ M. Duas placas de Pt dispostas paralelamente foram usadas como contra-eletrodos para se obter uma distribuição homogênea do campo elétrico sobre toda a superfície do eletrodo de trabalho. Uma fonte de corrente de fabricação própria foi utilizada na execução da anodização galvanostática. Todas as placas cortadas de Zr foram anodizadas sob uma densidade de corrente constante de 16 mA/cm^2 . A célula eletrolítica foi mantida em temperatura constante de 20°C e o sistema mantido sob agitação constante utilizando um agitador magnético. Antes da anodização, as bandeiras de Zr foram polidas mecanicamente e lavadas em água fervente contendo detergente Extran[®]. A curva de voltagem x tempo foi coletada utilizando um Multímetro Digital HP-Agilent modelo 3440A acoplado ao computador.

A análise estrutural foi feita utilizando um difratômetro (RIGAKU[®]) com uma radiação CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) com 40KV e 150 mA aplicada ao anodo. A análise micro-estrutural foi calculada utilizando o programa de refinamento GSAS-EXPGUI e o método Le Bail.

As amostras foram excitadas utilizando uma linha de Laser He – Cd (KIMON[®]) LASER com $\lambda_{\text{exc}} = 325 \text{ nm}$ e a emissão espectral foi coletada utilizando um espectrômetro SPEX[®] MD500 na direção perpendicular. Um

filtro de passa baixa (cut-off em 345 nm) foi usado em frente à janela de entrada do espectrômetro a fim de evitar luz de retorno do laser espalhada.

A absorvância na região do UV-Vis foi feita utilizando um espectrofotômetro Cary 5G (Varian[®]) com acessório de reflectância difusa contendo uma esfera de integração. A transformação Kubelka-Munk foi feita de modo a corrigirmos os dados espectrais para amostras de alta dispersão e rugosidade e para avaliarmos as características de absorvância.

4.3. Resultados

4.3.1. Curvas de anodização

A Figura 4.1 apresenta a curva voltagem em função da densidade de carga durante a anodização em regime galvanostático. A formação do óxido anódico durante este regime é caracterizada por duas regiões⁸. A primeira apresenta um aumento quase linear da voltagem com a densidade de carga até atingir aproximadamente 450 V e é caracterizada pelo aumento da espessura do filme de óxido do tipo barreira. Uma vez que a voltagem é uma função linear da espessura em densidade de corrente e volume molar constante, essa região poderia ser associada ao crescimento do filme controlado pelo transporte iônico⁴². A segunda região é caracterizada pela oscilação da voltagem com variação de amplitudes de 20 V a 80 V para valores de carga entre 5 e 55 C cm⁻². As oscilações de voltagem indicam que a ruptura eletrolítica teve início, o que poderia ser explicado em termos dos eventos de ruptura localizados no filme de óxido¹⁰. A dissolução e o transporte eletrônico se tornam importantes nessa região e uma geração

intensa de centelhas (sparks) foi observada no filme durante a anodização depois de 5 C cm^{-2} .

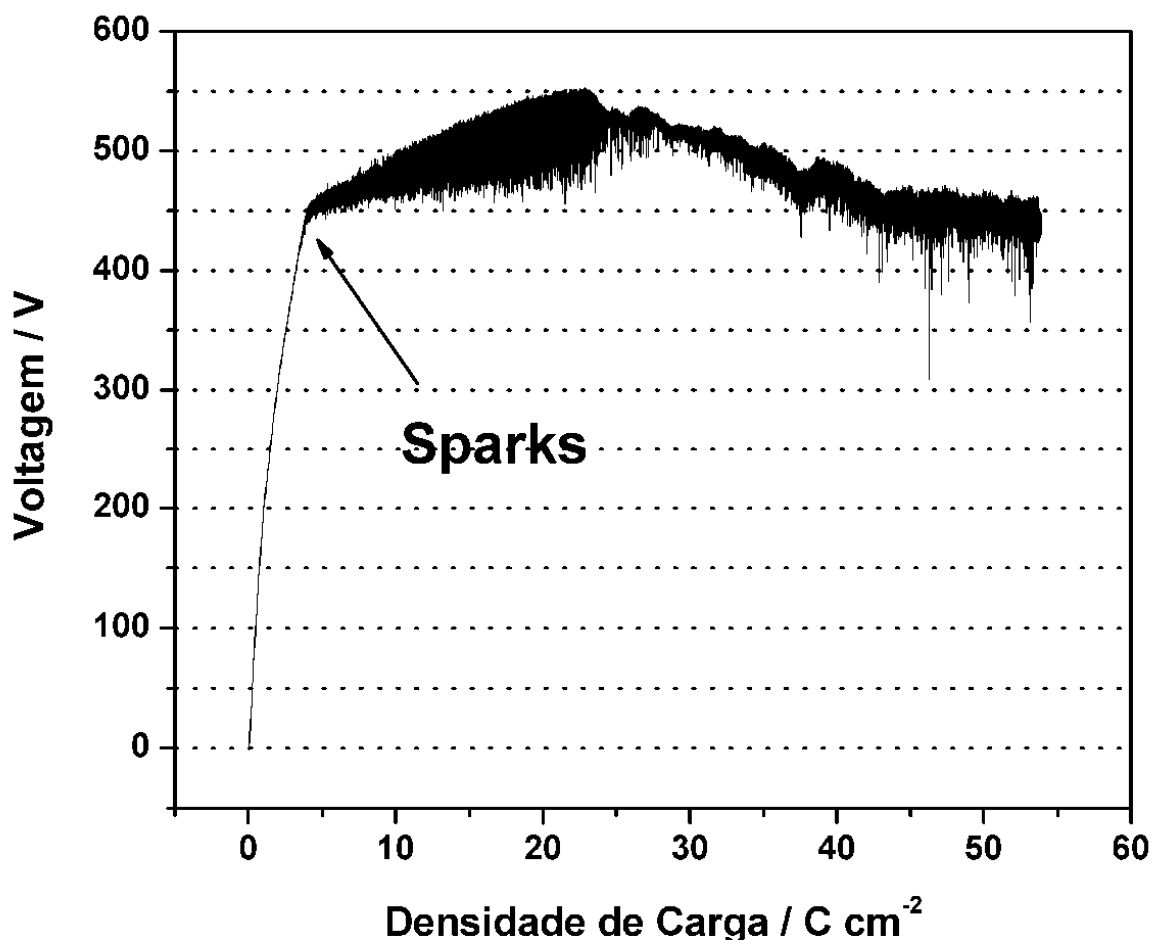


FIGURA 4.1: Curva de voltagem em função da densidade de carga para a anodização do ZrO_2 em meio de H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + EuCl_3 $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.2. Caracterização Microestrutural das Amostras

Dopadas com Eu(III)

Os espectros de difração de raio-x para o ZrO_2 puro e o ZrO_2 dopado com Eu(III) formados anodicamente estão ilustrados na Figura 4.2. O óxido de zircônio pode ocorrer em três diferentes fases cristalinas^{147,177}. Em baixas temperaturas a fase monoclinica é estável, convertendo-se a em fase tetragonal acima de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e finalmente em fase cúbica acima de $2370 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os principais picos da fase monoclinica ocorrem em $2\theta = 28.15^\circ$ e 34.16° ^{42,87}, enquanto o pico de difração em $2\theta = 30.14^\circ$ é atribuído à fase tetragonal^{42,87}. Além disso, a Figura 4.2 mostra que a fase monoclinica é predominante. Como o pico de difração do metal (fase hexagonal) é também observado em $2\theta = 36.48^\circ$, assume-se que a espessura do filme do óxido é suficientemente fina para expor as difrações do metal.

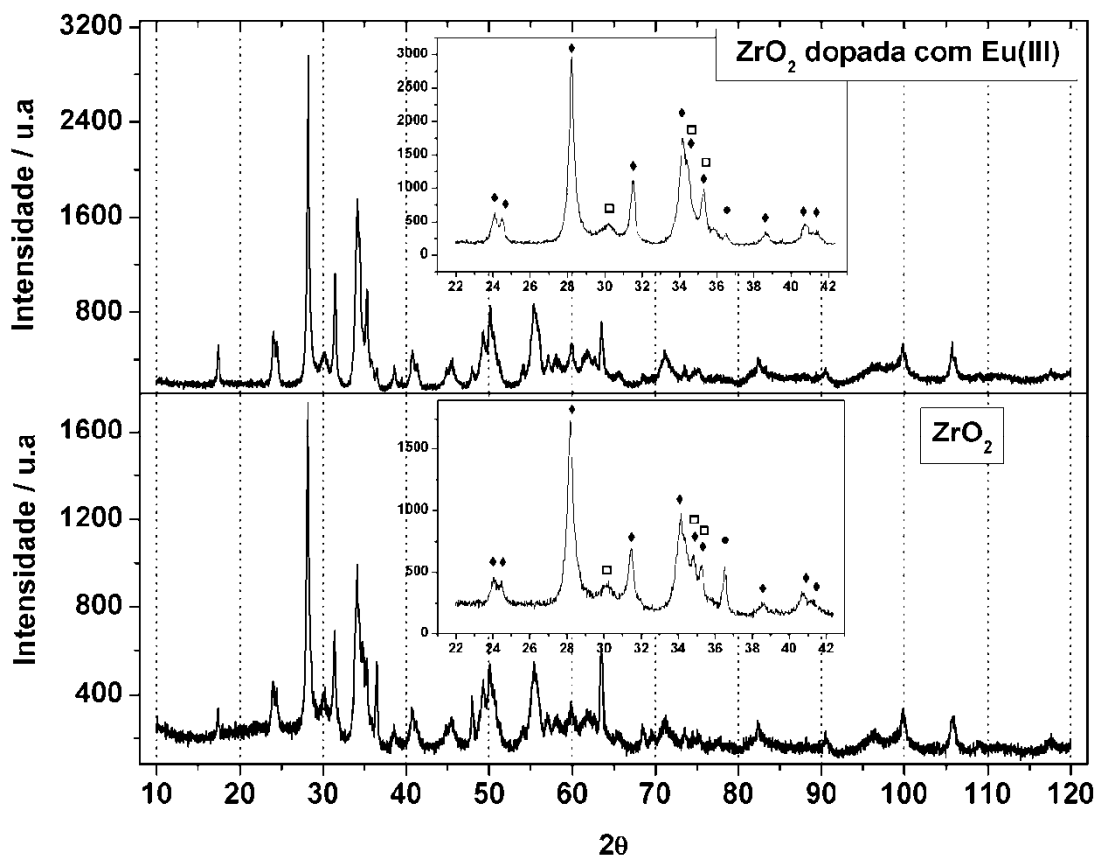


FIGURA 4.2: Difratogramas de raio-x para as amostras de ZrO_2 pura e dopada com Eu(III). Realce: ampliação da região de 2θ com principais picos de Bragg. (◆) Fase Monoclinica, (□) Fase Tetragonal e (●) Fase Hexagonal.

A Tabela 4.I apresenta os resultados da análise de raio-X realizadas com a utilização do método Le Bail^{156,157}. É importante frisar que a estimativa das quantidades de cada fase não foi realizada uma vez que o óxido de zircônio preparado anodicamente está sobre substrato do zircônio metálico e a sobreposição de picos neste caso impediria este cálculo. Para contornar este problema, utilizamos o método de Le Bail, também incluso no

pacote de refinamento GSAS-EXPGUI¹⁵⁶, para analisar os padrões de difração e calcular o tamanho do cristalito, a microdeformação isotrópica e os parâmetros da célula. Os resultados obtidos demonstram uma importante variação do tamanho do cristalito e da microdeformação isotrópica para a fase monoclinica quando comparada ao ZrO₂ puro e o dopado (Tabela 4.I). Essa variação pode estar relacionada à deformação microestrutural devido à incorporação de Eu(III) dentro da matriz do óxido.

TABELA 4.I: Parâmetros de rede, tamanho de cristalito e microdeformação isotrópica para o ZrO₂ puro e dopado com íons Eu(III).

Filmes	Fase Cristalográfica	Parâmetros de Célula (Å)				Tamanho de Cristalito (nm)	Microdeformação de Rede (%)
		a ₀	b ₀	c ₀	β		
ZrO ₂	Monoclinica	5,155	5,200	5,313	99,03	29,3	0,57
	Tetragonal	3,597	3,597	5,197		11,0	0,78
	Hexagonal	3,234	3,234	5,150		-	-
ZrO ₂ dopado com Eu(III)	Monoclinica	5,156	5,204	5,316	99,08	45,4	0,96
	Tetragonal	3,601	3,601	5,194		10,9	0,62
	Hexagonal	3,234	3,234	5,151		-	-

4.3.3. Caracterização Óptica

A Figura 4.3 apresenta a fotoluminescência do ZrO₂ puro e do ZrO₂ dopado com Eu(III). Uma larga banda de emissão é observada entre 350 nm (3,5 eV) e 740 nm (1,7 eV), com dois ombros centrados em 3,1 eV e 2,7 eV, e um máximo em 2,3 eV. Essas bandas estão relacionadas à emissão na matriz do óxido provavelmente originada dos defeitos estruturais introduzidos durante a formação do filme de óxido^{8,19,33,69,81,88}. O espectro de luminescência da amostra de ZrO₂ dopada com Eu(III) exhibe as linhas de emissão correspondentes à transição do nível ⁵D₀ do Eu(III) para diversos sub-níveis do estado fundamental ⁷F_{0, 1, 2, 3, 4} (e_{max}= 2,09 eV, 2,07 eV, 2,02

eV, 1,98 eV e 1,74 eV, respectivamente) ¹⁷⁸, entre os quais a linha de emissão com $e_{\max} = 2,02$ eV (transição de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) é a mais intensa. Somado a isso, a Figura 4.3 mostra também que as linhas de emissão do Eu(III) são assimétricas, o que poderia estar relacionado ao fato desses íons estarem incorporados na matriz hospedeira (ZrO_2) em defeitos pontuais na rede cristalina, causando um aumento na microdeformação da rede (detalhe na Figura 4.3). As análises de DRX corroboram essa proposição (Figura 4.2 e Tabela 4. I). Como a região de absorção para o íon Eu (III) é menor que a excitação da luz do laser em 325 nm (3,85 eV), supõe-se que as intensas emissões de Eu são uma consequência da transferência de energia eletrônica proveniente da matriz hospedeira do ZrO_2 , que estão superpostas aos estados eletrônicos dos íons Eu(III) no campo de energia abaixo de 3,85 eV (Figura 3.4).

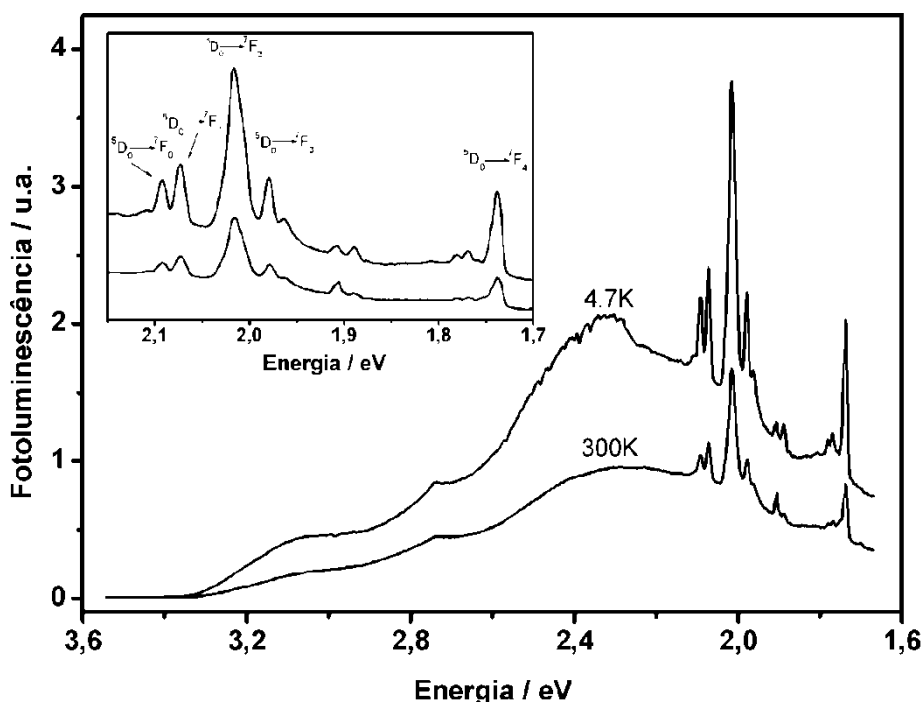


FIGURA 4.3: Espectro de emissão do ZrO_2 dopado com íons Eu(III) preparado em solução eletrolítica contendo H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + $EuCl_3$ $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20$ °C. Laser $\lambda_{exc} = 325$ nm (3,85 eV) e $T = 4,7K$. Detalhe: ampliação das linhas de emissão do íon E(III).

A reposta da absorbância das amostras e a respectiva deconvolução dos espectros estão ilustrados na Figura 4.4 e Tabela 4.II. Podemos observar que tanto o óxido de zircônio puro como o dopado apresentam espectros de absorbância semelhantes. Nessa figura, observamos uma intensa banda larga de absorção centrada em 5,7 eV e Da intersecção desta banda com o eixo x podemos estimar o band gap do ZrO_2 em torno de 4.8 eV ³³. Em energias menores é possível observar uma pequena banda larga centrada em ~ 4 eV também presente em ambos os filmes. Os resultados apresentados na Figura 4.4 permitem estimar o estado eletrônico excitado do ZrO_2 puro e dopado com Eu(III) e correlacioná-los à emissão dos estados eletrônicos observados na Figura 4.3. A origem dessas bandas (~ 4 eV) pode estar relacionada à existência de defeitos do óxido e a um centro de recombinação de emissão dentro do band gap do ZrO_2 .

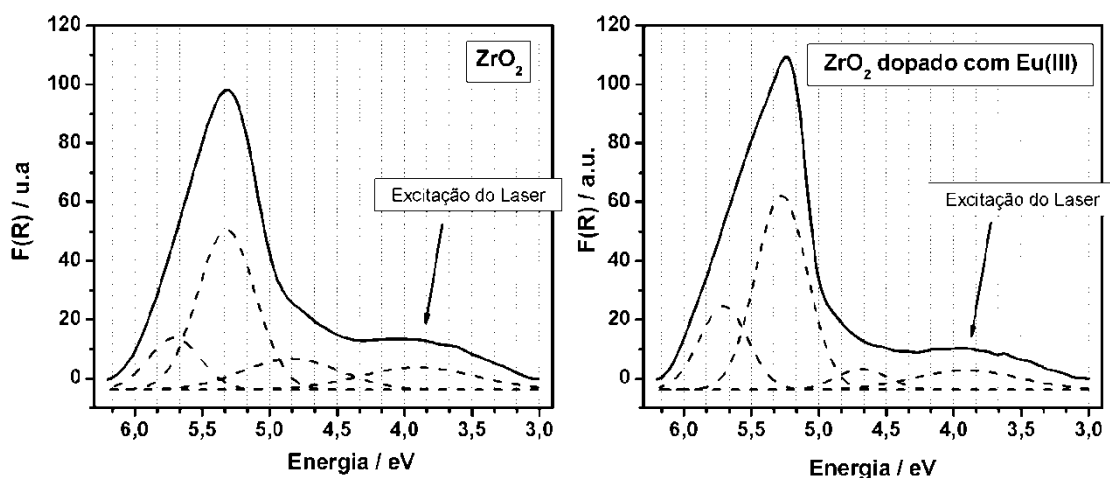


FIGURA 4.4: Espectros de absorção corrigidos pela equação de Kubelka-Munk para as amostras de ZrO_2 pura e dopada com Eu(III) preparadas em solução eletrolítica contendo H_3PO_4 0,04 M + Ácido Cítrico 0,05 M + $EuCl_3$ $5,3 \times 10^{-4}$ M, $i = 16 \text{ mAcm}^{-2}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. As setas indicam a energia de excitação do Laser durante as medidas de fotoluminescência.

4.1. Discussões

Segundo os dados da análise microestrutural (Figura 4.2 e Tabela 4.I), podemos observar que as linhas de difração do Eu_2O_3 não estão presentes. Esse óxido pode ser formado em razão do intenso campo elétrico aplicado durante a anodização (na ordem de 10^6 V/m), porém, ao invés disso, foi observado um aumento da cristalinidade do ZrO_2 dopado com Eu(III) em comparação ao ZrO_2 puro. Esse resultado pode ser melhor visualizado na Tabela 4.I, que representa alguns parâmetros cristalográficos calculados pelo procedimento de refinamento Le Bail. A única modificação importante nos parâmetros microestruturais é observada na fase monoclinica (fase predominante em ambos os filmes). O tamanho do cristalito da fase monoclinica do ZrO_2 dopado com Eu(III) aumenta cerca de 65% em relação ao óxido puro (Tabela 4.I) e uma possível explicação para este fato pode ser a incorporação de íons Eu(III) na matriz de óxido hospedeira. A microdeformação na rede do óxido dopado apresentou um aumento de cerca de 59% em comparação ao ZrO_2 puro (Tabela 4.I).

TABELA 4.II: Parâmetros espectroscópicos extraídos da deconvolução do espectro de absorvância (Figura 3.4) do ZrO_2 puro e dopado com íons Eu(III) .

Filmes	Pico	Centro (eV)	FWMV (eV)	Área Integrada Normalizada	Amplitude Normalizada
Precisão do Ajuste (r^2) = 0,9987					
ZrO₂ Puro	Pico 1	3,9	1,01	0,28	0,14
	Pico 2	4,8	0,85	0,33	0,19
	Pico 3	5,3	0,50	1,00	1,00
	Pico 4	5,7	0,45	0,29	0,32
Precisão do Ajuste (r^2) = 0,9948					
ZrO₂ dopado com Eu(III)	Pico 1	3,9	0,93	0,20	0,10
	Pico 2	4,7	0,45	0,11	0,11
	Pico 3	5,3	0,45	1,00	1,00
	Pico 4	5,7	0,42	0,40	0,43

A fotoluminescência observada para o óxido de zircônio puro pode ser explicada em termos do processo de anodização^{8,10,143} e das condições experimentais aqui utilizadas. Em geral, a formação do filme do tipo barreira está sempre presente durante a anodização, mesmo depois de 5 C cm^{-2} (Figura 4.1) onde a ruptura eletrolítica se inicia. Além disso, no caso do zircônio, durante o processo de ruptura a taxa de dissolução do óxido é muito lenta quando comparada à taxa de formação do óxido. Por isso, todas as reações ocorridas no eletrodo são de decomposição da água (eletrólise) e o processo de migração de íons nas interfaces metal-óxido-eletrólito se deve ao alto campo elétrico. Dependendo do metal, pode haver uma combinação variada de espécies iônicas móveis dentro do óxido. Alguns autores^{8,17,18} determinaram que o número do transporte catiônico (t^+) para a anodização do zircônio é de aproximadamente ≤ 0.05 . Isso significa que o principal processo de transporte se deve apenas à migração aniônica (O^- , OH^- , vacâncias no metal, anions de eletrólito no interior do óxido em direção à interface metal/óxido. Entretanto, Parkhutik⁸ mostrou que mesmo em óxidos com apenas um tipo de íon móvel, o aumento da densidade de corrente em torno de 10 mA/cm^2 pode causar o movimento de espécies geralmente imóveis, especialmente para a anodização do zircônio. Neste caso, campos maiores que $5 \times 10^8 \text{ V/m}$ podem causar o movimento de íons de zircônio quase igual aquele de íons de oxigênio no interior do filme. Conseqüentemente, vacâncias de oxigênio e metal (defeitos iônicos) podem ser geradas e transportadas durante a anodização em direção correspondente ao campo elétrico aplicado. Como conseqüência, um número expressivo de diferentes tipos de defeitos estruturais pode ser produzido no óxido anódico. Para ZrO_2 preparado termicamente^{19,20,33,69,88}, alguns autores sugeriram que a origem da propriedade luminescente pode estar associada a esses defeitos (por exemplo, uma vacância de oxigênio contendo um ou dois elétrons confinados, centros-F). Considerando o que foi exposto acima, esses modelos poderiam explicar

nossos dados, já que a forma espectral e as energias de emissão são quase as mesmas.

A utilização do Eu(III) durante a anodização em H_3PO_4 somente foi possível devido a utilização do agente complexante ácido cítrico. Esta substância, dependendo do pH de trabalho, apresenta uma capacidade de complexação efetiva aos íons Eu(III), do contrário estes íons precipitariam em solução na forma dos sais de fosfatos. Além disso, a neutralização da carga espacial dos íons Eu(III) pelo quelante citrato ameniza o efeito do alto campo positivo imposto nas moléculas contendo o Eu(III) possibilitando sua aproximação ao eletrodo de trabalho. A incorporação de íons Eu(III) ocorre durante o fenômeno de ruptura eletrolítica uma vez que há destruição e reconstrução localizada do filme de óxido durante a anodização. Durante essa destruição local do óxido, um “buraco” é criado e preenchido pela solução contendo os íons dopantes do eletrólito. Em razão da rápida velocidade desse processo de destruição e reconstrução, parte dos íons são confinados dentro do óxido pelo auxílio do alto campo elétrico levando, no presente caso, à dopagem anódica do óxido por íons Eu(III). Este tipo de fenômeno foi também observado para diferentes óxidos anódicos e íons dopantes⁴²⁻⁴⁴.

4.2. Conclusões

Neste trabalho descrevemos a síntese do ZrO_2 anódico dopado com íons Eu(III) utilizando a técnica eletroquímica conhecida como dopagem anódica. A análise microestrutural permitiu observar uma importante variação do tamanho do cristalito e da microdeformação de rede da fase monoclinica, que podem estar relacionados à incorporação de íons Eu(III) na matriz hospedeira do óxido. Uma banda larga de emissão intensa foi observada na faixa de 3.54 eV a 1.68 eV e foi atribuída a matriz hospedeira do ZrO_2 . As linhas de emissão características dos íons Eu(III) também foram

observadas. A incorporação de íons dopados foi explicada em termos do mecanismo da ruptura eletrolítica e da destruição e reconstrução local do óxido durante a anodização. Durante este processo, íons dopantes provenientes da solução eletrolítica podem ser confinados e incorporados na matriz hospedeira do óxido.

5. Conclusões Gerais

No primeiro capítulo apresentamos uma revisão sobre o estado da arte em óxidos anódicos de zircônio, sendo possível notar que a modificação das propriedades morfológicas e microestruturais ainda é tema de grande interesse e que atualmente os trabalhos acadêmicos se concentram na parte sintética destes materiais. As propriedades ópticas são descritas com maior detalhamento, em especial na determinação dos centros emissores presentes em ZrO_2 por técnicas espectroscópicas.

Na seqüência, o Capítulo 2 foi dedicado ao detalhamento das propriedades microestruturais e morfológicas em filmes de ZrO_2 anódico. Neste capítulo foi possível observar as modificações estruturais no filme de óxido durante o processo de ruptura eletrolítica. Uma transição caracterizada pela mudança de amplitude de oscilação durante a ruptura foi observada em uma densidade de carga (Q_T), sendo que o ZrO_2 formado anodicamente é cristalino e a fase cristalina predominante é a fase monoclinica com pequena quantidade da fase tetragonal metaestável. O tamanho de cristalito de ambas as fases presentes está associado à transição na amplitude de oscilação (Q_T). Propõe-se que este fenômeno esteja relacionado a uma transformação de fase monoclinica-tetragonal por dois mecanismos: através da teoria de domínios onde a transformação da fase se dá por intermédio de domínios da fase tetragonal crescendo no interior da matriz monoclinica, e a outra por intermédio dos cristalitos da fase monoclinica crescendo à custa do desaparecimento da fase tetragonal.

O Capítulo 3 descreve as propriedades ópticas e luminescentes do óxido de zircônio anódico. A forte emissão entre 350 e 600 nm observada no óxido quando excitada no UV é explicada em termos de defeitos estruturais localizados no band-gap do sólido. As medidas de RTA e REP auxiliaram na determinação da natureza dos centros emissores neste óxido. O mecanismo

de transporte que ocorre durante a preparação do filme de óxido durante a ruptura eletrolítica ocasiona a formação de inúmeros defeitos eletrônicos e estruturais (centros-F e íons Zr^{3+}). Semelhante aos óxidos térmicos, estes defeitos são os responsáveis pelas propriedades ópticas e luminescentes no filme de óxido anódico. Aqui, o fato mais interessante, é a diversidade e concentração destes defeitos muito maior que nos óxidos de zircônio obtidos por métodos térmicos.

Por fim, o Capítulo 4 descreve a modificação das propriedades luminescentes deste óxido quando dopados por íons luminescentes Eu^{3+} . Raias finas de emissão características das transições nível 5D_0 do $Eu(III)$ para diversos sub-níveis do estado fundamental $^7F_{0, 1, 2, 3, 4}$ foram observadas sobrepostas a larga emissão da matriz do óxido. As assimetrias destes picos de emissão e a diferença microestrutural entre o filme de óxido dopado e puro revelaram que estes íons estão incorporados na matriz do óxido. O mecanismo de dopagem é explicado em termos dos processos de destruição e reconstrução localizados durante o processo de ruptura eletrolítica do filme de óxido.

6. Processamento de Imagens

6.1. *Cálculo da Espessura*

Esta parte é dedicada àqueles que virão depois de mim e que se interessem pela utilização de novas técnicas gratuitas de processamento de imagens para analisá-las com um nível de detalhamento maior que o olho humano a fim de extrair informações precisas de imagens digitalizadas.

Diversos trabalhos mostram exemplos de como se calcular a espessura em filmes de óxidos sem utilizar a técnica de microscopia⁴⁵. Em nosso caso, o cálculo de espessura dos filmes de óxido, em princípio, não pôde ser realizado com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, pois não obtivemos contraste favorável entre o filme de óxido e o substrato de zircônio para as imagens obtidas na posição perpendicular ao feixe. Porém, o posicionamento das amostras em um ângulo de 45° normal ao feixe permitiu melhor visualização da seção transversal das amostras e do contraste entre o filme de óxido e o substrato. Entretanto, devido à proximidade do feixe, muitas delas queimavam por causa da alta energia cinética dos elétrons. Além disso, o cálculo da espessura teria de levar em consideração o ângulo adjacente de 45° para obtermos um valor correto. O melhor e mais fácil seria obter boas imagens na posição vertical das amostras. Como os filmes apresentavam espessuras médias de 10 μm , (medidas com o auxílio de uma micrômetro digital com precisão de $\pm 1\mu\text{m}$) optamos pelo uso de um microscópio óptico com magnificação de 400x, suficiente para realizarmos a medida das espessuras. As amostras foram embutidas em resina de poliéster e posteriormente polidas com lixa 600 e 1200. A Figura 6.1 ilustra uma fotografia digital típica para o filme de óxido mais espesso. A parte mais

clara e com ranhuras representa o substrato metálico e a faixa intermediária o filme de óxido. Foram retiradas inúmeras fotos de diversas regiões de cada filme de modo a garantir maior precisão no desvio padrão da espessura calculada.

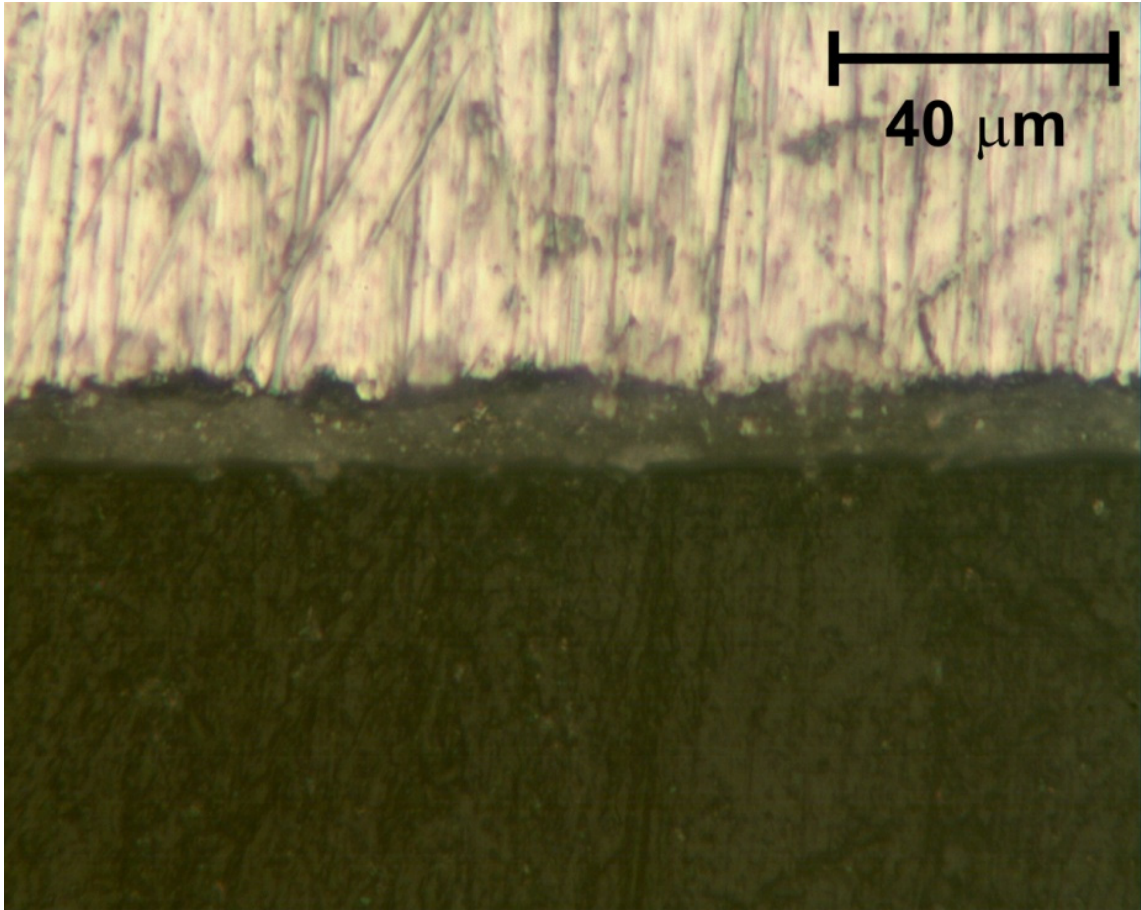


FIGURA 6.1: Fotografia digital registrada em um microscópio óptico da seção transversal do eletrodo de trabalho embutido em resina de poliéster. A magnificação utilizada foi de 400x e a resolução máxima da câmera digital (1280x1024).

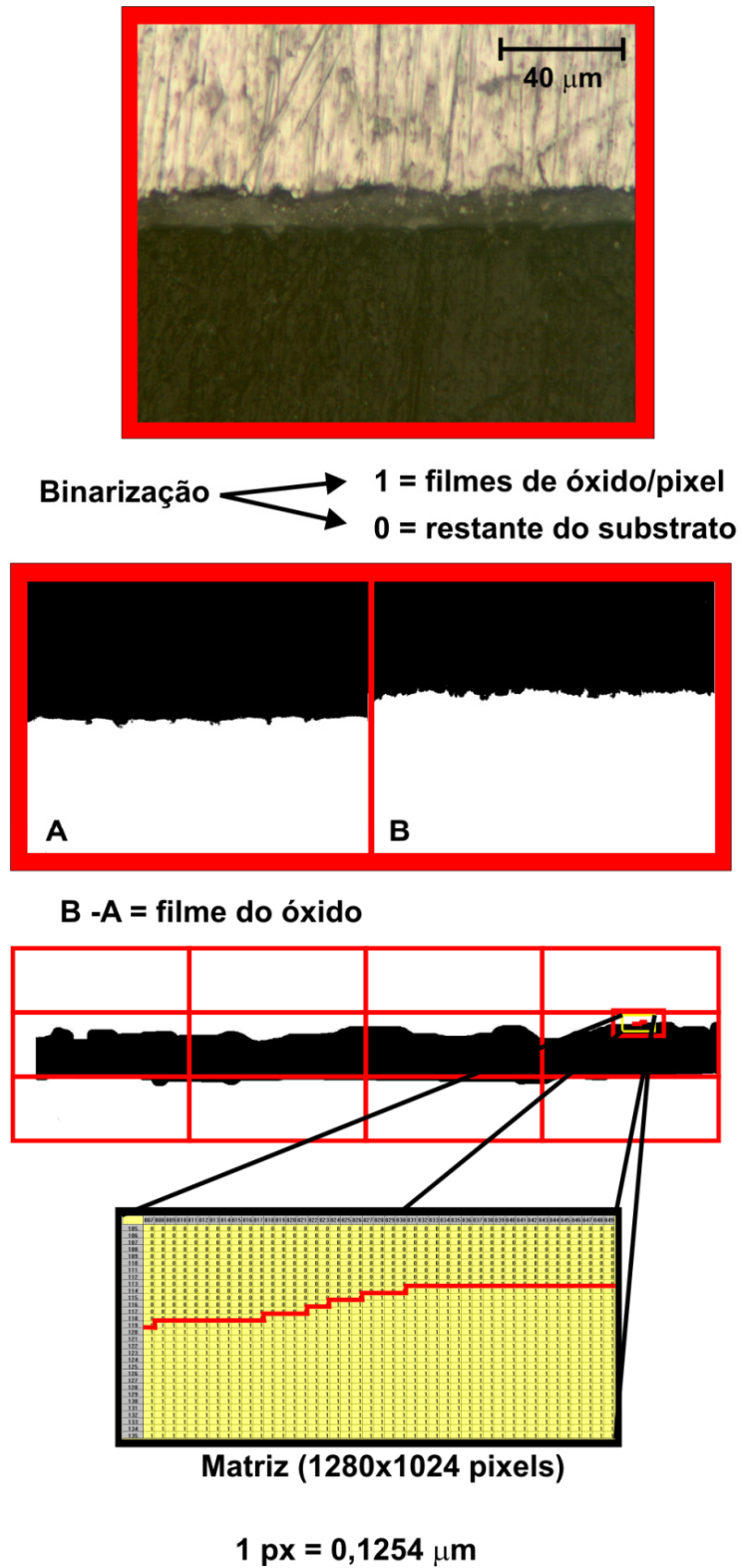
O cálculo da espessura foi realizado por meio do programa de processamento de imagens gratuito ImageJ^{®a} e todo o fluxograma ilustrando os passos necessários para o cálculo da espessura pode ser visto na Figura 6.2.

Inicialmente, a imagem é processada a fim de intensificar o contraste e o brilho para realçar o filme de óxido. Em seguida, com a ferramenta

^a Este é um software livre e está disponível em <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>

Threshold, as imagens são binarizadas transformando-as em branco (0) e preto (1). Ainda com o auxílio desta ferramenta, delimitam-se duas regiões na imagem criando duas novas imagens: uma em que a região preta engloba o substrato e o filme de óxido, e outra que engloba somente o substrato metálico. Em seguida, é realizada uma operação aritmética de subtração da imagem B pela imagem A, apresentando como resultado uma imagem binarizada que representa somente a faixa do filme de óxido. Com a entrada dos parâmetros de escala corretos temos uma imagem que apresenta as dimensões longitudinais e transversais em pixels e micrômetros, calculando-se que cada pixel da imagem representa $0,1254 \mu\text{m}$ de filme de óxido. Como se trata de uma imagem ou matriz de 1280×1024 pixels, o cálculo da espessura é finalizado contando-se quantos pixels pretos (1) existem na direção vertical (1280 colunas na matriz) ao longo da direção horizontal (1024 linhas da matriz) de cada imagem. O resultado é a espessura/pixel na direção horizontal, ou seja, a espessura em micrômetros pixel-a-pixel de toda a imagem.

Os valores das espessuras dos filmes obtidos em diferentes densidades de carga estão ilustrados na Figura 6.3. Os primeiros pontos, com densidades de carga de $3,2 \text{ Ccm}^{-2}$ e $4,8 \text{ Ccm}^{-2}$ representam filmes que por serem muito finos não permitem que a microscopia óptica detecte diferenças de contraste entre o filme de óxido e o substrato metálico. Observa-se que a espessura do filme de óxido aumenta de maneira quase linear no decorrer da anodização com diminuição na taxa de crescimento após $43,2 \text{ Ccm}^{-2}$. É importante frisar que estes cálculos não podem ser utilizados na determinação da espessura do óxido do tipo barreira localizado na interface metal-óxido. De acordo com Parkhutik *et al.*⁸ a espessura desta camada permanece constante durante a ruptura anódica devido a equalização das taxas de dissolução e reconstrução do óxido e sua espessura está na ordem de 100 nm.



$$\sum_{\text{colunas}} = \text{espessura/pixel horizontal}$$

FIGURA 6.2: Fluxograma representativo do método de cálculo da espessura do filme de óxido de zircônio ao longo da anodização.

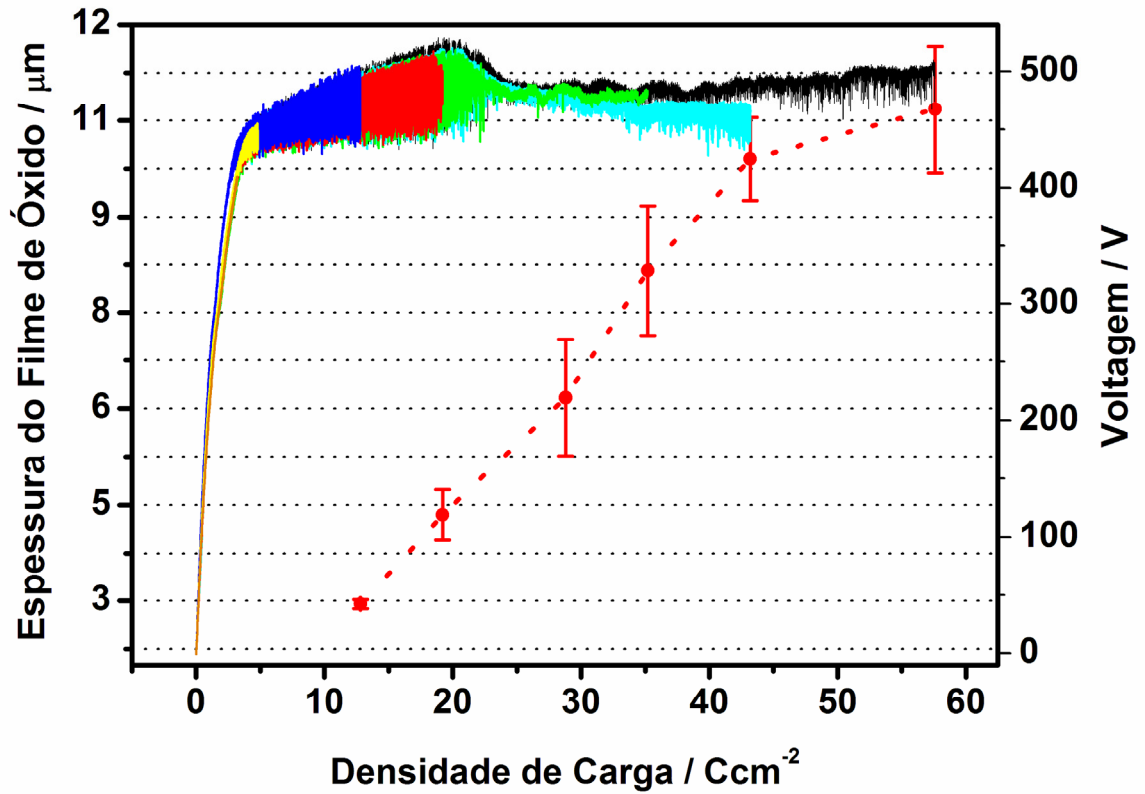


FIGURA 6.3: Curva de anodização do ZrO₂ em diferentes densidades de carga e as espessuras calculadas de cada filme preparado em solução contendo H₃PO₄ 0,1 M, densidade de corrente de 16 mAcm⁻² e temperatura 20 °C.

7. Referências Bibliográficas

1. YOUNG, L. "Anodic Oxide Films .4. the Interpretation of Impedance Measurements on Oxide Coated Electrodes on Niobium". *Transactions of the Faraday Society*, **51**(9): 1250, 1955.
2. DRAPER, P.H.G. & HARVEY, J. "Structure of Anodic Films .1. an Electron Diffraction Examination of Products of Anodic Oxidation on Tantalum, Niobium and Zirconium". *Acta Metallurgica*, **11**(8): 873, 1963.
3. HEUSLER, K.E. & SCHULZE, M. "Electron-Transfer Reactions at Semiconducting Anodic Niobium Oxide-Films". *Electrochim. Acta*, **20**(3): 237, 1975.
4. SCHRIJNER, A.J. & MIDDELHOEK, A. "The Determination of the Density of Ta, Nb, and Anodically Formed Ta₂O₅ and Nb₂O₅". *J. Electrochem. Soc.*, **111**(10): 1167, 1964.
5. YOUNG, L. "Anodic Oxide Films on Niobium - Thickness, Dielectric Constant, Dispersion, Reflection Minima, Formation Field Strength, and Surface Area". *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, **38**(7): 1141, 1960.
6. VERMILYE, D.A. "Conduction and Rectification in Anodic Oxide Films". *J. Appl. Phys.*, **36**(11): 3663, 1965.
7. ADAMS, G.B. & VANRYSELBERGHE, P. "Anodic Polarization of Zirconium at Low Potentials - Formation Rates, Formation Field, Electrolytic Parameters, and Film Thicknesses of Very Thin Oxide Films". *J. Electrochem. Soc.*, **102**(9): 502, 1955.
8. PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA, J.M. & MARTINEZ-DUART, J.M., *Electric Breakdown in Anodic Oxide Films*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, CONWAY, B.; WHITE, J. & BOCKRIS, J.O.M., Editors. 1992, Plenum Press: New York. p. 391.
9. MASUDA, H. & FUKUDA, K. "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina". *Science*, **268**(5216): 1466, 1995.
10. IKONOPISOV, S. "Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films". *Electrochim. Acta*, **22**(10): 1077, 1977.
11. IKONOPISOV, S.; GIRGINOV, A. & MACHKOVA, M. "Electrical Breaking Down of Barrier Anodic Films During Their Formation". *Electrochim. Acta*, **24**(4): 451, 1979.
12. ALBELLA, J.M.; MONTERO, I. & MARTINEZDUART, J.M. "Anodization and Breakdown Model of Ta₂O₅ Films". *Thin Solid Films*, **125**(1-2): 57, 1985.
13. PRINGLE, J.P.S. "The Anodic-Oxidation of Superimposed Metallic Layers - Theory". *Electrochim. Acta*, **25**(11): 1423, 1980.
14. DIQUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "A Phenomenological Approach to the Mechanical Breakdown of Anodic Oxide-Films on Zirconium". *Corros. Sci.*, **26**(3): 213, 1986.
15. SCHULTZE, J.W.; LOHRENGEL, M.M. & ROSS, D. "Nucleation and Growth of Anodic Oxide-Films". *Electrochim. Acta*, **28**(7): 973, 1983.
16. HOPPER, M.A.; WRIGHT, J.A. & DESMET, D.J. "Anodic-Oxidation of Zirconium - Evidence of Typical Valve Metal Behavior". *J. Electrochem. Soc.*, **124**(1): 44, 1977.
17. LEACH, J.S.L. & PEARSON, B.R. "The Conditions for Incorporation of Electrolyte Ions into Anodic Oxides". *Electrochim. Acta*, **29**(9): 1263, 1984.
18. LEACH, J.S.L. & PEARSON, B.R. "The Effect of Foreign Ions Upon the Electrical Characteristics of Anodic ZrO₂ Films". *Electrochim. Acta*, **29**(9): 1271, 1984.
19. YUEH, H.K. & COX, B. "Luminescence properties of zirconium oxide films". *J. Nucl. Mater.*, **323**(1): 57, 2003.
20. YUEH, H.K. & COX, B. "Cathodoluminescence imaging of oxidised zirconium alloys". *J. Nucl. Mater.*, **324**(2-3): 203, 2004.

21. KHALIL, N. & LEACH, J.S.L. "Anodic oxidation of zirconium: Effect of fluoride contamination on oxide structure and transport processes". *J. Appl. Electrochem.*, **26**(2): 231, 1996.
22. FERREIRA, E.A.; OLIVEIRA, N.T.C.; BIAGGIO, S.R.; NASCENTE, P.A.P.; ROCHA-FILHO, R.C. & BOCCHI, N. "XPS characterization of anodic oxides grown on biocompatible Ti-50Zr alloy in different acid electrolytes". *Surf. Interface Anal.*, **38**(417), 2006.
23. *Certificate of Analysis Zirconium Foil (10591-J31M07)*, in *Alpha Aesar*.
24. DIQUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C.; YANG, M. & CAI, S.M. "Photoelectrochemical characterization of thin anodic oxide films on zirconium metal". *Electrochim. Acta*, **41**(16): 2511, 1996.
25. SHIMIZU, K.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. & WOOD, G.C. "Anodic oxidation of zirconium covered with a thin layer of aluminium". *Thin Solid Films*, **295**(1-2): 156, 1997.
26. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; NAGATA, S.; ASAMI, K.; TAKAYAMA, K.; ODA, Y.; SKELDON, P. & THOMPSON, G.E. "Inter-relationship between structure and dielectric properties of crystalline anodic zirconia". *Thin Solid Films*, **479**(1-2): 144, 2005.
27. KHALIL, N. & LEACH, J.S.L. "The Anodic-Oxidation of Valve Metals .1. Determination of Ionic Transport Numbers by Alpha-Spectrometry". *Electrochim. Acta*, **31**(10): 1279, 1986.
28. KHALIL, N.; BOWEN, A. & LEACH, J.S.L. "The Anodic-Oxidation of Valve Metals .2. the Influence of the Anodizing Conditions on the Transport Processes During the Anodic-Oxidation of Zirconium". *Electrochim. Acta*, **33**(12): 1721, 1988.
29. KHALIL, N. & LEACH, J.S.L. "The Anodic-Oxidation of Valve Metals .3. Transport Processes and Their Correlation with Film Contamination by Fluoride as Measured by Xps". *Electrochim. Acta*, **40**(11): 1769, 1995.
30. PAUPORTE, T. & FINNE, J. "Impedance spectroscopy study of anodic growth of thick zirconium oxide films in H₂SO₄, Na₂SO₄ and NaOH solutions". *J. Appl. Electrochem.*, **36**(1): 33, 2006.
31. GOOSSENS, A.; VAZQUEZ, M. & MACDONALD, D.D. "The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part .1. The potential distribution". *Electrochim. Acta*, **41**(1): 35, 1996.
32. GOOSSENS, A.; VAZQUEZ, M. & MACDONALD, D.D. "The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films .2. Photoelectrochemical characterization". *Electrochim. Acta*, **41**(1): 47, 1996.
33. EMELINE, A.; KATAEVA, G.V.; LITKE, A.S.; RUDAKOVA, A.V.; RYABCHUK, V.K. & SERPONE, N. "Spectroscopic and photoluminescence studies of a wide band gap insulating material: Powdered and colloidal ZrO₂ sols". *Langmuir*, **14**(18): 5011, 1998.
34. ORTEGA, C. & SIEJKA, J. "A Study by Nuclear Microanalysis and O-18 Tracing of the Growth of Anodic Oxide-Films on Zirconium - .1. Influence of Formation Conditions on E-I Relations". *J. Electrochem. Soc.*, **129**(9): 1895, 1982.
35. ORTEGA, C. & SIEJKA, J. "A Study by Nuclear Microanalysis and O-18 Tracing of the Growth of Anodic Oxide-Films on Zirconium .2. Oxide-Growth Mechanism". *J. Electrochem. Soc.*, **129**(9): 1905, 1982.
36. DIQUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Breakdown Phenomena During the Growth of Anodic Oxide-Films on Zirconium Metal - Influence of Experimental Parameters on Electrical and Mechanical Breakdown". *J. Electrochem. Soc.*, **131**(12): 2901, 1984.

37. HORNKJOL, S. & HURLEN, T. "Anodic Growth of Passive Films on Zirconium and Hafnium". *Electrochim. Acta*, **35**(11-12): 1897, 1990.
38. PATRITO, E.M.; TORRESI, R.M.; LEIVA, E.P.M. & MACAGNO, V.A. "Electrochemical-Behavior of Passive Zirconium Alloys". *Electrochim. Acta*, **37**(2): 281, 1992.
39. ALPER, A.M., *High Temperatures Oxides. Part II: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum*. Refractory Materials: a series of monographs, ed. MARGRAVE, J.L. Vol. 5-II. 1970, New York: Academic Press. 276.
40. DUWEZ, P.; ODELL, F. & BROWN, F.H. "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia". *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**(5): 107, 1952.
41. GUPTA, T.K.; BECHTOLD, J.H.; KUZNICKI, R.C.; CADOFF, L.H. & ROSSING, B.R. "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia". *J. Mater. Sci.*, **12**(12): 2421, 1977.
42. BENSADON, E.O.; NASCENTE, P.A.P.; OLIVI, P.; BULHOES, L.O.S. & PEREIRA, E.C. "Cubic stabilized zirconium oxide anodic films prepared at room temperature". *Chem. Mater.*, **11**(2): 277, 1999.
43. BELLO, M.E.R.B. *Estudo do mecanismo da dopagem anódica em filmes de ZrO₂ crescidos eletroquimicamente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007. PhD - Tese de Doutorado, 206 p.
44. SILVA, D.X.D. *Preparação e caracterização de filmes anódicos de óxido de zircônio estabilizados à temperatura ambiente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2002. PhD - Tese de Doutorado, 174 p.
45. DIGGLE, J.W.; DOWNIE, T.C. & GOULDING, C.W. "Anodic Oxide Films on Aluminum". *Chemical Reviews*, **69**(3): 365, 1969.
46. ARCHIBALD, L.C. & LEACH, J.S.L. "Anodic-Oxidation of Zirconium .1. Growth Stresses in Anodic ZrO₂ Films". *Electrochim. Acta*, **22**(1): 15, 1977.
47. ARCHIBALD, L.C. & LEACH, J.S.L. "Anodic-Oxidation of Zirconium .2. Growth and Morphology of Anodic ZrO₂ Films". *Electrochim. Acta*, **22**(1): 21, 1977.
48. RAJA, K.S.; MISRA, M. & PARAMGURU, K. "Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium". *Electrochim. Acta*, **51**(1): 154, 2005.
49. ZHAO, J.L.; WANG, X.H.; CHEN, R.Z. & LI, L.T. "Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation". *Solid State Commun.*, **134**(10): 705, 2005.
50. GHICOV, A.; TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M. & SCHMUKI, P. "Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **7**(5): 505, 2005.
51. MOR, G.K.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M. & GRIMES, C.A. "Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films". *Adv. Funct. Mater.*, **15**(8): 1291, 2005.
52. CHOI, J.S.; WEHRSPHON, R.B.; LEE, J. & GOSELE, U. "Anodization of nanoimprinted titanium: a comparison with formation of porous alumina". *Electrochim. Acta*, **49**(16): 2645, 2004.
53. TSUCHIYA, H.; MACAK, J.M.; GHICOV, A.; TAVEIRA, L. & SCHMUKI, P. "Self-organized porous TiO₂ and ZrO₂ produced by anodization". *Corros. Sci.*, **47**(12): 3324, 2005.
54. TSUCHIYA, H. & SCHMUKI, P. "Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes". *Electrochem. Commun.*, **6**(11): 1131, 2004.
55. FRAUCHIGER, V.M.; SCHLOTTIG, F.; GASSER, B. & TEXTOR, M. "Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications". *Biomaterials*, **25**(4): 593, 2004.

56. POPAT, K.C.; SWAN, E.E.L.; MUKHATYAR, V.; CHATVANICHKUL, K.I.; MOR, G.K.; GRIMES, C.A. & DESAI, T.A. "Influence of nanoporous alumina membranes on long-term osteoblast response". *Biomaterials*, **26**(22): 4516, 2005.
57. GRIBKOVSKII, V.P., *Theory of Luminescence*, in *Luminescence in Solids*, VIJ, D.R., Editor. 1998, Plenum Press: New York and London. p. 427.
58. SHIONOYA, S., *Photoluminescence*, in *Luminescence of Solids*, VIJ, D.R., Editor. 1998, Plenum Press: New York and London. p. 427.
59. PETRIK, N.G.; TAYLOR, D.P. & ORLANDO, T.M. "Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals". *J. Appl. Phys.*, **85**(9): 6770, 1999.
60. PAJE, S.E.; GARCIA, M.A.; LLOPIS, J.; SAAVEDRA, M.J. & PARADA, C. "Photoluminescence Spectral Study of Calcia-Stabilized Zirconia Powders". *Phys. Status Solidi A*, **148**(1): K45, 1995.
61. GARCIA, M.A.; PAJE, S.E. & LLOPIS, J. "Fluorescence and time-resolved spectra of ZTA ceramics". *J. Phys. Chem. Solids*, **58**(4): 647, 1997.
62. GARCIA, M.A.; PAJE, S.E. & LLOPIS, J. "Luminescence properties of ZTA ceramics". *J. Lumin.*, **72-4**(662, 1997).
63. ORERA, V.M.; MERINO, R.I.; CHEN, Y.; CASES, R. & ALONSO, P.J. "Intrinsic Electron and Hole Defects in Stabilized Zirconia Single-Crystals". *Physical Review B*, **42**(16): 9782, 1990.
64. PAJE, S.E. & LLOPIS, J. "Temperature-Dependence of the Photoluminescence and Phosphorescence Time Decay of Magnesia-Stabilized Zirconia". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **55**(6): 523, 1992.
65. LLOPIS, J. "Luminescence of Mgo and Cao Stabilized ZrO₂ Crystals". *Phys. Status Solidi A*, **119**(2): 661, 1990.
66. LLOPIS, J.; VILA, R. & IBARRA, A. "Photoluminescent Characterization of Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics". *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(7): 903, 1991.
67. HENDERSON, B. & IMBUSH, G.F., *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1989, New York: Oxford University Press. 455.
68. WRIGHT, S. & BARKLIE, R.C. "EPR characterization of defects in monoclinic powders of ZrO₂ and HfO₂". *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **9**(6): 892, 2006.
69. WACHSMAN, E.D.; JIANG, N.; FRANK, C.W.; MASON, D.M. & STEVENSON, D.A. "Spectroscopic Investigation of Oxygen Vacancies in Solid Oxide Electrolytes". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **50**(6): 545, 1990.
70. GIAMELLO, E.; VOLANTE, M.; FUBINI, B.; GEOBALDO, F. & MORTERRA, C. "An EPR study on the formation of the superoxide radical ion on monoclinic zirconia". *Mater. Chem. Phys.*, **29**(379), 1991.
71. LIU, H.; FENG, L.; ZHANG, X. & XUE, Q. "ESR Characterization of ZrO₂ Nanopowder". **99**(1): 332, 1995.
72. EMELINE, A.V.; KATAEVA, G.V.; RYABCHUK, V.K. & SERPONE, N. "Photostimulated Generation of Defects and Surface Reactions on a Series of Wide Band Gap Metal-Oxide Solids". **103**(43): 9190, 1999.
73. MACZKA, M.; LUTZ, E.T.G.; VERBEEK, H.J.; OSKAM, K.; MEIJERINK, A.; HANUZA, J. & STUIVINGA, M. "Spectroscopic studies of dynamically compacted monoclinic ZrO₂". *J. Phys. Chem. Solids*, **60**(12): 1909, 1999.
74. OCCHIUZZI, M.; CORDISCHI, D. & DRAGONE, R. "Intrinsic and extrinsic paramagnetic centers in zirconia". *J. Phys. Chem. B*, **106**(48): 12464, 2002.
75. ZHAO, Q.; WANG, X. & CAI, T. "The study of surface properties of ZrO₂". *Appl. Surf. Sci.*, **225**(7), 2004.
76. FROLOVA, E.V. & IVANOVSKAYA, M.I. "The origin of defects formation in nanosized zirconia". *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **26**(5-7): 1106, 2006.

77. LIN, C.K.; ZHANG, C.M. & LIN, J. "Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO₂ powders prepared via the Pechini-type sol-gel process". *Journal of Physical Chemistry C*, **111**(8): 3300, 2007.
78. DE LA ROSA-CRUZ, E.; DIAZ-TORRES, L.A.; SALAS, P.; MENDOZA, D.; HERNANDEZ, J.M. & CASTANO, V.M. "Luminescence and thermoluminescence induced by Gamma and UV-irradiation in pure and rare earth doped zirconium oxide". *Opt. Mater.*, **19**(1): 195, 2002.
79. ZHANG, H.W.; FU, X.Y.; NIU, S.Y.; SUN, G.Q. & XIN, Q. "Synthesis and characterization of ZrO₂ : Eu nanopowder by EDTA complexing sol-gel method". *Mater. Chem. Phys.*, **91**(2-3): 361, 2005.
80. PIVIN, J.C.; GAPONENKO, N.V.; MOLCHAN, I.; KUDRAWIEC, R.; MISIEWICZ, J.; BRYJA, L.; THOMPSON, G.E. & SKELDON, P. "Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol-gel-derived films". *J. Alloys Compd.*, **341**(1-2): 272, 2002.
81. REISFELD, R.; ZELNER, M. & PATRA, A. "Fluorescence study of zirconia films doped by Eu³⁺, Tb³⁺ and Sm³⁺ and their comparison with silica films". *J. Alloys Compd.*, **300**(147), 2000.
82. MERINO, R.I.; PARDO, J.A.; PENA, J.I. & ORERA, V.M. "Microstructure-size dependence of the 1.520 μm Er³⁺ luminescence lifetime in Al₂O₃-ZrO₂ eutectic melt growth composites". *Appl. Phys. Lett.*, **80**(4): 589, 2002.
83. MESHKOVA, S.B.; TOPILOVA, Z.M.; NAZARENKO, N.A.; LITVINENKO, A.V. & EFRYUSHINA, N.P. "Improving the selectivity of the luminescence determination of europium(III) with the use of a zirconium phosphate solid support". *Journal of Analytical Chemistry*, **59**(3): 246, 2004.
84. DE LA ROSA, E.; DIAZ-TORRES, L.A.; SALAS, P. & RODRIGUEZ, R.A. "Visible light emission under UV and IR excitation of rare earth doped ZrO₂ nanophosphor". *Opt. Mater.*, **27**(7): 1320, 2005.
85. DE LA ROSA-CRUZ, E.; DIAZ-TORRES, L.A.; RODRIGUEZ-ROJAS, R.A.; MENESES-NAVA, M.A.; BARBOSA-GARCIA, O. & SALAS, P. "Luminescence and visible upconversion in nanocrystalline ZrO₂:Er³⁺". *Appl. Phys. Lett.*, **83**(24): 4903, 2003.
86. REISFELD, R.; SARAIDAROV, T.; PIETRASZKIEWICZ, M. & LIS, S. "Luminescence of europium(III) compounds in zirconia xerogels". *Chem. Phys. Lett.*, **349**(3-4): 266, 2001.
87. SALAS, P.; DE LA ROSA-CRUZ, E.; DIAZ-TORRES, L.A.; CASTANO, V.M.; MELENDREZ, R. & BARBOZA-FLORES, M. "Monoclinic ZrO₂ as a broad spectral response thermoluminescence UV dosimeter". *Radiat. Meas.*, **37**(2): 187, 2003.
88. ARSENEV, P.A.; BAGDASAROV, K.S.; NIKLAS, A. & RYAZANTSEV, A.D. "X-Ray and Thermostimulated Luminescence of 0.9ZrO₂-0.1Y₂O₃ Single-Crystals". *Phys. Status Solidi A*, **62**(2): 395, 1980.
89. REISFELD, R.; GAFT, M.; SARIDAROV, T.; PANCZER, G. & ZELNER, M. "Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence". *Mater. Lett.*, **45**(3-4): 154, 2000.
90. BLASSE, G. & GRABMAIER, B.C., *Luminescent Materials*. 1994, Berlin: Springer-Verlag. 232.
91. BLASSE, G. "Luminescence of Inorganic Solids - from Isolated Centers to Concentrated Systems". *Prog. Solid State Chem.*, **18**(2): 79, 1988.
92. BLASSE, G. & BRIL, A. "Characteristic Luminescence". *Philips Technical Review*, **31**(10): 303, 1970.

93. PENG, A.H.; XIE, E.Q.; JIA, C.W.; JIANG, R. & LIN, H.F. "Photoluminescence properties of $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ thin films deposited on different substrates". *Mater. Lett.*, **59**(29-30): 3866, 2005.
94. ZHAI, Y.Q.; YAO, Z.H.; DING, S.W.; QIU, M.D. & ZHAI, J. "Synthesis and characterization of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ nanopowder via EDTA complexing sol-gel process". *Mater. Lett.*, **57**(19): 2901, 2003.
95. KUDRAWIEC, R.; PODHORODECKI, A.; MIROWSKA, N.; MISIEWICZ, J.; MOLCHAN, I.; GAPONENKO, N.V.; LUTICH, A.A. & GAPONENKO, S.V. "Photoluminescence investigation of europium-doped alumina, titania and indium sol-gel-derived films in porous anodic alumina". *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **105**(1-3): 53, 2003.
96. ESPARZA-GARCIA, A.E.; GARCIA-HIPOLITO, M.; AGUILAR-FRUTIS, M.A. & FALCONY, C. "Cathodoluminescent and photoluminescent properties of Al_2O_3 powders doped with Eu". *Phys. Status Solidi A*, **193**(1): 117, 2002.
97. ESPARZA-GARCIA, A.E.; GARCIA-HIPOLITO, M.; AGUILAR-FRUTIS, M.A. & FALCONY, C. "Luminescent and morphological characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Tb}$ films deposited by spray pyrolysis using acetylacetonates as precursors". *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2): H53, 2003.
98. DEKI, S.; KURATANI, K.; UEMURA, M.; AKAMATSU, K.; MIZUHATA, M. & KAJINAMI, A. "Aqueous solution-based synthesis of rare earth-doped metal oxide thin films". *Thin Solid Films*, **460**(1-2): 83, 2004.
99. KOEPKE, C.; WISNIEWSKI, K.; GRINBERG, M.; RUSSELL, D.L. & HOLLIDAY, K. "Optical spectroscopy and excited state absorption of the ZAS ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) glass doped with chromium". *J. Lumin.*, **81**(4): 301, 1999.
100. CHEN, H.R.; SHI, J.L.; YANG, Y.; LI, Y.S.; YAN, D.S. & SHI, C.S. "Violet-blue photoluminescent properties of mesoporous zirconia modified with phosphoric acid". *Appl. Phys. Lett.*, **81**(15): 2761, 2002.
101. PELOVA, V.A. & GRIGOROV, L.S. "Zirconium pyrophosphate activated with europium and terbium". *J. Lumin.*, **72-4**(241), 1997.
102. PELOVA, V.; GRIGOROV, L. & BOGATCHEV, G. "Luminescence of Tb^{3+} -activated zirconium pyrophosphate: Influence of compensating and sensitizing impurities". *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**(2): 161, 1997.
103. GUTZOV, S. & LERCH, M. "Optical properties of europium containing zirconium oxynitrides". *Opt. Mater.*, **24**(3): 547, 2003.
104. WANG, S.F.; GU, F.; LU, M.K.; ZOU, W.G.; LIU, S.W.; ZHOU, G.J.; XU, D. & YUAN, D.R. "Optical properties of Ni^{2+} in ZrO_2 nanocrystals". *Opt. Mater.*, **27**(2): 269, 2004.
105. WANG, S.; LUO, H.Q.; WANG, Y.Z. & GONG, G.Q. "The effect of nanometer size of porous anodic aluminum oxide on adsorption and fluorescence of tetrahydroxyflavanol". *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**(6): 1139, 2003.
106. HUANG, G.S.; WU, X.L.; YANG, L.W.; SHAO, X.F.; SIU, G.G. & CHU, P.K. "Dependence of blue-emitting property on nanopore geometrical structure in Al-based porous anodic alumina membranes". *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **81**(7): 1345, 2005.
107. HUANG, G.S.; WU, X.L.; SIU, G.G. & CHU, P.K. "On the origin of light emission from porous anodic alumina formed in sulfuric acid". *Solid State Commun.*, **137**(11): 621, 2006.
108. THOMPSON, G.E. "Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications". *Thin Solid Films*, **297**(1-2): 192, 1997.

109. MASUDA, H.; MIZUNO, T.; BABA, N. & OHMORI, T. "Fabrication of Pt Microporous Electrodes from Anodic Porous Alumina and Immobilization of God into Their Micropores". *J. Electroanal. Chem.*, **368**(1-2): 333, 1994.
110. MASUDA, H.; ASOH, H.; WATANABE, M.; NISHIO, K.; NAKAO, M. & TAMAMURA, T. "Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina". *Advanced Materials*, **13**(3): 189, 2001.
111. MASUDA, H.; TANAKA, H. & BABA, N. "Preparation of Porous Material by Replacing Microstructure of Anodic Alumina Film with Metal". *Chem. Lett.*, 4): 621, 1990.
112. HOYER, P.; NISHIO, K. & MASUDA, H. "Preparation of regularly structured porous metal membranes with two different hole diameters at the two sides". *Thin Solid Films*, **286**(1-2): 88, 1996.
113. MASUDA, H.; OHYA, M.; NISHIO, K.; ASOH, H.; NAKAO, M.; NOHTOMI, M.; YOKOO, A. & TAMAMURA, T. "Photonic band gap in anodic porous alumina with extremely high aspect ratio formed in phosphoric acid solution". *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, **39**(10B): L1039, 2000.
114. MASUDA, H.; YAMADA, H.; SATOH, M.; ASOH, H.; NAKAO, M. & TAMAMURA, T. "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina". *Appl. Phys. Lett.*, **71**(19): 2770, 1997.
115. MASUDA, H. & SATOH, M. "Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask". *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, **35**(1B): L126, 1996.
116. NIELSCH, K.; CHOI, J.; SCHWIRN, K.; WEHRSPHORN, R.B. & GOSELE, U. "Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule". *Nano Lett.*, **2**(7): 677, 2002.
117. HEREMANS, J.; THRUSH, C.M.; LIN, Y.M.; CRONIN, S.; ZHANG, Z.; DRESSELHAUS, M.S. & MANSFIELD, J.F. "Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties". *Physical Review B*, **61**(4): 2921, 2000.
118. MASUDA, H. & FUKUDA, K. "Change of hole size of Pd hole-array electrodes in a controlled fashion by cathodic polarization in acidic electrolyte". *J. Electroanal. Chem.*, **473**(1-2): 240, 1999.
119. SANDROCK, M.L. & FOSS, C.A. "Synthesis and linear optical properties of nanoscopic gold particle pair structures". *J. Phys. Chem. B*, **103**(51): 11398, 1999.
120. SAUER, G.; BREHM, G.; SCHNEIDER, S.; NIELSCH, K.; WEHRSPHORN, R.B.; CHOI, J.; HOFMEISTER, H. & GOSELE, U. "Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays". *J. Appl. Phys.*, **91**(5): 3243, 2002.
121. STRIJKERS, G.J.; DALDEROP, J.H.J.; BROEKSTEEG, M.A.A.; SWAGTEN, H.J.M. & DE JONGE, W.J.M. "Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina". *J. Appl. Phys.*, **86**(9): 5141, 1999.
122. ZHENG, M.; SKOMSKI, R.; LIU, Y. & SELLMYER, D.J. "Magnetic hysteresis of Ni nanowires". *Journal of Physics-Condensed Matter*, **12**(30): L497, 2000.
123. GAPONENKO, N.V.; DAVIDSON, J.A.; HAMILTON, B.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; ZHOU, X. & PIVIN, J.C. "Strongly enhanced Tb luminescence from titania xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina". *Appl. Phys. Lett.*, **76**(8): 1006, 2000.
124. GAPONENKO, N.V. "Sol-gel derived films in meso-porous matrices: porous silicon, anodic alumina and artificial opals". *Synth. Met.*, **124**(1): 125, 2001.
125. MOLCHAN, I.S.; GAPONENKO, N.V.; KUDRAWIEC, R.; MISIEWICZ, J.; BRYJA, L.; THOMPSON, G.E. & SKELDON, P. "Visible luminescence from europium-doped alumina sol-gel-derived films confined in porous anodic alumina". *J. Alloys Compd.*, **341**(1-2): 251, 2002.

126. GAPONENKO, N.V.; MOLCHAN, I.S.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; PAKES, A.; KUDRAWIEC, R.; BRYJA, L. & MISIEWICZ, J. "Photoluminescence of Eu-doped titania xerogel spin-on deposited on porous anodic alumina". *Sensors and Actuators a-Physical*, **99**(1-2): 71, 2002.
127. KLIMIN, S.A.; CHUKALINA, E.P.; POPOVA, M.N.; ANTIC-FIDANCEV, E.; ASCHEHOUG, P.; GAPONENKO, N.V.; MOLCHAN, I.S. & TSYRKUNOV, D.A. "Absorption and emission spectra of erbium-doped titania xerogels confined in porous anodic alumina". *Phys. Lett. A*, **323**(1-2): 159, 2004.
128. GAPONENKO, N.V.; MOLCHAN, I.S.; TSYRKUNOV, D.A.; MALIAREVICH, G.K.; AEGERTER, M.; PUETZ, J.; AL-DAHOUDEI, N.; MISIEWICZ, J.; KUDRAWIEC, R.; LAMBERTINI, V.; PIRA, N.L. & REPETTO, P. "Optical and structural properties of sol-gel derived materials embedded in porous anodic alumina". *Microelectron. Eng.*, **81**(2-4): 255, 2005.
129. TSVETKOV, M.Y.; KLESHCHEVA, S.M.; SAMOILOVICH, M.I.; GAPONENKO, N.V. & SHUSHUNOV, A.N. "Erbium photoluminescence in opal matrix and porous anodic alumina nanocomposites". *Microelectron. Eng.*, **81**(2-4): 273, 2005.
130. PODHORODECKI, A.; KUDRAWIEC, R.; MISIEWICZ, J.; GAPONENKO, N.V. & TSYRKUNOV, D.A. "1.54 μm photoluminescence from Er-doped sol-gel derived Ln_2O_3 films embedded in porous anodic alumina". *Opt. Mater.*, **28**(6-7): 685, 2006.
131. GAPONENKO, N.V.; MALYAREVICH, G.K.; TSYRKUNOV, D.A.; STEPANOVA, E.A.; MUDRYI, A.; GUSEV, O.B.; TERUKOV, E.I.; STEPIKHOVA, M.V.; KRASILNIKOVA, L.V. & DROZDOV, Y.N. "Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina". *Opt. Mater.*, **28**(6-7): 688, 2006.
132. NGUYEN, T.Q.; WU, J.; TOLBERT, S.H. & SCHWARTZ, B.J. "Control of energy transport in conjugated polymers using an ordered mesoporous silica matrix". *Advanced Materials*, **13**(8): 609, 2001.
133. DOUST, A.B.; WILK, K.E.; CURMI, P.M.G. & SCHOLES, G.D. "The photophysics of cryptophyte light-harvesting". *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, **184**(1-2): 1, 2006.
134. OH, M.H.J.; GENTLEMAN, D.J. & SCHOLES, G.D. "Water soluble quantum dot nanoclusters: Energy migration in artificial materials". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**(43): 5079, 2006.
135. DRAKE, J.M.; KLAFTER, J. & LEVITZ, P. "Chemical and Biological Microstructures as Probed by Dynamic Processes". *Science*, **251**(5001): 1574, 1991.
136. KLAFTER, J.; DRAKE, J.M.; LEVITZ, P.; BLUMEN, A. & ZUMOFEN, G. "Excited-State Dynamics in Restricted Geometries". *J. Lumin.*, **45**(1-6): 34, 1990.
137. ARORA, M.R. & KELLY, R. "Structure and Stoichiometry of Anodic Films on V, Nb, Ta, Mo and W". *J. Mater. Sci.*, **12**(8): 1673, 1977.
138. VERMILYEA, D.A. "The Crystallization of Anodic Tantalum Oxide Films in the Presence of a Strong Electric Field". *J. Electrochem. Soc.*, **102**(5): 207, 1955.
139. VERMILYEA, D.A. "Nucleation of Crystalline Ta_2O_5 During Field Crystallization". *J. Electrochem. Soc.*, **104**(9): 542, 1957.
140. NEUFELD, P.; AKBAR, M.; ASHDOWN, R. & NAGPAUL, N.K. "Crystallization of Anodic Al_2O_3 ". *Electrochim. Acta*, **17**(9): 1543, 1972.
141. LEACH, J.S.L. & PEARSON, B.R. "Crystallization in Anodic Oxide-Films". *Corros. Sci.*, **28**(1): 43, 1988.
142. ALBELLA, J.M.; MONTERO, I. & MARTINEZDUART, J.M. "Electron Injection and Avalanche During the Anodic-Oxidation of Tantalum". *J. Electrochem. Soc.*, **131**(5): 1101, 1984.
143. ALBELLA, J.M.; MONTERO, I. & MARTINEZDUART, J.M. "A Theory of Avalanche Breakdown During Anodic-Oxidation". *Electrochim. Acta*, **32**(2): 255, 1987.

144. DIQUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Electrical and Mechanical Breakdown of Anodic Films on Tungsten in Aqueous-Electrolytes". *J. Electroanal. Chem.*, **248**(1): 99, 1988.
145. DIQUARTO, F.; PIAZZA, S. & SUNSERI, C. "Electrical Breakdown and Pitting in Anodic Films on Tungsten in Halogen Ion-Containing Solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **248**(1): 117, 1988.
146. BULYGIN, E.V. & SVERDLIN, I.A. "Pitting During Initiation of Spark Electric Breakdown in the Process of Aluminum Anodization in Nonaqueous Solutions of Trialkylammonium Alkylcarboxylates". *Russian Journal of Electrochemistry*, **30**(4): 513, 1994.
147. MONTERO, I.; ALBELLA, J.M. & MARTINEZDUART, J.M. "Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta₂O₅ Films". *J. Electrochem. Soc.*, **132**(4): 814, 1985.
148. LI, Y.; SHIMADA, H.; SAKAIRI, M.; SHIGYO, K.; TAKAHASHI, H. & SEO, M. "Formation and breakdown of anodic oxide films on aluminum in boric acid borate solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **144**(3): 866, 1997.
149. DYER, C.K. & LEACH, J.S.L. "Breakdown and Efficiency of Anodic Oxide-Growth on Titanium". *J. Electrochem. Soc.*, **125**(7): 1032, 1978.
150. FREITAS, M. & BULHOES, L.O.S. "Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution". *J. Appl. Electrochem.*, **27**(5): 612, 1997.
151. CHIU, R.L.; CHANG, P.H. & TUNG, C.H. "The Effect of Anodizing Temperature on Anodic Oxide Formed on Pure Al Thin-Films". *Thin Solid Films*, **260**(1): 47, 1995.
152. DIGGLE, J.W.; DOWNIE, T.C. & GOULDING, C.W. "Effect of Anodic Oxide Films on Polarization Characteristics of Al". *Corros. Sci.*, **8**(12): 907, 1968.
153. GRAIN, C.F. & GARVIE, R.C. "Mechanism of Monoclinic - Tetragonal Transformation of Zirconium Dioxide". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **44**(4): 315, 1965.
154. CIOSEK, J.; PASZKOWICZ, W.; PANKOWSKI, P.; FIRAK, J.; STANISLAWEK, U. & PATRON, Z. "Modification of zirconium oxide film microstructure during post-deposition annealing". *Vacuum*, **72**(2): 135, 2003.
155. GARVIE, R.C. "Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect". *J. Phys. Chem.*, **69**(4): 1238, 1965.
156. TOBY, B.H. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". *J. Appl. Crystallogr.*, **34**(210), 2001.
157. YOUNG, R.A., *The Rietvel Method*. 1993, New York: Oxford University Press. 298.
158. YAHALOM, J. & ZAHAVI, J. "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti". *Electrochim. Acta*, **15**(9): 1429, 1970.
159. GARVIE, R.C. "Stabilization of Tetragonal Structure in Zirconia Microcrystals". *J. Phys. Chem.*, **82**(2): 218, 1978.
160. RIBEIRO, C.; VILA, C.; DE MATOS, J.M.E.; BETTINI, J.; LONGO, E. & LEITE, E.R. "Role of the oriented attachment mechanism in the phase transformation of oxide nanocrystals". *Chemistry-a European Journal*, **13**(20): 5798, 2007.
161. DESPIC, A. & PARKHUTIK, V.P., *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solution and Physics of Its Anodic Oxide*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, BOCKRIS, J.O.M.; WHITE, R.E. & CONWAY, B.E., Editors. 1989, Plenum Press: New York and London. p. 518.
162. NOEL, M. & SURYANARAYANAN, N. "Electrochemistry of metals and semiconductors in fluoride media". *J. Appl. Electrochem.*, **35**(1): 49, 2005.
163. LI, J.; BAI, X.D.; ZHANG, D.L. & LI, H.Y. "Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature". *Appl. Surf. Sci.*, **252**(20): 7436, 2006.

164. VARGAS, W.E. "Inversion methods from Kiabelka-Munk analysis". *Journal of Optics a-Pure and Applied Optics*, **4**(4): 452, 2002.
165. VARGAS, W.E. & NIKLASSON, G.A. "Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory". *Appl. Opt.*, **36**(22): 5580, 1997.
166. TRIVINHO-STRIXINO, F.; SILVA, D.X.D.; SANTOS, C.D.O.P. & PEREIRA, E.C. "Microstructure changes during anodic breakdown in ZrO₂ films". To be submitted.
167. MCCLURE, D.S., *The Imperfect Solid - Electronic Structure and Spectra of Impurities in the More Ionic Crystals*, in *Treatise on Solid State Chemistry - Volume 2 Defects in Solids*, HANNAY, N.B., Editor. 1921, Plenum Press: New York-London. p. 527.
168. VIJH, A.K. "Influence of Bond Energies of Oxides on the Kinetics of Anodic Oxide Growth on Valve Metals". *J. Electrochem. Soc.*, **116**(7): 972, 1969.
169. VIJH, A.K. "Solid State Properties of Some Valve Metal Oxides". *J. Electrochem. Soc.*, **116**(3): 353, 1969.
170. GADALLAH, A.G.; ELRAHMAN, H.A.A. & ABOUROMIA, M.M. "Influence of Oxide Bond-Energies on the Kinetics of Chemical Dissolution of Anodic Oxides on Valve Metals". *J. Appl. Electrochem.*, **18**(4): 532, 1988.
171. JUNG, J. & LEE, M.-J. "EPR investigation on the efficiency of hydroxyl radical production of gamma-irradiated anatase and bentonite". *Water Res.*, **36**(3359), 2002.
172. JUNG, J.; YOO, D.H. & LEE, M.-J. "Radiation treatment of TCE and PCE in the presence of anatase, P25 e bentonite". *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **251**(3): 423, 2002.
173. EL-MAHDY, G.A. & MAHMOUD, S.S. "Effect of different acid anions on kinetics of the formation and dissolution behavior of anodic zirconium oxide". *Corrosion*, **54**(5): 354, 1998.
174. MOGODA, A.S. "Electrochemical behaviour of zirconium and the anodic oxide film in aqueous solutions containing chloride ions". *Thin Solid Films*, **357**(2): 202, 1999.
175. TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARÃES, F.E.G. & PEREIRA, E.C. "Luminescence in Anodic ZrO₂ Doped with Eu(III) ions". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **in press**(2007).
176. HUONG, T.T.; ANH, T.K.; NAM, M.H.; BARTHOU, C.; STREK, W. & MINH, L.Q. "Preparation and infrared emission of silica-zirconia-alumina doped with erbium for planar waveguide". *J. Lumin.*, **122**(911), 2007.
177. ALPER, A.M., *High Temperatures Oxides*, in *Refractory Materials: a series of monographs*, MARGRAVE, J.L., Editor. 1965, Academic Press: New York.
178. REISFELD, R.; SARAIDAROV, T.; GAFT, M.; PIETRASZKIEWICZ, M.; PIETRASZKIEWICZ, O. & BIANKETTI, S. "Rare earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in sol-gel glasses". *Opt. Mater.*, **24**(1-2): 1, 2003.