

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

**Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu
obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**

Mateus Meneghetti Ferrer

São Carlos- SP
2012

Mateus Meneghetti Ferrer

**Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS:Eu obtidos pelo
método solvotérmico assistido por microondas**

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de mestre da Universidade
Federal de São Carlos – Programa de Pós-
Graduação em Química, área de concentração
em Físico-Química.

Orientador: Elson Longo

São Carlos-SP
2012

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

F385ep

Ferrer, Mateus Meneghetti.

Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS
: Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por
microondas / Mateus Meneghetti Ferrer. -- São Carlos :
UFSCar, 2012.
52 f.


Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Físico-química. 2. Sulfeto de zinco. 3. Semicondutores.
4. Nanocristais. 5. Fotoluminescência. I. Título.

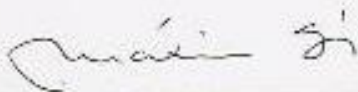
CDD: 541.3 (20^a)

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

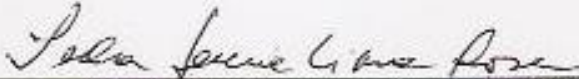
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Mateus Meneghetti Ferrer, realizada em 20 de julho de 2012:



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Prof. Dr. Máximo Siu Li



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

Publicações

- Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; Ferrer, M. M.; La Porta, F.; Longo, V. M.; Leite, E. R.; Longo, E. "Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of ZnS with capping agent". *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 12, p. 123507, 2011.
- Raubach, C. W.; de Santana, Y. V. B.; Ferrer, M. M.; Longo, V. M.; Varela, J. A.; Avansi, W.; Buzolin, P. G. C.; Sambrano, J. R.; Longo, E. "Structural and Optical Approach of CdS@ZnS Core-Shell System". *Chemical Physics Letters*, v. 536, p. 96-99, 2012

Artigos aceitos

- Ferrer, M. M.; de Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; Sambrano, J. R.; Longo, E. "Experimental and theoretical studies of photoluminescence in ZnS obtained by microwave-assisted solvothermal method". *Current Physical Chemistry*, IN PRESS, 2012.
- La Porta, F.; Ferrer, M. M.; de Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; Longo, V. M.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; Andrés, J.; Li, M. S.; Varela, J. A. Towards an Understanding on the Role of Precursor in the Synthesis of ZnS Nanostructures, IN PRESS, 2012.

Aos meus pais, Sílvio e Rose, a minha
irmã Mariana e ao meu amor, Roberta.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pelos ensinamentos, orientação e amizade.

Aos professores, Dr. Máximo Li, Dr. Carlos Paiva, Dr^a. Ieda Rosa, Dr. Edson Leite, Dr. Emerson Camargo, Dr. Lee Mu Tao e Dr^a. Ione Iga, por toda ajuda e conselhos.

Aos meus muitos amigos do LIEC.

Aos meus amigos e parceiros, Cristiane, Yuri, Felipe e Mario.

A Roberta Nakao pelo amor, apoio e paciência.

Aos meus pais, Silvio e Rose, e minha irmã, Mariana, por todo apoio e incentivo.

A Wilson Nakao e Irene Nakao pelos conselhos e força.

Aos técnicos do LIEC, Madalena e Rorivaldo, pela ajuda com as medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão.

Ao departamento de Química da UFSCar.

À CAPES, pela bolsa concedida .

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

Resumo

Este trabalho ocupa-se da síntese, caracterização e estudos de nanoestruturas de ZnS e ZnS:Eu³⁺ sintetizadas por meio de processamento solvotérmico assistido por microondas.

No trabalho foi investigada a influência do tempo de síntese no microondas nas amostras de ZnS. Entre os tempos, o de 16 minutos foi escolhido como padrão para a dopagem com Európio. As caracterizações das amostras foram realizadas por intermédio de difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoluminescência.

O método de síntese mostrou-se muito eficiente, pois obteve-se nanocristais de ZnS em tempos curtos e utilizando baixa temperatura.

Os métodos de caracterização mostraram diferenças estruturais nas amostras em função do tempo de processamento no microondas e à porcentagem de Európio adicionada no sistema. Os resultados indicam um aumento da organização em amostras com maiores tempos de síntese e desorganização no ZnS quando o Európio é adicionado.

Essas diferenças estruturais foram responsáveis pelas modificações dos perfis fotoluminescentes dos materiais devido aos diferentes estados intermediários gerados. Mais especificamente, na síntese de ZnS puro, a organização da estrutura com o aumento do tempo de síntese foi responsável por uma banda de fotoluminescência com maior contribuição da região do azul. Já a desorganização devido à adição de Eu³⁺ resultou em uma banda de fotoluminescência com maior contribuição da região do laranja.

Abstract

This paper is about the synthesis, characterization and studies of nanostructures of ZnS and ZnS:Eu³⁺ prepared by microwave-assisted solvothermal method.

The influence of the synthesis time in the microwave on the samples of ZnS was investigated in order to have the most proper sample for doping. Therefore, different concentrations of Europium (dopante) were added to the chosen sample. The characterizations of the samples was made by X-ray diffraction, Ultraviolet–visible spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and photoluminescence spectroscopy.

The method used to the synthesis of ZnS is very efficient because it synthesizes the nanocrystals in shor time and in a low temperature.

The study of the X-ray diffraction, Ultraviolet-visible spectroscopy, photoluminescence and transmission electron microscopy showed structural changes in the samples due to the low processing time and the percentage of europium added to the system. The results indicated an increase of the organization with the increase of the time of synthesis. and a disorganization when the europium is added.

These structural differences were responsible for the modifications of the photoluminescence profile of the materials due to the different intermediate states. More specifically, in the synthesis of pure ZnS, the organization of the structure with the increase of the time of synthesis was responsible for a photoluminescence band with a higher contribution of the blue region. However, the disorganization due to the addition of Eu³⁺ resulted in a photoluminescence band with a higher contribution in the orange region.

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Nanociência e Nanotecnologia.....	1
1.2	Síntese de nanomateriais.....	3
1.3	Semicondutores em nanoescala	4
1.4	Fotoluminescência	6
1.4.1	Fotoluminescência de materiais semicondutores	7
1.5	Dopagem de Semicondutores.....	8
1.6	Sulfeto de Zinco	9
1.7	Terras Raras	11
1.8	Método solvotérmico e Microondas.....	15
2	Objetivo.....	17
3	Metodologia	18
3.1	Síntese de ZnS e ZnS:Eu ³⁺	18
4	Caracterização.....	21
4.1	Difração de Raios-X	21
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV)	21
4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	21
4.4	Espectroscopia de Absorbância UV-visível.....	22
4.5	Espectroscopia de Fotoluminescência (laser).....	22
4.6	Espectroscopia de Foroluminescência (lâmpada de Xenônio).....	23
5	Resultados e discussões	24
5.1	ZnS puro obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas. 24	
5.2	ZnS dopado com Eu obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas	29
5.3	Influência das modificações estruturais do ZnS causadas pela diferença no tempo de síntese e adição do dopante na fotoluminescência.....	34

5.4	Espectroscopia de Fotoluminescência (lâmpada de Xenônio).....	41
6	Conclusões	45
7	Referências.....	46

Índice de Figuras

Figura 1: Comparação de materiais de diferentes tamanhos.....	1
Figura 2: Sistema <i>Top-Down</i> e <i>Bottom-up</i>	4
Figura 3: Esquema comparativo entra as energias de valência e condução para um Condutor, Semicondutor e Não Condutor	5
Figura 4: Processo de excitação e emissão para um material hipotético	8
Figura 5: Bandas de energia dos semicondutores do tipo "n" e "p"	9
Figura 6: Ilustração das estruturas do ZnS, a) Cúbica, b) hexagonal.....	10
Figura 7: Níveis de energia do íon Eu^{3+}	14
Figura 8: Descrição esquemática do sistema Solvotérmico assistido por microondas.....	19
Figura 9: Esquema de síntese para obtenção de ZnS.....	20
Figura 10: Resultados de difração dos pós de ZnS puros. (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min e (d) 16 min	24
Figura 11: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução dos pós de a) ZnS 1 min e b) ZnS 16 min	26
Figura 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos pós de a) ZnS 1 min e b) ZnS 16 min	27
Figura 13: Espectroscopia de UV-vis dos pós de ZnS processados em 140 °C durante a) 1 min, b) 2 min, c) 4 min e d) 16 min no microondas	28
Figura 14: Resultados de difração de raios-X dos pós de ZnS dopados com (a) 0% (b) 1 %, (c) 2 % e (d) 4 %.....	30
Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ZnS 16 min dopado com 4% de Európio	31
Figura 16 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do pó ZnS 16 min dopado com 4% de európio.	32
Figura 17: Espectroscopia de UV-vis dos pós de ZnS processados em 140 °C durante 16 min dopados com (a) 1%, (b) 2% e (c) 4%.....	33

Figura 18: Espectros de FL das amostras de ZnS I) com diferentes tempos no microondas, e II) diferentes concentrações do metal dopante (16 minutos). ...	34
Figura 19: Deconvolução dos espectros de FL dos pós de ZnS em diferentes tempos, a) 1 min, b) 2 min, c) 4 min, d) 16 min e diferentes concentrações do metal dopante. e) 1% (16 min), f) 2% (16 min) e g) 4% (16 min) em três curvas, (I) 464 nm, (II) 531 nm e (III) 599 nm.	36
Figura 20: Porcentagem de contribuição de cada curva deconvoluída . I) ZnS puro com diferentes tempos no microondas e II) ZnS dopado com diferentes concentrações de Európio.....	38
Figura 21: Modelo de banda larga: excitação do elétron e emissão	39
Figura 22: Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos.....	40
Figura 23: Espectro de excitação (615 nm) dos pós de ZnS com (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% e (d) 4%.	42
Figura 24: Espectro de emissão (393) dos pós de ZnS com (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% e (d)4%.....	43

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+}	12
Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese dos materiais	18
Tabela 3: Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de ZnS puros	25
Tabela 4: <i>Gap</i> dos cristais de ZnS puro com diferentes tempo de processamento em microondas.....	29
Tabela 5: Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de ZnS (puros e dopados)	30
Tabela 6: <i>Gap</i> dos cristais de ZnS com diferentes concentrações do metal dopante processados durante 16 min no microondas.....	33
Tabela 7: Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução das bandas de FL.....	37
Tabela 8: Transições do Eu^{3+} nas amostras de ZnS:Eu.....	43
Tabela 9: Razão entre as áreas das transições (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) / (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) do Eu^{3+} nas amostras de ZnS:Eu.....	44

Lista de Abreviaturas

FL - Fotoluminescência

UV - Ultravioleta.

Vis - Visível

DRX - Difração de Raios-X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MO - Microondas

ZnS - Sulfeto de Zinco

ZnS:Eu - Sulfeto de Zinco dopado com Európio

Eu³⁺ - Európio (III)

HTMA - Hidróxido de tetrametilamônio

min - minuto

nm - nanômetro

eV - elétronvolts

1 Introdução

1.1 Nanociência e Nanotecnologia

Nanociência, fusão da palavra nano (do grego *nānos*) que exprime a noção de anão ou de dimensão pequenas e ciência (do latim *scientia*) que significa conhecimento ou saber, pode ser definida como o estudo dos fenômenos e manipulação dos materiais em escala atômica, molecular e macromolecular. Esta ciência refere-se ao estudo de materiais na escala aproximada entre 1 a 100 nanômetros (nm), sendo que 1 nm é igual à 10^{-9} metros. Por exemplo, um fio de cabelo possui uma espessura de 100.000 nm.¹ Isso significa que a nanociência lida com poucas centenas à poucos milhares de átomos e clusters. Por intermédio da Figura 1 pode-se ter uma noção dos diferentes tamanhos em comparação à escala nanométrica.

Esta ciência é vista como tendo um grande potencial para trazer grandes benefícios em áreas diversas tais como estudo de medicamentos, tratamento de água, tecnologia de informação, comunicação, entre outros. Este leque de novas possibilidades geradas pelo uso de nanomateriais é devido às suas propriedades (condutividade elétrica, maior resistência mecânica, diferentes propriedades fotoluminescente, entre outras) serem significativamente diferentes dos materiais em grande escala.²⁻³

Já Nanotecnologia é o design, caracterização, produção e aplicação das estruturas, dispositivos e sistemas, controlando a forma e tamanho na escala nanométrica. Consiste na aplicação dos nanomateriais, a fim de construir dispositivos mecânicos a nível molecular. Geralmente a nanotecnologia lida com dispositivos ou outras estruturas que possuam pelo menos uma dimensão de tamanho entre 1 a 100 nanômetros.^{2,4}

O ano de 1959 é considerado o marco inicial da nanotecnologia, sendo que no dia 29 de dezembro deste ano, o conceituado físico e Nobel norte-americano Richard Feynman proferiu na reunião anual da American Physical Society, realizada no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), a palestra intitulada “There’s plenty of room at the bottom” (“Há mais espaços lá embaixo”). Feynman

discutiu as possibilidades, vantagens e mudanças com a obtenção de materiais em nanoescala. Um exemplo foi a ideia de ser possível condensar na cabeça de um alfinete, os 24 volumes da Enciclopédia Britânica, sugerindo desta maneira, que muitas descobertas seriam realizadas com a obtenção de materiais em escala atômica e molecular. Feynman também se referiu a diferentes objetos e áreas científicas, que poderiam ser otimizadas com o desenvolvimento da tecnologia em nanoescala, tais como computadores mais rápidos e avanços nas ciências biológicas.⁵

Embora a palavra nanotecnologia ser relativamente nova, esta área da ciência tem sido encontrada ao redor dos séculos. A nanotecnologia já estava presente na Idade Média, em que a cor dos vidros era dependente da resposta ao efeito do espalhamento da luz sobre as nanopartículas de diferentes tamanhos dos aditivos metálicos adicionados ao vidro. Em geral, sais de ouro e prata eram utilizados em tempos medievais para colorir vidros utilizados em janelas de igrejas. As partículas de prata eram utilizadas para fornecer ao vidro coloração amarela, enquanto partículas de ouro eram empregadas para fornecer ao vidro coloração vermelha.

Da mesma maneira, a indústria Romana do século IV a.C. utilizou-se desses sofisticados aditivos para a produção de um vidro multicolor, que foi empregado na obtenção do famoso vaso de Licurgo. Com a junção de pó de ouro e prata ao vidro, o mesmo assumiu uma coloração diversa de acordo com a reflexão da luz em contato com a superfície do vaso. As cores observadas em sua maioria eram laranja, vermelho, metálico, lilás e roxo, sendo dependentes das características das nanopartículas de ouro.⁶

Apesar do uso, estes materiais nanométricos não podiam ser estudados a ponto de explicar estes comportamentos. Nos anos 80, o aparecimento de novas tecnologias forneceu maiores condições para o estudo. Equipamentos como microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica criaram novas possibilidades de estudos sobre os nanomateriais.⁷ A cada dia percebe-se que estudos relacionados à nanotecnologia têm ganhado espaço. Isso, em parte, é devido à maior acessibilidade de centros de pesquisas à instrumentos que permitem o melhor estudo e manipulação destes material.

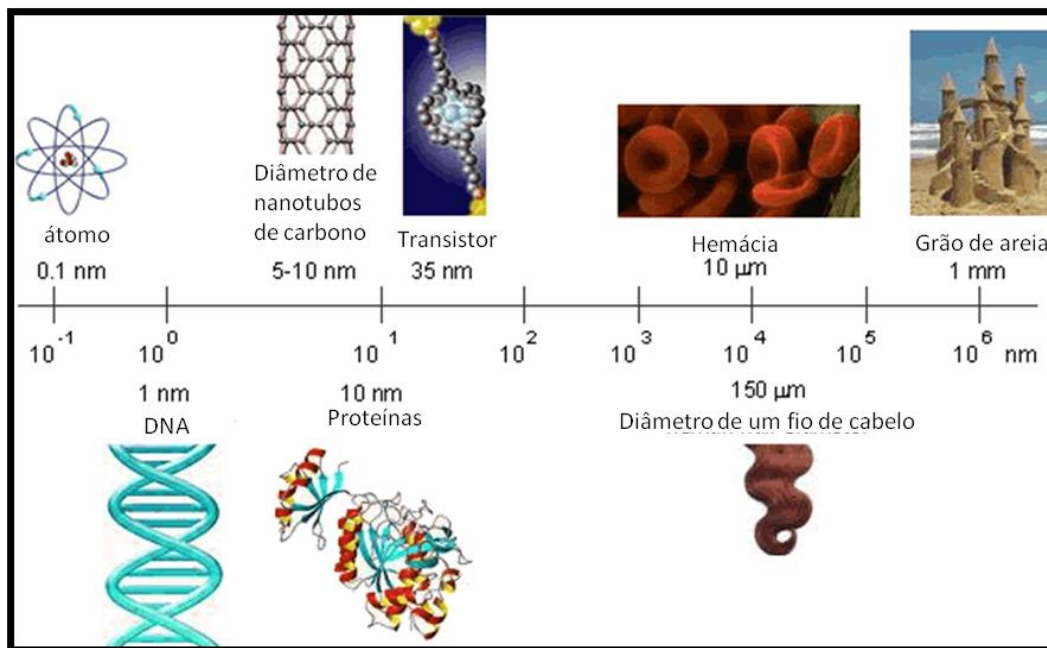


Figura 1: Comparação de materiais de diferentes tamanhos.³

1.2 Síntese de nanomateriais

A maioria das aplicações de nanopartículas requer um controle preciso do tamanho, forma e organização das nanopartículas pois são fatores que influenciam em suas propriedades. Por tanto, as condições reacionais são cruciais para sua produção. O tamanho da partícula, sua composição, nível de cristalinidade e sua forma podem ser controlados pela temperatura, pH, concentração e pelo processo de síntese.⁸

De modo bem abrangente, a síntese destas partículas podem ser efetuadas por intermédio de duas rotas, *top-down* e *bottom-up*. *Top-down* consiste na produção de nanomateriais a partir de materiais maiores por meio de processos físicos, tais como a moagem, não tendo o controle em nível atômico. *Bottom-up* seria de forma contrária ao *top-down*, onde se efetua uma automontagem, onde o material é construído átomo a átomo, molécula por molécula, *cluster* por *cluster*. A Figura 2 representa as 2 rotas de sínteses.

O método *top-down* tem como principal problema as imperfeições na superfície da estrutura; além disso, é comum apresentar uma baixa

homogeneidade granulométrica. Essas imperfeições podem causar diferenças significativas nas propriedades físicas e na superfície do nanomaterial. Já o método *bottom-up* se mostra uma rota onde há possibilidade de um maior controle de tamanho e forma e a possibilidade de obtenção de partículas muito menores que na rota *top-down*.⁹

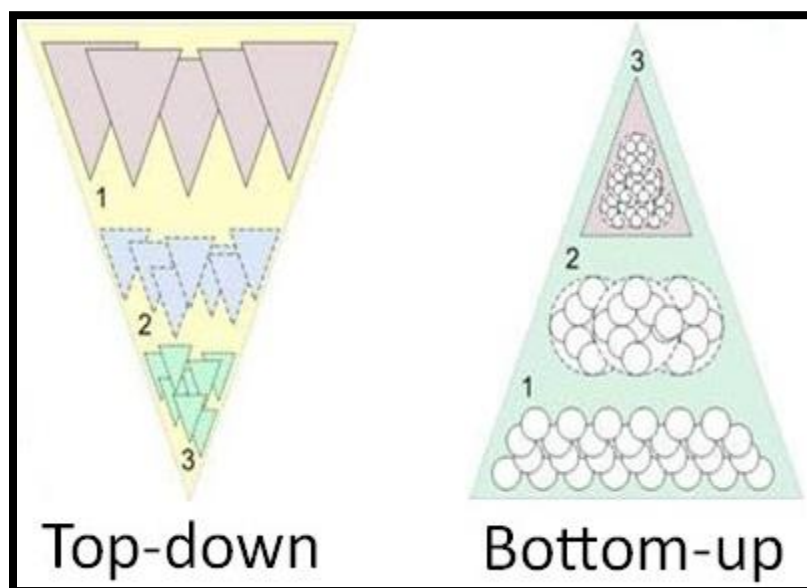


Figura 2: Sistema *Top-Down* e *Bottom-up*¹⁰

1.3 Semicondutores em nanoescala

Os materiais semicondutores são conhecidos por possuírem propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. Estes materiais permitiram o início de circuitos integrados que revolucionaram os dispositivos eletrônicos incluindo as indústrias de computadores.¹¹

Os semicondutores são conhecidos por terem os estados vazios adjacentes à banda de Valência parcialmente indisponíveis. Os elétrons, portanto, precisam atravessar um espaçamento que separa a banda de valência da banda de condução para que haja condução. Para isso é necessário fornecer ao elétron a diferença de energia entre estes dois estados, que é aproximadamente igual à energia de espaçamento entre as bandas.¹¹ A Figura 3 ilustra um esquema comparativo entre um condutor, um semicondutor e um não condutor.

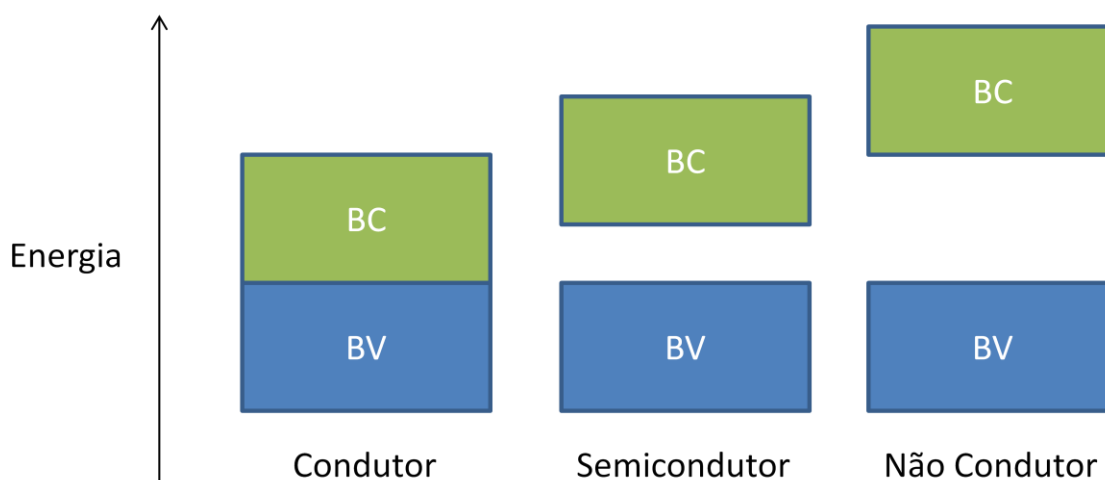


Figura 3 :Esquema comparativo entra as energias de valência e condução para um Condutor, Semicondutor e Não Condutor.

A importância destes materiais semicondutores é justamente o fato de sua condutividade elétrica ser alterada por estímulos externos, tais como campo magnético e campo eletromagnético.¹²

Entre estes materiais, os nanocristais semicondutores têm atraído um grande interesse ao longo dos últimos anos devido às suas propriedades serem diferentes dos materiais micrométricos.¹³ Entre essas propriedades, a modificação da energia do *gap* é a mais interessante para os semicondutores. Controlando esta energia (por intermédio da forma, defeitos estruturais, entre outros) pode-se observar diferentes propriedades do mesmo material. Estes tipos de semicondutores possuem um grande número de aplicações, tais como displays de tela plana, sensores óticos, dispositivos eletroluminescentes, janelas de infravermelho, catalisadores e lasers.¹⁴⁻¹⁵

Outro fato importante dos semicondutores é que suas características elétricas são extremamente sensíveis à presença de impurezas, o que gera um grande número de possibilidades de estudos, visando à melhora de propriedades através da dopagem.

1.4 Fotoluminescência

Fenômenos ópticos capazes de converter alguns tipos de energia em radiação eletromagnética sempre foram muito estudados. Este tipo de fenômeno, quando possui radiação eletromagnética de emissão na região do visível, é denominado "luminescência". Esta capacidade dos materiais em emitir luz desperta grande interesse mundial. Além disso, a luminescência é uma ótima ferramenta para o estudo estrutural de materiais pois está diretamente relacionada às estruturas atômicas e aos respectivos estados eletrônicos.¹⁶⁻¹⁸

O motivo do intenso estudo dos materiais luminescentes é a grande quantidade de aplicações na área tecnológica, como por exemplo: lasers na região da luz visível, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de radiação UV, LEDs (*Light Emitting Diodes*), materiais cintilantes e, mais recentemente, lasers na região do azul para a concepção de uma nova geração de DVDs.¹⁹

A luminescência é classificada segundo o tipo de energia de excitação utilizada. Alguns tipos de excitação possíveis geram quimiluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência e fotoluminescência. A quimiluminescência é produzida quando uma reação química fornece uma espécie excitada eletronicamente, que emite luz quando retorna ao estado fundamental, ou que transfere sua energia para outras espécies, que então, produz emissão; a catodoluminescência decorre de um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódicos; a eletroluminescência é causada por uma voltagem aplicada na substância luminescente; e a fotoluminescência é caracterizada quando fótons de luz visível ou ultravioleta são usados para a excitação.

O fenômeno "fotoluminescência" inclui tanto a fluorescência como a fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico. Como consequência, a fluorescência tem tempo de decaimento curto, cessando quase que imediatamente ($<10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico acompanha as emissões fosforescentes, que faz a radiação poder durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação, frequentemente vários segundos ou mais.²⁰

1.4.1 Fotoluminescência de materiais semicondutores

Como já descrito, os semicondutores são caracterizados por apresentarem uma banda de valência e uma banda de condução separada por um *gap* de energia proibida. No caso, a luminescência está primeiramente relacionada à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que promove buracos (níveis não preenchidos) na banda de valência, antes completamente preenchida. A emissão de energia eletromagnética ocorre devido à recombinação do par elétron-buraco.²¹ Nestes sólidos semicondutores, a luminescência tem uma grande relação com as impurezas e aos defeitos estruturais pois diferentes defeitos causados na estrutura podem gerar diferentes níveis intermediários entre as bandas de condução e valência. Por isso, durante os processos de emissão e excitação estes novos níveis criados podem servir para acomodar elétrons, gerando diferentes transições e alterando a fotoluminescência do material.

No processo de relaxação do elétron, além dos decaimentos radiativos (onde há emissão de fótons, podem também ocorrer decaimentos não radiativos. Decaimentos não radiativos ocorrem através de transições vibracionais, com a energia transferida geralmente para os átomos vizinhos ou para o meio.

Na Figura 4, pode-se observar um esquema simples de excitação e emissão de um material sólido. Os níveis de energia E_1 a E_5 representam os estados excitados de energia, e o nível E_0 representa o estado fundamental que só é ocupado a baixas temperaturas e na ausência de uma fonte de energia de excitação. No esquema, através de energia externa para promover a excitação, os elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são muito pequenos portanto tende a ocorrer um decaimento não radiativo, liberando assim energia na forma de calor. Já o intervalo entre E_2 e E_1 ou E_2 e E_0 é relativamente maior, acarretando assim um decaimento radiativo.²²

A radiação eletromagnética é resultante de um decaimento radiativo de nível eletrônico excitado para o estado fundamental, pela emissão de um fóton. Essa emissão só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está

acima de um valor crítico. Na Figura 4 admite-se que o intervalo do nível 2 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente para o nível 1 ou 0.²²

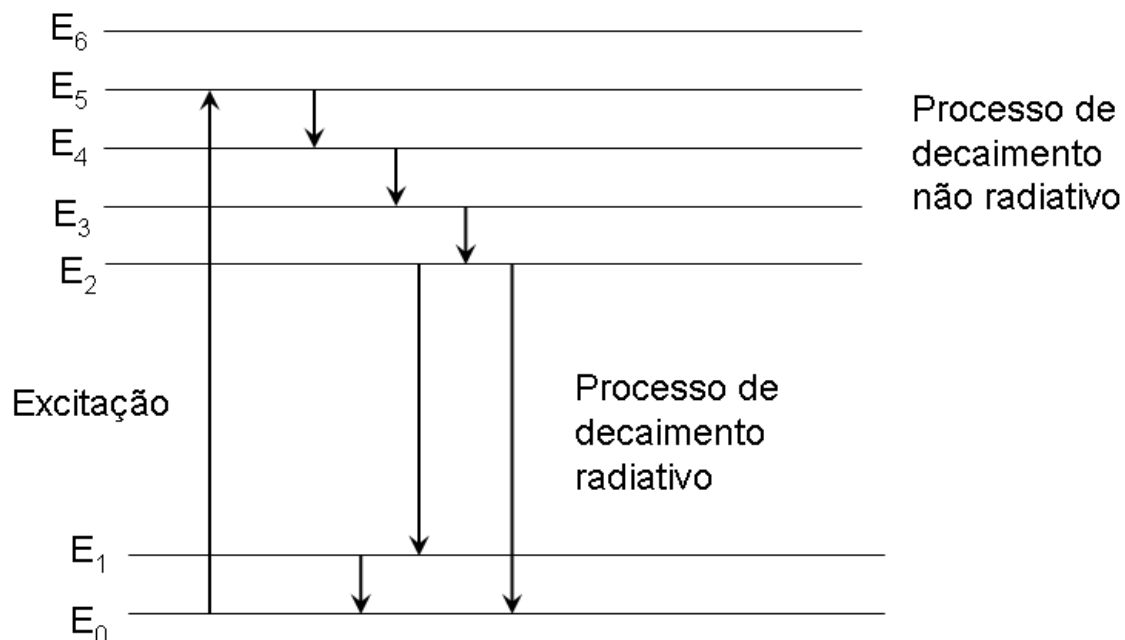


Figura 4: Processo de excitação e emissão para um material hipotético ²².

1.5 Dopagem de semicondutores

O processo de dopagem de um material semicondutor consiste na adição de impurezas químicas na rede a fim de modificar suas propriedades. A adição de pequenas porcentagens de um átomo estranho na rede pode causar modificações drásticas nas propriedades do material. Os semicondutores dopados podem ser denominados de tipo "n" ou "p".

Os semicondutores tipo "n" são aqueles dopados com impurezas capazes de fornecer elétrons para o sistema. Estes elétrons possuem energias de ligação muito menores que a dos elétrons ligantes, podendo assim, serem excitados muito mais facilmente. Os elétrons fornecidos pelo dopante se encontram em níveis mais próximos ao topo do *gap* do que os elétrons de valência.

Quando o cristal semicondutor possui impurezas capazes de receber elétrons do sistema, é chamado de semicondutor do tipo "p". Esses dopantes, quando adicionados ao sistema resultam em "buracos" (níveis) disponíveis para

elétrons. Estes níveis criados não se encontram na banda de valência já que um elétron dessa banda precisa receber uma certa energia para ocupar esse estado .

11

A Figura 5 representa as bandas de energia dos semicondutores do tipo "n" e "p".

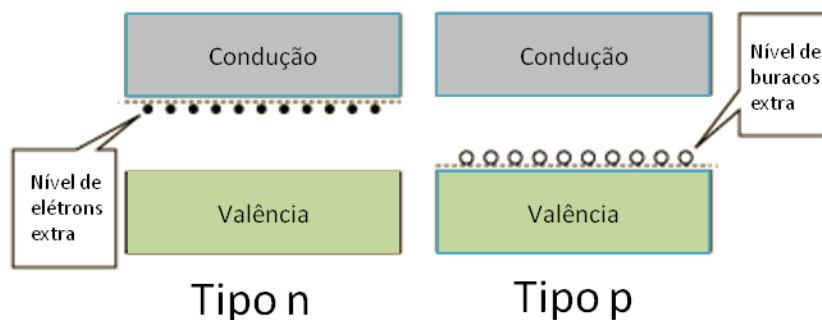


Figura 5: Bandas de energia dos semicondutores do tipo "n" e "p".²³

Nanocristais semicondutores dopados são uma nova classe de materiais fotoluminescentes. A dopagem com centros opticamente ativos cria novas possibilidades de pesquisas e também novas aplicações para estruturas em nanoescala.²⁴

1.6 Sulfeto de Zinco

O Sulfeto de Zinco (ZnS) está entre os mais antigos semicondutores estudados. Este apresenta notáveis propriedades fundamentais e grande versatilidade. O ZnS sempre foi muito utilizado em dispositivos fotoluminescentes, eletroluminescentes e catodoluminescentes, devido à sua melhor estabilidade comparada com outros calcogenetos.²⁵

Integrante do grupo dos II-VI semicondutores, o ZnS possui duas formas principais, cúbica (conhecida também como blenda de Zinco ou esfalerita) e a fase hexagonal (conhecida como wurtzita e menos estável que a cúbica). A transição da fase cúbica para a hexagonal ocorre em torno de 1017 °C (*bulk*). As duas fases apresentam uma energia de *gap* larga, sendo de 3,72 eV para a fase

cúbica e 3,77 eV para fase hexagonal a 27 °C nos *Bulks*.²⁶⁻²⁷ Nos dois casos a esfera de coordenação é igual a 4. A Figura 6 ilustra as duas estruturas principais do ZnS.

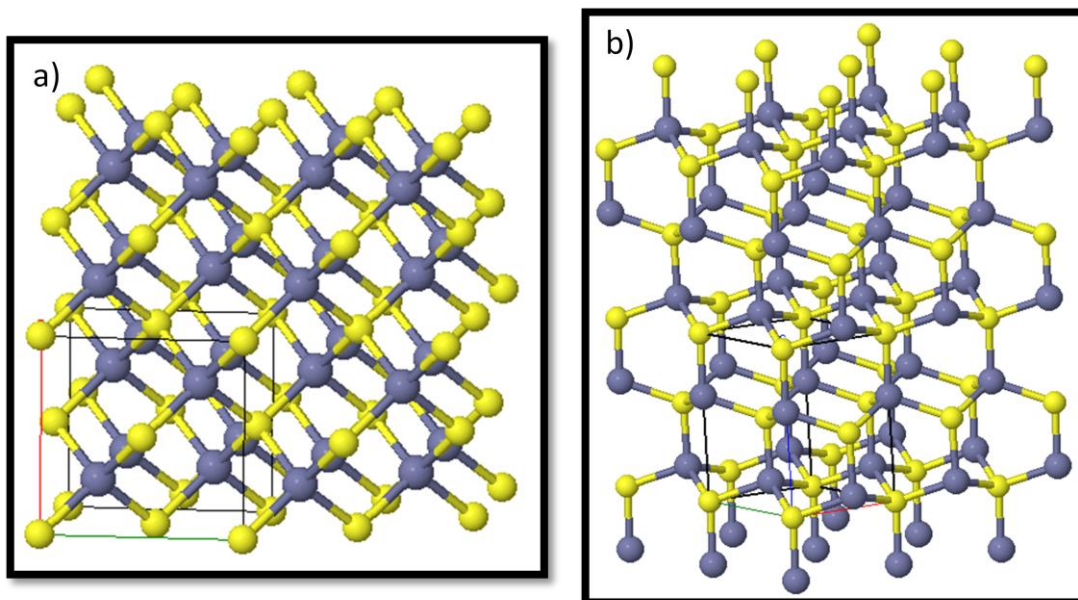


Figura 6: Ilustração das estruturas do ZnS, a) Cúbica, b) hexagonal.²⁸

Uma grande variedade de métodos é utilizada para a obtenção de ZnS com propriedades ópticas e eletrônicas apropriadas. Alguns destes métodos são: *spray pyrolysis*, *molecular chemical vapor deposition (MOCVD)*, *plasma chemical sputtering*, *solid-state methodologies*, *lamellar precursors*, *chemical bath deposition (CBD)* and *solvothermal reaction*.²⁹⁻³⁵ Entre estes métodos, o método solvotérmico (*solvothermal reaction*) se destaca por utilizar baixas temperaturas e curtos tempos de síntese.

Através dos muitos trabalhos com diferentes métodos de síntese de nanocristais de sulfeto de zinco, pode-se encontrar uma grande variedade de morfologias. Estas nanoestruturas têm atraído muito interesse devido às suas fascinantes propriedades correlacionadas com essas diferenças.³⁶ Portanto, diferentes métodos podem gerar diferentes partículas de ZnS, tanto em relação à sua forma, tamanho e densidades de defeitos, podendo causar grandes diferenças nas propriedades do material.

Entre os muitos métodos de síntese de ZnS, é muito comum a utilização de agentes para o controle de tamanho e forma das partículas, denominados agentes capantes ou de nivelamento de tamanho.³⁷⁻³⁹ Estes agentes atuam de maneira a impedir aglomerações e coalescências entre partículas primárias de maneira eletrostática ou por bloqueio estérico. A estabilização eletrostática envolve a criação de uma dupla camada elétrica, decorrente dos íons adsorvidos na superfície, gerando assim repulsão entre as partículas com mesma carga. Já o bloqueio estérico é causado devido ao impedimento da aproximação através de partículas grandes adsorvidas na superfície.³⁹

O ZnS possui interessantes propriedades óticas que permitem o seu uso em dispositivos fotoluminescentes. Estudos mostram que sua banda de fotoluminescência pode ser bem alterada de acordo com as diferentes partículas obtidas por métodos diferentes.⁴⁰⁻⁴² Além disso, dopando ZnS com diferentes tipos de metais (incluindo as terras raras) é possível obter luminescência em qualquer cor na região do visível e do ultravioleta.⁴³

1.7 Terras Raras

A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda usar a expressão "metais das terras-raras" para os elementos Sc, Y e La a Lu. O termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu), e o termo "lantanídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu).⁴⁴

Os elementos terras raras têm sido muito utilizados como dopantes para atribuir e controlar propriedades elétricas e ópticas de diferentes materiais.⁴⁵⁻⁴⁸

Os espectros de emissão e excitação dos íons de terras raras apresentam finas linhas de absorção e emissão devido às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Tal camada está protegida do ambiente por elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como pequenas variações nas energias características das suas finas linhas espectrais.⁴⁹ É importante ressaltar a diferença deste tipo de

luminescência (intrínseca) das observadas em alguns materiais devido à relação ordem-desordem do sistema (extrínseca). O termo "intrínseco" é utilizado para caracterizar um referente de si mesmo, sem relação com outros fatores externos. Isto não significa que sua luminescência não seja influenciada por meios externos, mas sim que ela exista sem a necessidade dos mesmos. Esta luminescência intrínseca com bandas bem definidas permite que algumas terras raras sejam utilizadas para avaliar a estrutura do sistema.

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras s, p, d, f), o número quântico do momento angular de spin s e o número quântico de momento angular total, J, resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A posição dos níveis resulta da repulsão inter-eletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante⁵⁰⁻⁵¹

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$.

Cada nível J tem uma degenerescência de 2J+1 subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor. A Tabela 1 apresenta as propriedades espectroscópicas dos íons Eu^{3+} .⁵²

Tabela 1: Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} .⁵²

Transições	Comprimento de onda (nm)	Número máximo de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695	9

O íon Eu^{3+} tem sido utilizado como sonda estrutural devido às seguintes propriedades: (a) estados excitados 5D_J (J= 0, 1, 2 e 3) bem separados dos termos fundamentais 5F_J (J'= 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6); (b) o nível emissor principal, 5D_0 ,

e o estado fundamental, 7F_0 , são não-degenerados, levando a uma única transição ${}^5D_0 - {}^7F_0$ quando o íon Eu^{3+} ocupa sítios idênticos em simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} . Este fato facilita a interpretação dos dados espectrais e fornece informação na eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} (c) A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire sua intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} (d) a transição ${}^5D_0 - {}^7F_1$ é usualmente dada como transição de referência pelo fato de ser permitida por mecanismo dipolo-magnético, e, conseqüentemente, a intensidade desta transição não é consideravelmente alterada por perturbações no campo cristalino; (e) longo tempo de decaimento para o nível 5D_0 (milisegundos) e, (f) grande deslocamento de Stokes quando o espectro é obtido através da excitação direta do nível 5L_6 (~394 nm) do íon Eu^{3+} .⁵³

A Figura 7 apresenta os níveis de energia do íon Eu^{3+} .²¹ A emissão deste íon consiste usualmente de linhas na região espectral vermelha e apresenta potencial aplicação como fósforos, dispositivos eletroluminescentes, amplificadores óticos ou lasers, quando usado como dopantes em uma grande variedade de materiais.^{21, 54}

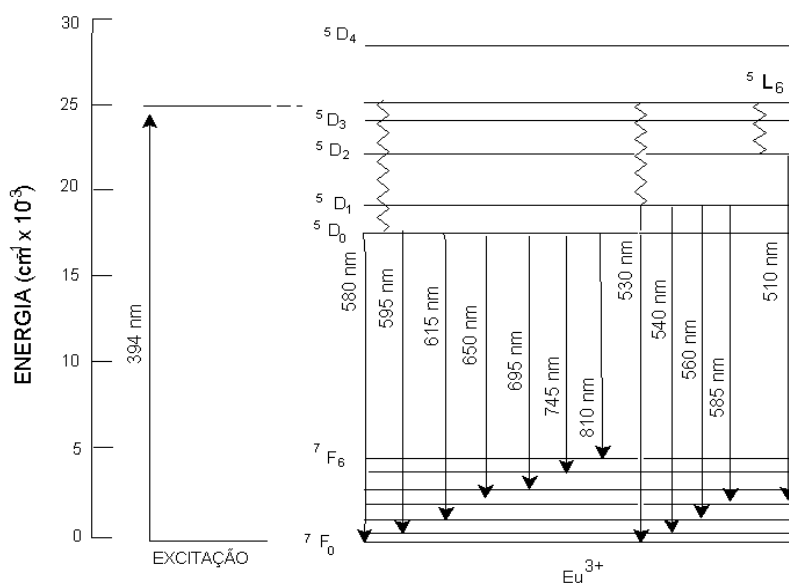


Figura 7 - Níveis de energia do íon Eu^{3+} .²¹

As regras de seleção e as probabilidades de transição entre os estados dependem fortemente do campo cristalino. Quando os íons Eu^{3+} estão em sítios de simetria com centro de inversão, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ de dipolo-magnético forçado, presente no espectro de emissão em aproximadamente 590 nm, é dominante. No entanto quando estão localizados em sítios de simetria sem centro de inversão, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de dipolo-elétrico forçado, observada ao redor de 610-620 nm no espectro, é a mais intensa.⁵⁵⁻⁵⁶

A intensidade relativa da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ com relação à ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é muito sensível à natureza do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} , refletindo o caráter hipersensível da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Mesmo em sistemas de baixa simetria a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ conserva seu caráter dipolo-magnético forçado e a sua intensidade pouco depende do ambiente, o que não acontece com as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^7\text{F}_4$, que são predominantemente de caráter dipolo-elétrico forçado.⁵⁷

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire sua intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico forçado, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} .⁵⁸

1.8 Método solvotérmico e Microondas

Entre os métodos citados anteriormente para a obtenção de ZnS, o método solvotérmico tem se mostrado um método muito versátil para a síntese de nanomateriais. É similar ao método hidrotérmico sendo a única diferença a utilização de um solvente que não seja a água. As reações solvotérmicas vêm apontando vantagens na síntese de cristais, como exemplo, obtenção de fases puras a baixas temperaturas, além do controle preciso sobre vários fatores envolvidos na síntese como concentrações dos cátions, pH e contra íons presentes no meio reacional. Por outro lado, em boa parte dos casos se tem tempos relativamente longos para a obtenção do material puro.

Esta desvantagem de cinética lenta da reação foi resolvida utilizando-se microondas como fonte de aquecimento do sistema. O método propiciou principalmente reduções consideráveis de tempo sem qualquer prejuízo de qualidade dos compostos finais.⁵⁹ Além da cinética de reação ser fortemente afetada, este método possui custos operacionais relativamente baixos.

As microondas são ondas eletromagnéticas compreendendo a faixa de comprimentos de onda de *1mm* a *1m*. A faixa mais comum de operação é *12 cm* que corresponde à frequência de *2.45 GHz*, utilizada nos equipamentos domésticos.

O efeito das microondas na síntese de materiais é ainda controverso e pouco compreendido. Isto se deve ao fato de que os fenômenos envolvidos são difíceis de serem claramente determinados e explicados.⁶⁰

Um dos aspectos primordiais é a capacidade do composto (solvente ou reagente) absorver a energia da radiação de microondas e convertê-la em calor.⁶¹ De maneira geral, este efeito decorre do acoplamento direto das moléculas do solvente com o campo eletromagnético na região das microondas de 2,45 GHz. Por tanto, a irradiação por microondas induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo do solvente (polar) com o campo eletromagnético oscilante externo.⁶⁰⁻⁶³

A constante dielétrica do meio, assim como o fator de perda dielétrica mostra a eficiência da interação e o aquecimento através das microondas. Isto é baseado na energia de absorção por unidade de volume, Equação (1):

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'_r \tan \delta |E|^2 \quad (1)$$

em que E é a magnitude do campo magnético interno, ϵ''_{eff} é o fator campo elétrico relativo, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, f é a frequência de microondas, σ é o efeito total de condutividade, ϵ'_r é a constante dielétrica relativa, e \tan (tangente) δ é a perda de energia requerida para fornecer uma dada quantidade de energia. Nesta equação, as propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_r e $\tan \delta$) assumem uma função importante no grau de energia absorvida pelo material. A maioria da energia de microondas absorvida é convertida em calor dentro do material, como é mostrado na Equação (2):

$$\Delta T / \Delta t = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 / \rho C_p \quad (2)$$

em que T é a temperatura, t é o tempo, ρ é a densidade e C_p é a capacidade calorífica. Observe que não há parâmetros estruturais (atômico, estrutural ou de outro modo) nesta equação. Estes aspectos estruturais são assumidos como cargas nas propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_r e $\tan \delta$).⁴⁹

Diferente do processamento térmico convencional, onde a energia é transferida ao material por convecção, condução e radiação para aquecer a superfície do material, a energia de microondas é transmitida diretamente ao material através de interações moleculares com o campo eletromagnético. Dessa forma, a transferência de energia não depende da difusão do calor através da superfície do material, sendo possível atingir o aquecimento rápido e uniforme em materiais espessos.

2 Objetivos

- Preparar os materiais ZnS e ZnS:Eu via método solvotérmico assistido por microondas.
- Verificar a influência do tempo de síntese na preparação das amostras de ZnS.
- Verificar a influência da concentração de dopante (Eu^{3+}) nas amostras de ZnS.
- Estudar o nível de organização estrutural das amostras de ZnS e ZnS:Eu³⁺
- Analisar a influência da organização estrutural nas propriedades fotoluminescentes dos materiais.

3 Metodologia

A obtenção dos pós de ZnS foi realizada através do método solvotérmico assistido por microondas. Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais estão contidos na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Regente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Cloreto de Zinco	ZnCl ₂	Vetec	99%
Tiouréia	CH ₄ N ₂ S	Synth	99%
Cloreto de Európio	EuCl ₃	Sigma-Aldrich	99,9%
Hidróxido de tetrametilamônio	C ₄ H ₁₃ NO	Sigma-Aldrich	99,8%
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	Synth	99,5%
Álcool Etílico	C ₂ H ₆ O	Synth	99,5%

3.1 Síntese de ZnS e ZnS:Eu³⁺

Inicialmente foi preparada uma solução com 3,67 mmols de ZnCl₂ (Cloreto de Zinco) e 4,74 mmols de hidróxido de tetrametilamônio (HTMA) em 25 mL de etilenoglicol (solução 1). Separadamente, outra solução foi preparada através da dissolução de 3,67 mmols de tiouréia em 25 mL de etilenoglicol (solução 2). Sob agitação, a solução 2 foi adicionada rapidamente na solução 1. O uso do HTMA na síntese é feito por dois principais motivos. Primeiramente pelo fato de ser um agente de nivelamento de tamanho, e segundo para obter um meio básico, permitindo a decomposição da tiouréia para a liberação do enxofre no sistema.

A solução homogênea resultante da mistura da solução 1 e 2 foi transferida para a célula reacional e colocada em um sistema de microondas doméstico solvotérmico (2.45 GHz, potência máxima de 800 W). Um esquema do sistema do forno microondas pode ser visto na Figura 8.

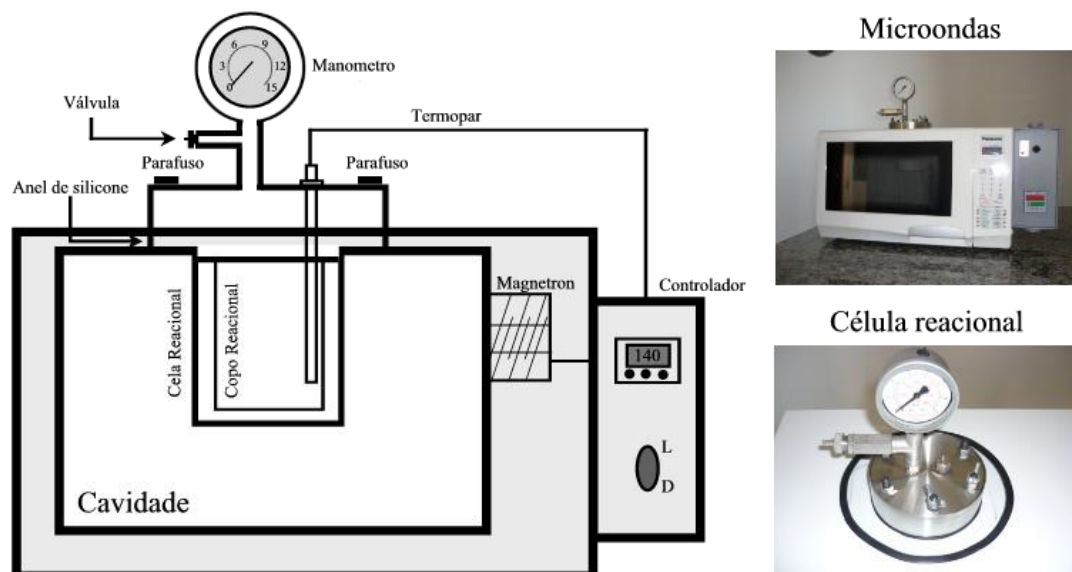


Figura 8: Descrição esquemática do sistema Solvotérmico assistido por microondas.⁶⁴

Este sistema consiste em um microondas doméstico com um sistema de controle acoplado e com um compartimento adequado para a célula reacional.

A célula reacional é constituída por uma válvula de segurança; monômetro, para monitoramento da pressão; compartimento reacional; e termopar, para verificação da temperatura do meio. O compartimento reacional é feita de PTFE (politetrafluoretileno) por ser um material transparente às radiações de microondas e por ser um material praticamente inerte

O processo solvotérmico por microondas foi realizado a 140 °C em diferentes tempos (1, 2, 4 e 16 minutos (min)). A solução resultante foi lavada com água deionizada e álcool etílico por diversas vezes até uma solução neutra (pH=7). O precipitado foi coletado e seco a 70 °C por 24 horas.

O esquema proposto para a obtenção dos pós de ZnS está ilustrado na Figura 9:

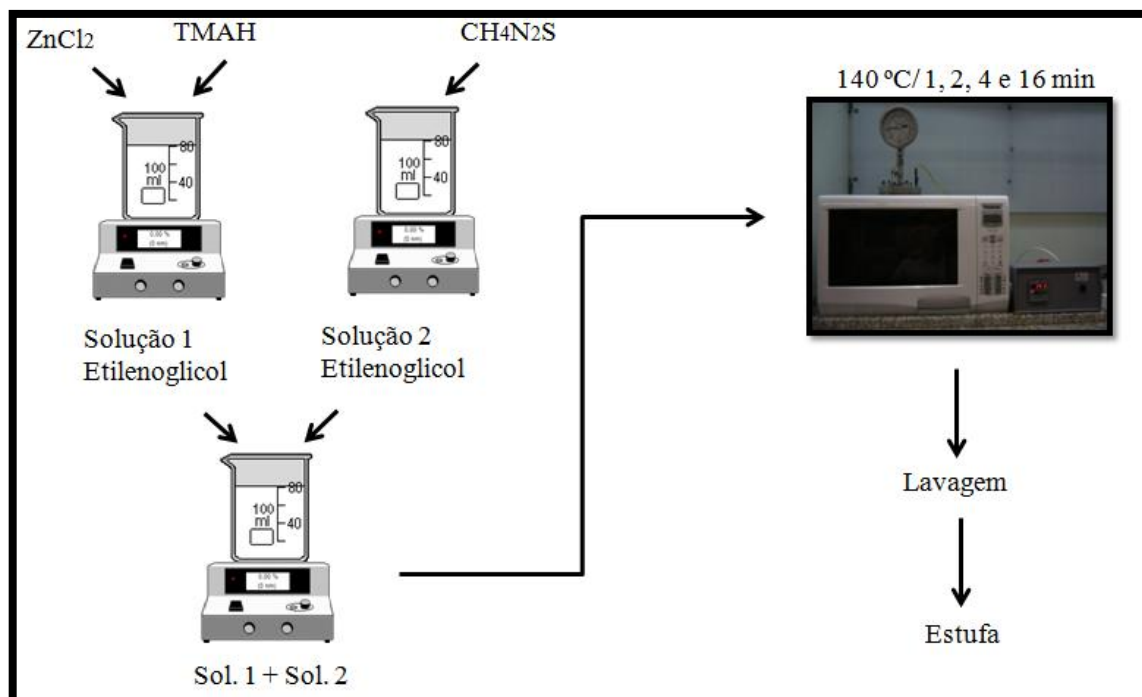


Figura 9: Esquema da síntese para obtenção de ZnS

Para a síntese de ZnS dopado com Európio, foi adicionado EuCl₃ na solução 1 nas proporções adequadas para se obter porcentagens iguais a 1, 2 e 4%. O tempo de síntese no microondas escolhido para as amostras dopadas foi de 16 min. As demais etapas se procederam da mesma forma que o ZnS puro.

4 Caracterização

4.1 Difração de raios-X (DRX)

Para a determinação das fase de ZnS, e seus respectivos graus de ordem a longa distância, utilizou-se a difração de raios-X em um difratômetro Rigaku de ânodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s / ponto. As fases foram indexadas através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução (MEV)

Algumas das características dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) Zeiss modelo Supra 35 equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações. A técnica de MEV permitiu analisar as partículas de uma forma mais externa, analisando a forma, aglomeração, e possíveis diferenças entre as estruturas

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O uso da microscopia eletrônica de transmissão se faz necessária para um bom entendimento dos sistemas nanométricos. Através das imagens pode-se obter informações importantes a respeito das partículas, como por exemplo, o

tamanho, crescimento, orientações, entre outros. Além disso através das imagens de alta resolução pode-se observar os planos cristalográficos do cristal sendo possível confirmar as fases obtidas pelo método e avaliar o seu nível de cristalinidade. O equipamento utilizado foi um Tecnai G2TF20, FEI

4.4 Espectroscopia de Absorbância UV-visível

As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (laser)

Para avaliar a fotoluminescência (FL) dos materiais foram utilizados feixes de luz coerente (laser) com comprimentos de onda de 350,7 nm.

O comprimento de onda de excitação foi provido por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem associada à desordem imposta ao sistema durante a síntese dos pós de ZnS. Isso é possível pelo fato da

luminescência estar diretamente relacionada com o conjunto de estados de transições eletrônicas que é alterado pelo vários tipo de defeitos.

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (lâmpada de Xenônio)

Para uma melhor visualização das bandas fotoluminescentes referentes ao Európio foi utilizado o espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo número FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio, a qual possui todo o espectro da luz solar.

As amostras foram posicionadas em uma porta-amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora.

Através destas medidas pode-se confirmar a dopagem do material e também obter informações importantes a respeito da organização estrutural do sistema.

5 Resultados e discussão

5.1 ZnS puro obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas

Na síntese de ZnS pelo método solvotérmico assistido por microondas utiliza-se temperaturas baixas e tempos relativamente curtos. A fase pura e a estrutura dos cristais de ZnS sintetizados foram examinados pelos padrões de difração de raios-X. A Figura 10 ilustra os difratogramas das amostras sintetizadas a 140 °C, em diferentes tempos, no microondas (1, 2, 4 e 16 min).

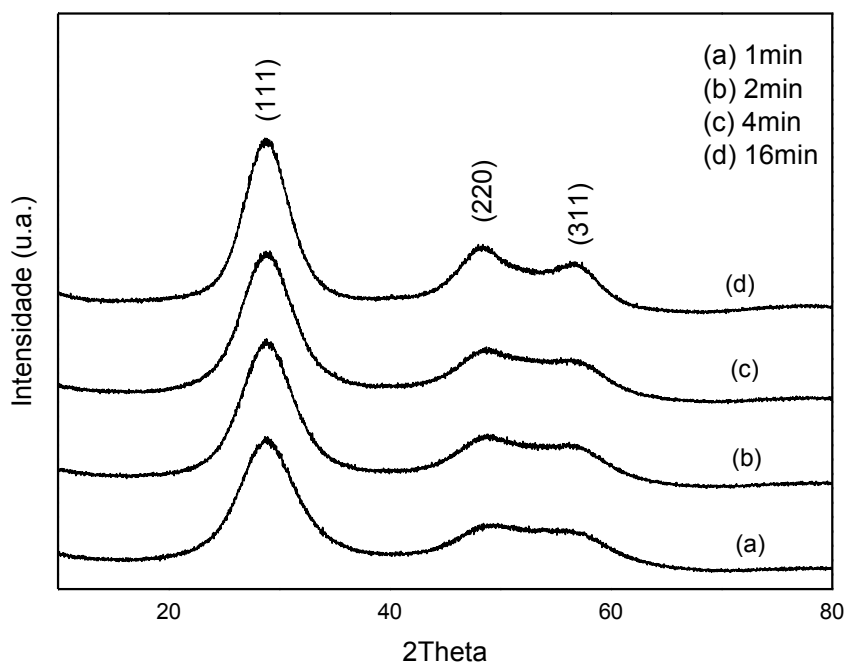


Figura 10: Resultados de difração dos pós de ZnS puros. (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 4 min e (d) 16 min.

Os picos de difração indicam a estrutura cúbica de acordo com o padrão JCPDS card:65-0309.⁶⁵ Além dos picos referentes à fase cúbica, nenhum outro pico foi observado na figura mostrando que o material é possivelmente puro. Os picos largos são indícios de nanocristais.⁶⁶⁻⁶⁷ Uma análise interessante a se fazer nos difratogramas de difração de raios-X é a estimativa do tamanho médio de domínios de coerência cristalográficas do material. Utilizando a equação de

Debye-Scherrer⁶⁸ ($t = k\lambda/\beta \cos \theta$, em que t é o tamanho médio em nanômetros, K é a constante de Scherrer (usualmente tomada como 0,9 Angstrom (\AA)), λ é o comprimento de onda do raio-X, θ é o ângulo de Bragg e β a largura a meia altura do pico principal) estimou-se os tamanhos médios destes domínios, encontrados na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de ZnS puro

Amostra	T. domínios de coerência cristalográfica (nm)
1 min (0%)	2,73
2 min (0%)	2,93
4 min (0%)	2,95
16 min (0%)	3,71

Na Figura 10 pode-se observar que os picos de difração vão se tornando mais finos, intensos e bem definidos com o aumento do tempo. Estes primeiros resultados já indicam diferenças estruturais entre as amostras a longa distância. Com o aumento de tempo da incidência de microondas no sistema há um maior fornecimento de energia fazendo com que a estrutura possa ter uma melhor organização. Além disso também é observado um pequeno aumento do tamanho do domínio de coerência cristalográfica. Interessante ressaltar que a fase cúbica já é obtida em tempos extremamente curtos (1 min).

Para uma avaliação morfológica do material, a Figura 11 ilustra imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução das amostras de a) 1 min e b) 16 min. Entre as imagens da Figura 11, extremos de tempo no microonda, não é possível obter informações conclusivas referentes às diferenças, assim como também não foi observado diferenças entre as imagens das amostras com tempos intermediários (2 e 4 min).

Devido ao tamanho dos cristais, as imagens não são muito bem definidas já que não se consegue uma magnificação adequada. Por intermédio das imagens pode-se notar partículas aparentemente esféricas, aglomeradas e de vários tamanhos.

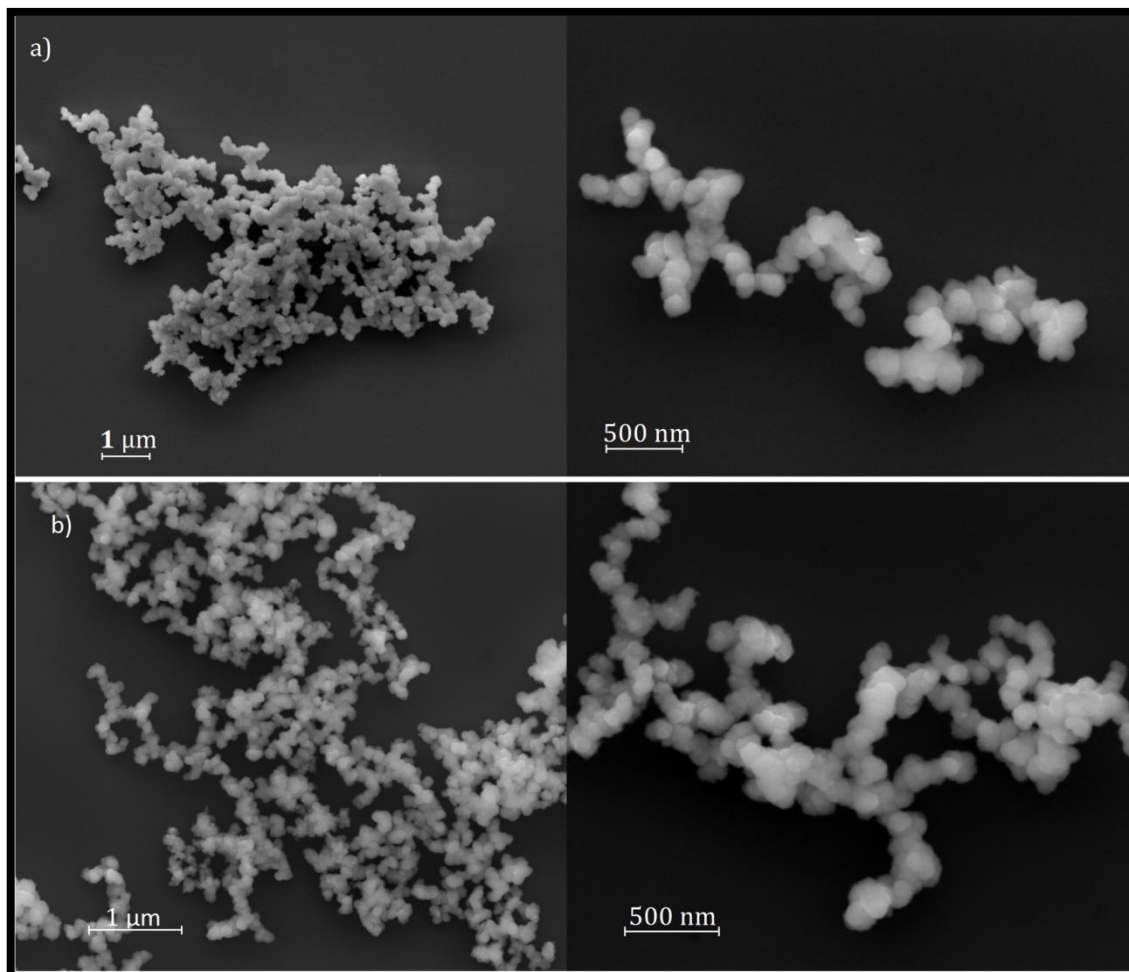


Figura 11 : Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução dos pós de a) ZnS 1 min e b) ZnS 16 min

Mesmo que as supostas partículas vistas por intermédio do microscópio de varredura se pareçam iguais, as diferenças existem. Este fato já pode ser notado por intermédio da difração de raios-X vistos anteriormente.

Para um melhor entendimento sobre a superfície, crescimento, orientação e tamanho, é necessário recorrer às medidas feitas por um microscópio eletrônico de transmissão (MET). A Figura 12 ilustra as imagens de MET das amostras com tempos de a) 1 min e b) 16 min.

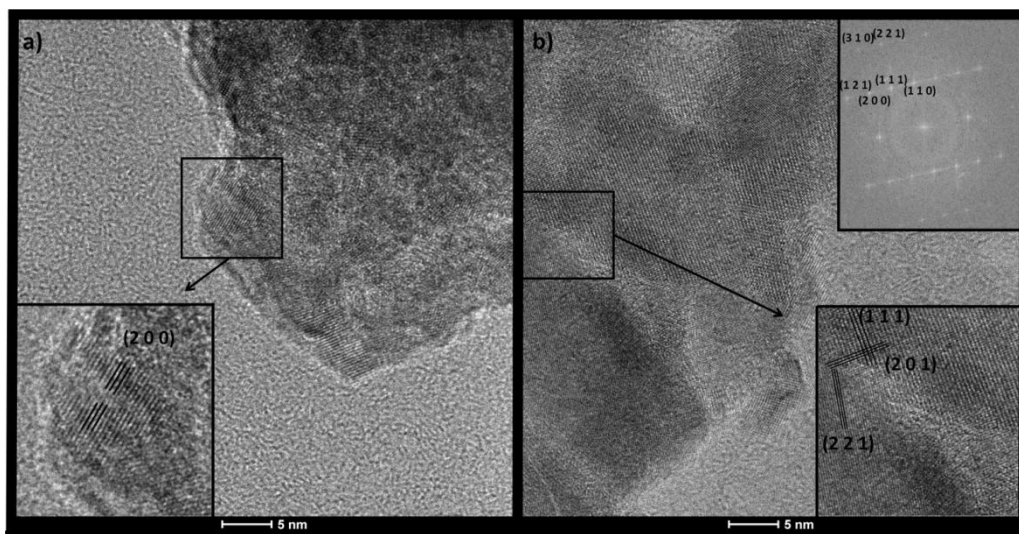


Figura 12: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos pós de a) ZnS 1 min e b) ZnS 16 min

Por intermédio da Figura 12 pode-se observar a presença de uma estrutura formada por policristais, sendo difícil afirmar precisamente sobre o sistema quanto ao processo de coalescência e ao tamanho dos domínios de coerência cristalográfica devido à grande superposição de nanocristais. Entre as imagens de 1 e 16 min é notado diferentes níveis de cristalinidade e que as partículas são formadas por pequenos cristais aglomerados em todas as direções, aparentando não ter uma direção preferencial de crescimento. Na Figura 12 "a" (amostra com tempo de 1 min de síntese) é possível notar que as partículas são formadas por pequenos cristais sobrepostos com tamanhos aproximados de 5 nm e que algumas regiões apresentam cristalinidade indefinida (provavelmente amorfas). Já a amostra de 16 min (Figura 12 "b") apresenta um maior grau de cristalinidade mostrando imagens bem resolvidas e com os planos cristalográficos bem definidos. Nesta mesma amostra, além dos nanocristais, algumas regiões mostram a presença de mesocristais criados devido ao maior fornecimento de energia. Mesocristais são cristais originados por intermédio de associações de nanopartículas com a mesma orientação. Estas diferenças observadas entre as duas amostras confirmam as observações feitas utilizando os difratogramas de raios-X (Figura 10) e explicam o porquê da estimativa dos tamanhos médios dos domínios de coerência cristalográfica serem maiores em tempos maiores no microondas. Na Figura 12 "b" também foi possível analisar as imagens com

transformada de Fourier (FFT) que indicaram planos da fase cúbica (de acordo com JCPDS 65-0309, $a=0,54$ nm).

Para determinar o *gap* experimental das amostras de ZnS em função do tempo de síntese foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-visível. A Figura 13 apresenta o espectro de UV-visível para o ZnS com diferentes tempos, a) 1, b) 2, c) 4 e d) 16 min, em forno microondas.

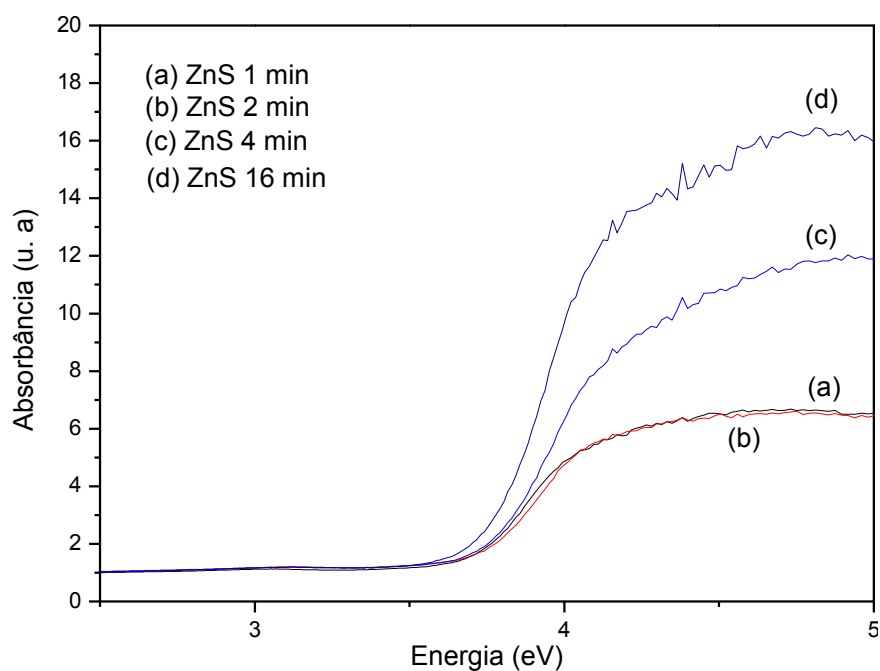


Figura 13: Espectroscopia de UV-vis dos pós de ZnS processados em 140 °C durante a) 1 min, b) 2 min, c) 4 min e d) 16 min no microondas

As energias do *gap* foram estimadas utilizando o método de Wood e Tauc.⁶⁹ Os valores estimados para os pós de ZnS puros em diferentes tempos síntese estão na Tabela 4. Os resultados dos valores do *gap* tendem a aumentar com o aumento do tempo de síntese no microondas. Estes resultados também são indicativos de que o ZnS organiza-se com o tempo de síntese, eliminando densidade de defeitos nos nanocristais

Tabela 4: *Gap* dos cristais de ZnS puro com diferentes tempo de processamento em microondas

Amostra	<i>gap</i> (eV)
1 min (0%)	3,59
2 min (0%)	3,64
4 min (0%)	3,69
16 min (0%)	3,71

5.2 ZnS dopado com Eu obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas

Partindo das conclusões obtidas sobre a estrutura dos pós de ZnS puros, a amostra com maior nível de cristalinidade (16 min) foi escolhida para a dopagem com európio (III).

Na Figura 14 encontra-se as difrações de raios-X das amostras sintetizadas a 140°C e 16 min, no microondas com diferentes porcentagens de európio, ou seja: a) 0, b) 1, c) 2 e d) 4%. Os difratogramas só indicam a presença da fase ZnS cúbica, fato importante que mostra não haver fase secundária devido a influência do Eu na estrutura do ZnS. As mudanças observadas nos difratogramas com o aumento da porcentagem do dopante é o oposto das observadas na Figura 10 dos ZnS puros. Os picos se tornam mais largos, menos intensos e menos definidos. Com estes resultados fica claro que o európio causa modificações estruturais no ZnS. Tratando-se da tendência contrária à da organização da rede observada com o aumento do tempo de síntese, provavelmente o európio causa certa desorganização no sistema.

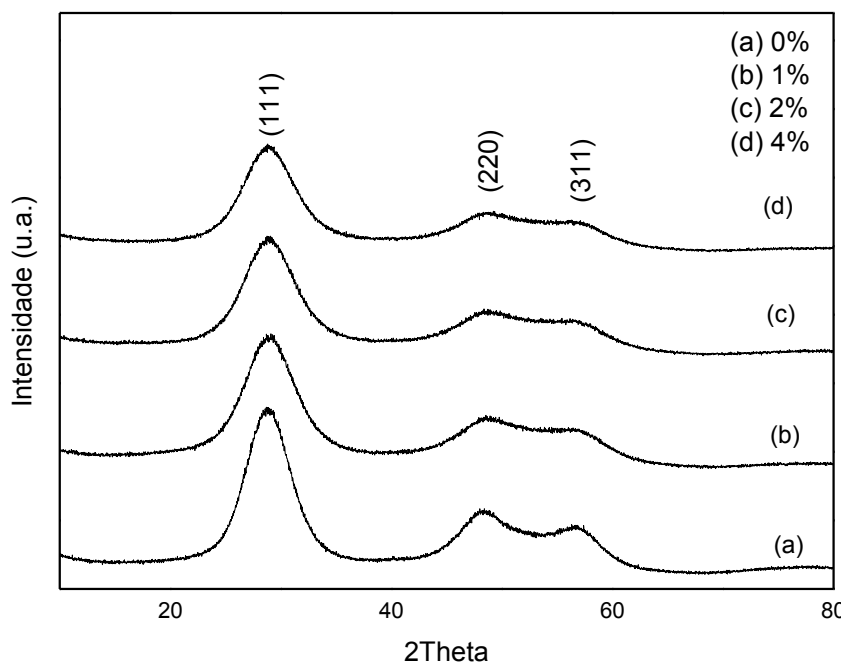


Figura 14: Resultados de difração de raios-X dos pós de ZnS dopados com (a) 0 %, (b) 1 % (c) 2 % e (d) 4% sintetizados em 16 min no microondas.

Os tamanhos médios dos domínios de coerência cristalográfica estimados pelo método de Debye-Scherrer se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica de ZnS dopados

Amostra	T. domínios de coerência cristalográfica (nm)
16 min (0%)	3,36
16 min (1%)	3,01
16 min (2%)	3,00
16 min (4%)	2,95

Inicialmente, com a adição de 1% de európio, há uma diminuição do tamanho, mas com o aumento da concentração a variação é muito pequena.

Novamente, nenhuma diferença conclusiva foi observada entre as imagens da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução entre as amostras dopadas e até mesmo comparando com as amostras puras. A Figura 15 ilustra a imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução do material

dopado com maior porcentagem de európio (4%). O tamanho das partículas da amostra continua sendo muito pequena para ser analisada por esse tipo de microscopia.

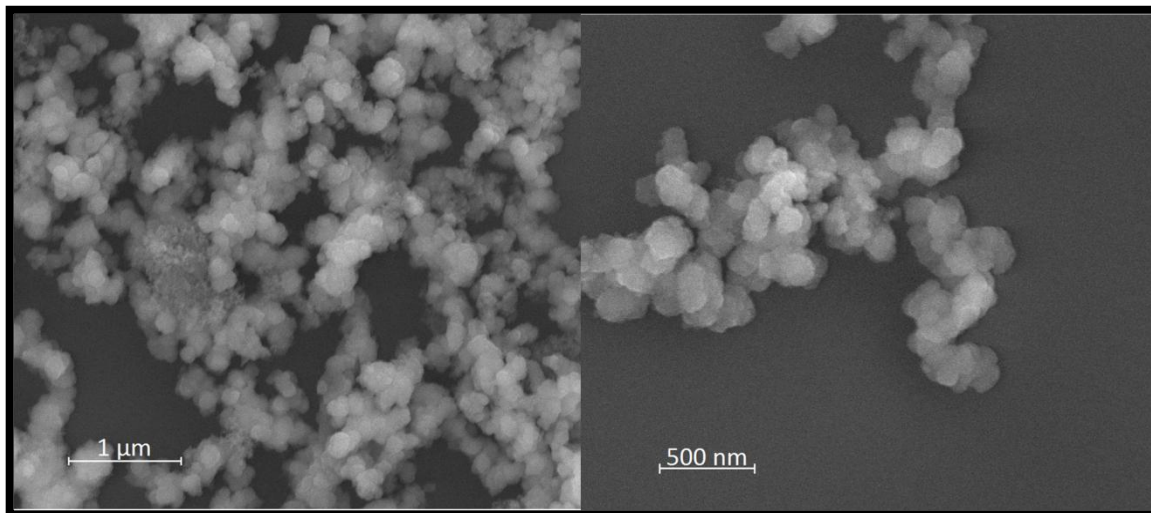


Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do ZnS 16 min dopado com 4% de európio

Da mesma forma que no material puro, para poder fazer uma comparação entre as partículas se fez necessário o uso do microscópio eletrônico de transmissão. As imagens de TEM da amostra dopada com 4% com európio podem ser vistas na Figura 16.

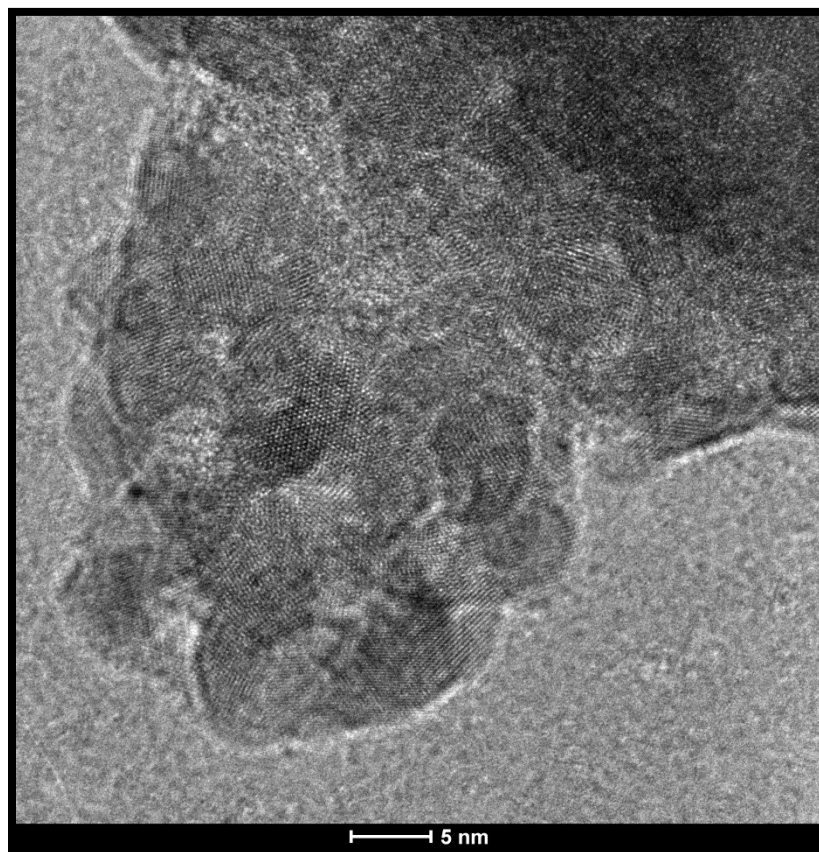


Figura 16: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do pó ZnS sintetizado com tempo de 16 min dopado com 4% de európio.

Não foi possível encontrar regiões com cristais maiores como vistos na amostra pura com 16 min (Figura 12 "b"). Da mesma forma que nas imagens do material puro, pode-se observar pequenos cristais aglomerados em várias direções. Mesmo o tempo da amostra sendo igual a 16 min, são encontradas algumas regiões amorfas (não tão frequentes como na amostra de 1 min). Os planos cristalográficos são menos definidos que a amostra de 16 min. Com estas imagens é evidente que a adição de európio causa desorganização na rede. Fato já esperado devido à grande diferença de densidade eletrônica entre os átomos de Zinco e Európio, além de suas cargas diferentes. As variações observadas nas difrações de raios-X, junto com a tendência de variação do tamanho médio dos domínios de coerência cristalográfica estimado são consistentes com essas observações.

Para estimar o *gap* experimental, a Figura 17 apresenta o espectro de UV-visível para o ZnS dopados com 1, 2 e 4% junto com a amostra pura sintetizada em 16 min no microondas.

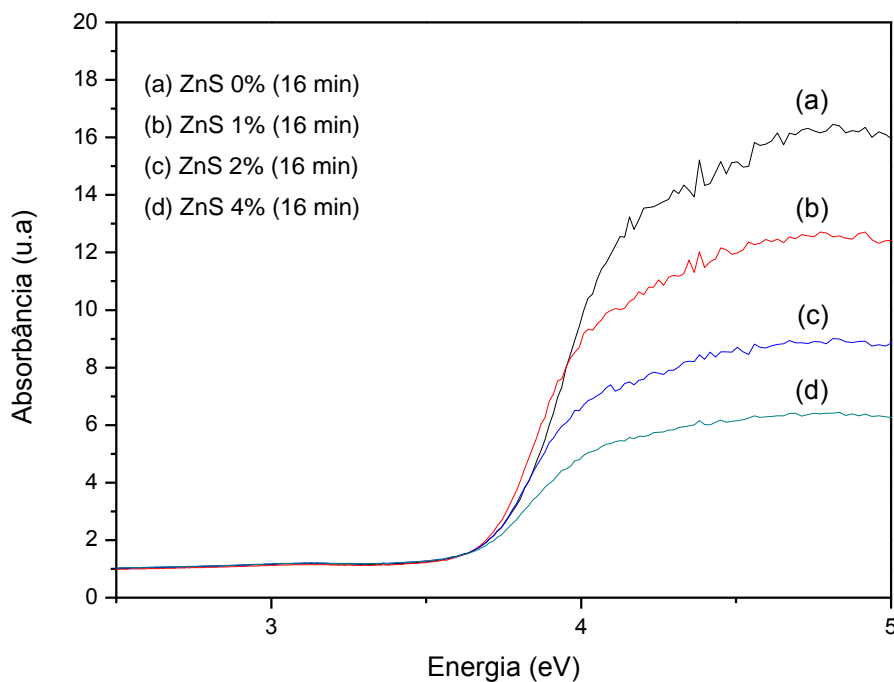


Figura 17: Espectroscopia de UV-vis dos pós de ZnS processados em 140 °C durante 16 min dopados com (a) 1%, (b) 2% e (c) 4%.

As energias de *gap* estimadas encontram-se na Tabela 6. Novamente mesmo que os valores não apresentam diferenças grandes mostram uma tendência a diminuir com o aumento da concentração de európio. Este fato confirma que o aumento da concentração de európio induz nos nanocristais de ZnS:Eu³⁺ uma desordem estrutural, devido ao crescimento da densidade de defeitos.

Tabela 6: *Gap* dos cristais de ZnS com diferentes concentrações do metal dopante processados durante 16 min no microondas

Amostra	<i>gap</i> (eV)
16 min (0%)	3,71
16 min (1%)	3,64
16 min (2%)	3,60
16 min (4%)	3,58

5.3 Influência das modificações estruturais do ZnS causadas pela diferença do tempo de síntese e adição do dopante na fotoluminescência

Materiais luminescentes são grande foco de pesquisas devido à grande quantidade de aplicações em dispositivos nos dias de hoje. Além disso, a luminescência pode ser utilizada para a avaliação da organização estrutural a média distância (entre os clusters) dos materiais fotoluminescentes.

Figura 18 ilustra os espectros de fotoluminescência (FL) do I) ZnS puros (diferentes tempos de síntese) e II) dopados (diferentes concentrações de európio no tempo fixo de 16 min) medidas à temperatura ambiente e excitados com 350,7 nm.

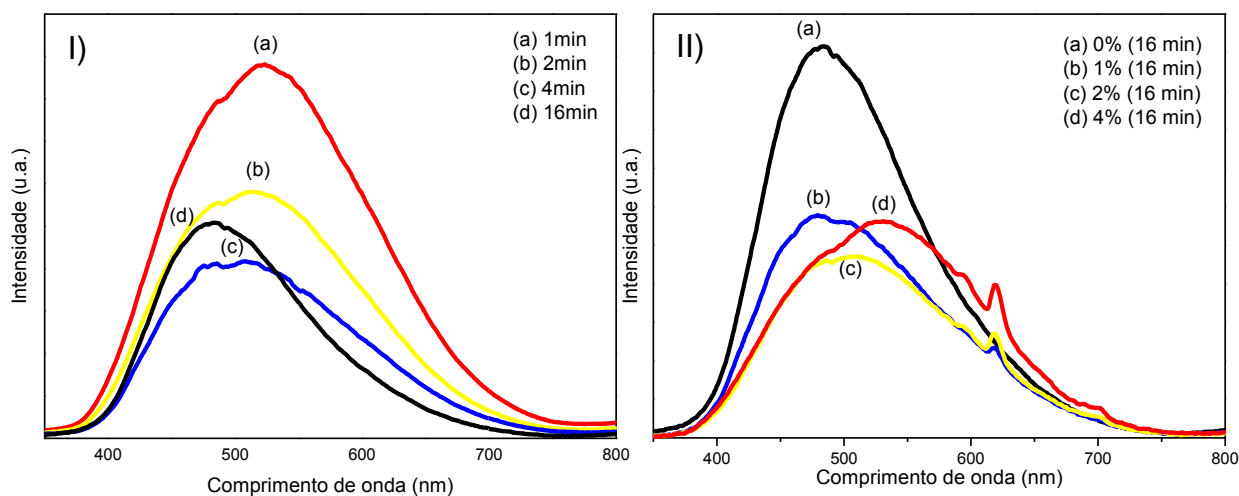


Figura 18: Espectros de FL das amostras de ZnS I) com diferentes tempos de síntese, e II) diferentes concentrações do metal dopante (16 min) obtidos em temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 350,7$ nm)

Na Figura 18 (I) encontra-se os espectros de FL das amostras de ZnS puro tratados com 1, 2, 4 e 16 min de síntese. As amostras processadas em 1, 2, e 4 min apresentam máxima componente de emissão em torno do verde com o perfil da banda de emissão com máximo centrado em 522, 512 e 503 nm,

respectivamente. A amostra de 16 min apresenta máxima componente de emissão em torno do azul com o máximo centrado em 484 nm. Com o aumento do tempo de síntese o máximo do perfil da banda de emissão tende a se deslocar para a região do azul (*blue shift*).

Figura 18 (II) ilustra o espectro de FL das amostras de ZnS dopadas com 1, 2 e 4 % de európio (16 min no microondas) e a amostra de ZnS pura como padrão de comparação. Nas amostras dopadas é possível observar bandas pequenas do Eu^{3+} em 596, 619 e 700 nm referentes às transições $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$, mas as análises sobre estas transições serão mostradas mais adiante. As amostras com 0%, 1%, 2% e 4% de európio apresentam máxima emissão centrada em 484, 498, 510 e 534 nm. Com o aumento do európio observa-se um deslocamento da emissão para a região do vermelho (*red shift*).

O *blue shift* e o *red shift* induz à conclusão de que existem nas amostras puras e dopadas variações nas densidades de defeitos.

Para que as conclusões referentes à FL não sejam apenas visuais e para um melhor entendimento da contribuição dos possíveis defeitos no espectro de FL do ZnS puro e ZnS:Eu para a região do visível, um método de deconvolução foi empregado.⁷⁰ As bandas de FL de todas as amostras foram deconvoluídas em três *pseudo-voids* centradas em 464, 531 e 599 nm (regiões azul, amarela e laranja) como mostrado na Figura 19.

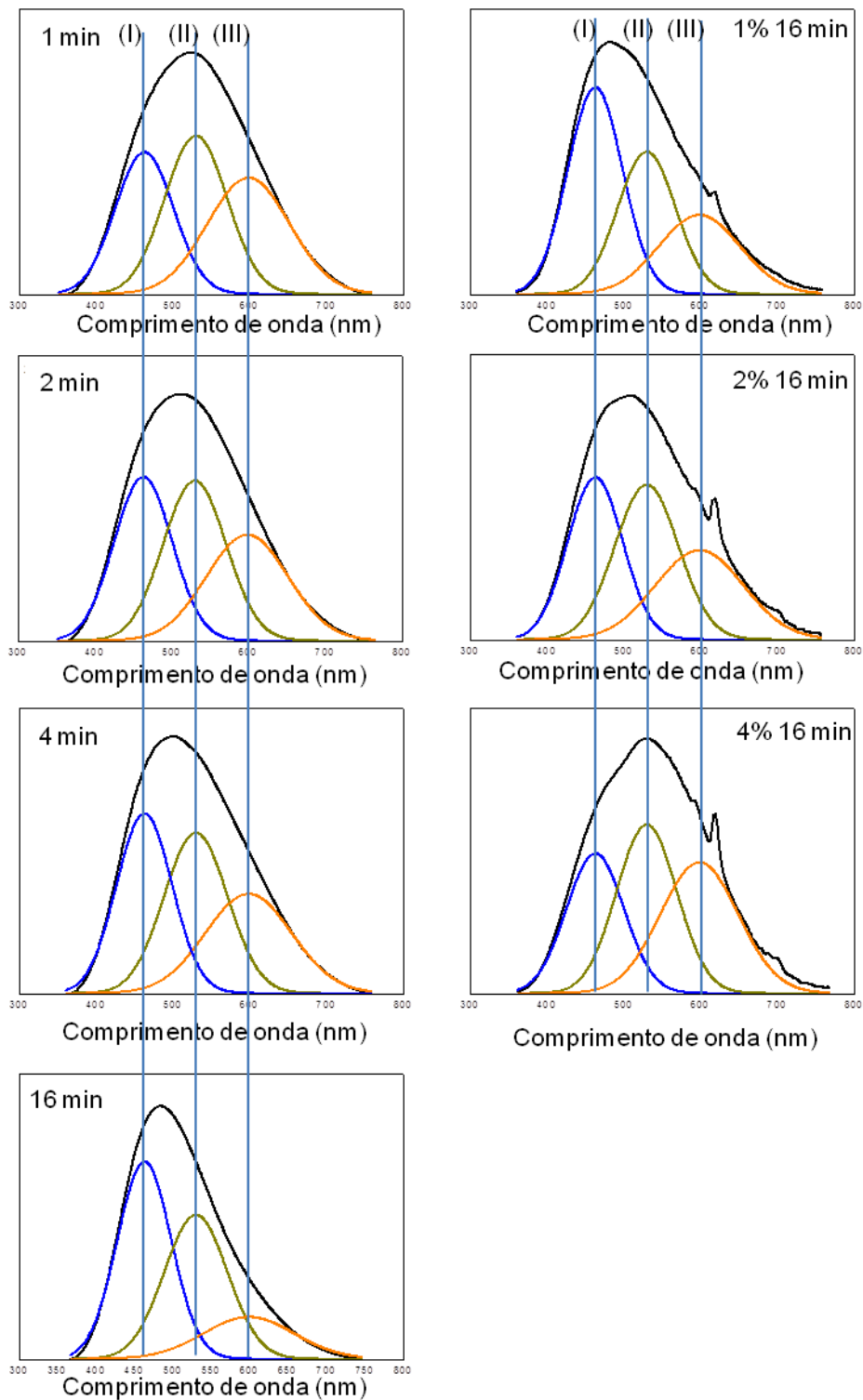


Figura 19: Deconvolução dos espectros de FL dos pós de ZnS em diferentes tempos, 1 min, 2 min, 4 min, 16 min e diferentes concentrações do metal dopante, 1% (16 min), 2% (16 min) e 4% (16 min) em três curvas, (I) 464 nm, (II) 531 nm e (III) 599 nm.

Os valores de contribuição de cada curva gerados na deconvolução estão contidos na Tabela 7.

Tabela 7: Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução das bandas de FL.

Amostra	464 nm (%)	531 nm(%)	599 nm(%)
1 min	29,87	35,64	34,49
2 min	33,67	35,63m	30,71
4 min	34,68	35,38	29,94
16 min	45,14	38,57	16,29
0% (16min)	45,14	38,57	16,29
1% (16min)	42,28	33,00	24,72
2% (16min)	33,49	36,90	29,61
4% (16min)	28,35	35,73	35,91

Para uma melhor avaliação das diferenças entre as áreas de contribuição de cada amostra, a Figura 20 ilustra a variação das porcentagens de contribuição de cada curva variando-se a) o tempo de processamento por microondas (1, 2, 4 e 16 min) e b) a porcentagem do dopante no sistema (0, 1, 2 e 4%).

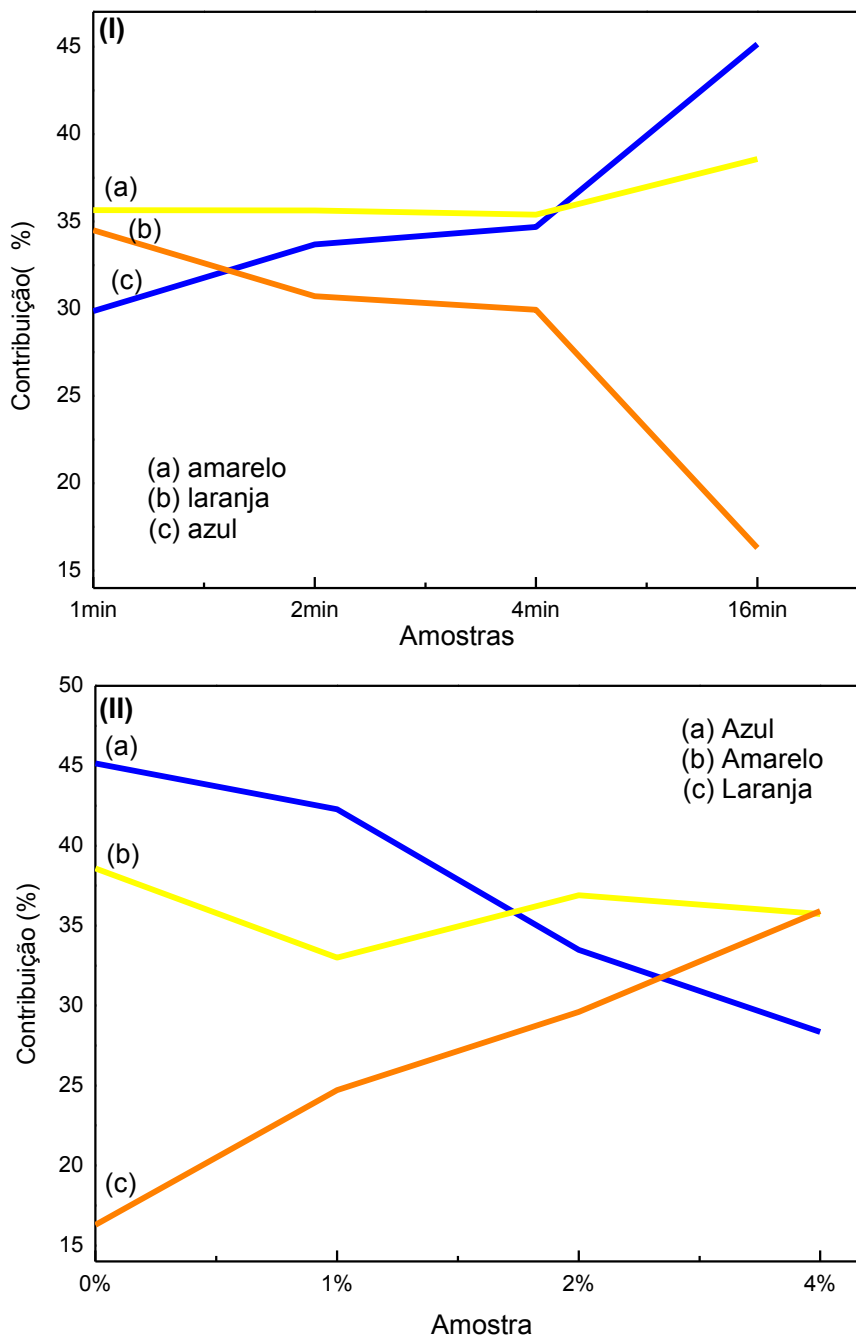


Figura 20: Porcentagem de contribuição de cada curva deconvoluída . I) ZnS puro com diferentes tempos de síntese e II) ZnS dopado com diferentes concentrações de Európio

Por intermédio da Figura 20 fica evidente que o aumento do tempo de processamento, por microondas do ZnS puro, causou um aumento da contribuição da curva centrada em 464 nm (região do azul). Por outro lado, existe uma diminuição da contribuição da curva centrada em 599 nm (região do laranja), com a curva centrada em 531 nm pouco variando. Já em relação à amostra pura de 16 min e as amostras com o mesmo tempo dopadas, há um aumento da

contribuição da curva centrada em 599 nm (região do laranja) e uma diminuição da curva centrada em 464 nm (região do azul) de acordo com o aumento do metal dopante.

Para explicar as variações observadas no perfil fotoluminescente dos pós, foi utilizado o modelo de banda larga.⁷¹ A Figura 21 ilustra um esquema referente à excitação e emissão deste modelo.

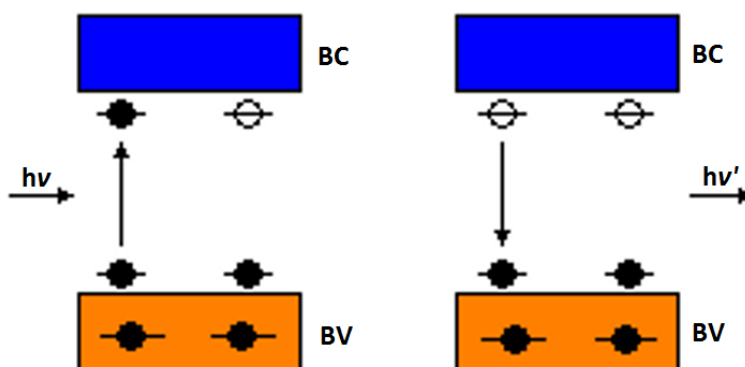


Figura 21: Modelo de banda larga: excitação do elétron e emissão

Segundo este modelo, a banda larga de emissão fotoluminescente observada nos espectros das amostras é característica do comportamento de um processo multifônico, ou seja, os sistemas apresentam um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na região do *gap* dos materiais que surgem devido aos defeitos ou distorções presentes na estrutura, como observados na Figura 21. O motivo pelos quais estes estados intermediários são formados no *gap* está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente da rede cristalina, que é distorcida localmente dependendo da concentração dos defeitos presentes. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra da simetria, torções sobre as ligações que constituem os *clusters*, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local.⁷¹⁻⁷⁴

Diferentes tipos de defeitos no sistema podem gerar diferentes tipos de estados de transições eletrônicas na região do *gap*. Neste modelo, defeitos que geram níveis próximos às bandas de condução ou valência são denominados

defeitos rasos. Caso contrário, se os defeitos causam o aparecimento de estados de transições mais distantes das bandas de valência e condução, são denominados defeitos profundos. A Figura 22 ilustra os tipos de estados de transições gerados por diferentes tipos de defeitos (profundos e rasos).

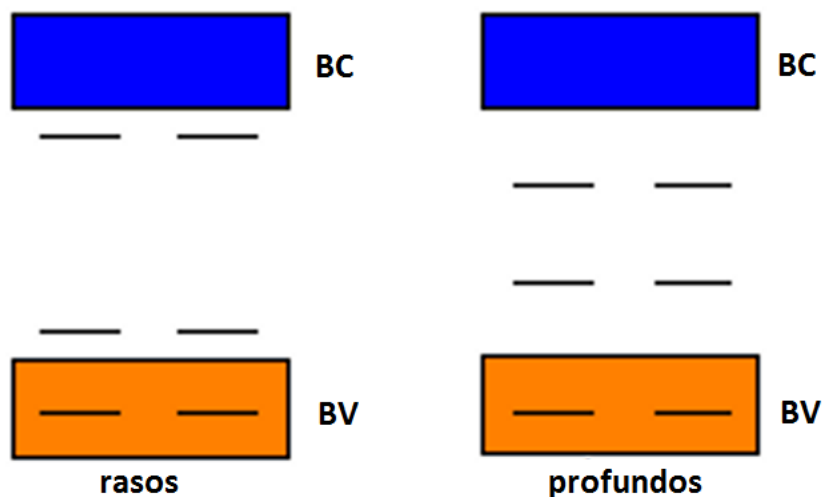


Figura 22: Modelo de banda larga: defeitos rasos e profundos

Desta forma, as curvas deconvoluídas das bandas de FL (Figura 19) podem ser associadas a diferentes tipo de transição eletrônica que estão associadas com o arranjo estrutural do sistema. Portanto, diferentes tipos de defeitos (ou a diminuição destes) geram modificações no perfil da FL. Pode-se afirmar que quanto maior a intensidade de certo comprimento de onda emitido, maior a probabilidade da transição eletrônica relacionado aquele comprimento de onda acontecer.

O aumento da emissão azul no sistema devido ao aumento do tempo de síntese (Figura 20 (I)) pode ser associada com os defeitos rasos. Este aumento de tempo no sistema gerou melhores condições para uma estrutura mais organizada diminuindo a quantidade de defeitos profundos (diminuição da emissão do laranja), portanto, diminuindo os estados de transições mais intermediário entre bandas permite maior probabilidade de transições mais energéticas que resultam em comprimentos de ondas menores. Por outro lado, a adição do Európio no sistema causou certa desordem estrutural (Figuras 14, 16 e 17). A modificação do perfil da FL com o aumento da concentração de európio

(Figura 20 (II)) foi justamente contrária ao comportamento observado entre as amostras de ZnS puras com o aumento do tempo de síntese. Neste caso, o aumento da desordem estrutural foi responsável por surgimentos de estados de transições mais profundos na região do *gap* responsáveis pelo aumento da contribuição da emissão no laranja. O aumento de estados de transições mais profundos implica em transições menos energética que resultam em emissão com comprimentos de ondas maiores, como é o caso desta dopagem em que em 0% há uma contribuição maior da emissão na região do azul (464 nm), mas com o aumento da concentração, a desorganização do sistema gerou estados de transições mais distantes das bandas de valência e condução. Com o aumento dessas espécies de defeitos, maior a densidade destes estados intermediários. Portanto é mais provável que as transições ocorram em níveis menos energéticos resultando em uma banda no espectro de emissão com maior contribuição nas regiões com maiores comprimentos de onda, neste caso a região do laranja.

Esta análise é confirmada nos valores estimados do *gap* (Tabela 4 e 6), em que houve um aumento para ZnS puro (mais organizado) e diminuição para ZnS:Eu (menos organizado). Nos espectros de FL, a diferença dos máximos de intensidade entre as amostras ZnS 1 min e ZnS 16 min é de 38 nm (Figura 18 (I)) e entre as amostras ZnS 16 min e ZnS 4% (16 min) é de 50 nm (Figura 18 (II)), 0,19 eV e 0,24 eV respectivamente.

5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (lâmpada de Xenônio)

Um método para avaliar a desordem estrutural de sistemas dopados com Európio é analisando a própria luminescência (intrínseca) do Európio. Segunda a literatura, este tem sido muito utilizado como sonda estrutural.⁷⁵⁻⁷⁷ Isto é possível pelo fato de algumas bandas de FL serem altamente influenciadas pelo ambiente em que o Európio se encontra. Este tipo de análise é facilitada utilizado-se um espectrofluorímetro com lâmpada de xenônio para que os comprimentos de ondas de excitação possam ser alterados com maior facilidade. Primeiramente, é necessário utilizar um comprimento de onda de excitação em que a emissão seja principalmente referente a luminescência do európio. Para verificar o comprimento

de onda de excitação que seria utilizado, primeiro foi analisado o espectro de excitação dos pós. A Figura 23 ilustra o espectro de excitação ($\lambda_{em} = 650$ nm) dos pós com a) 0%, b) 1%, c) 2% e d) 4%

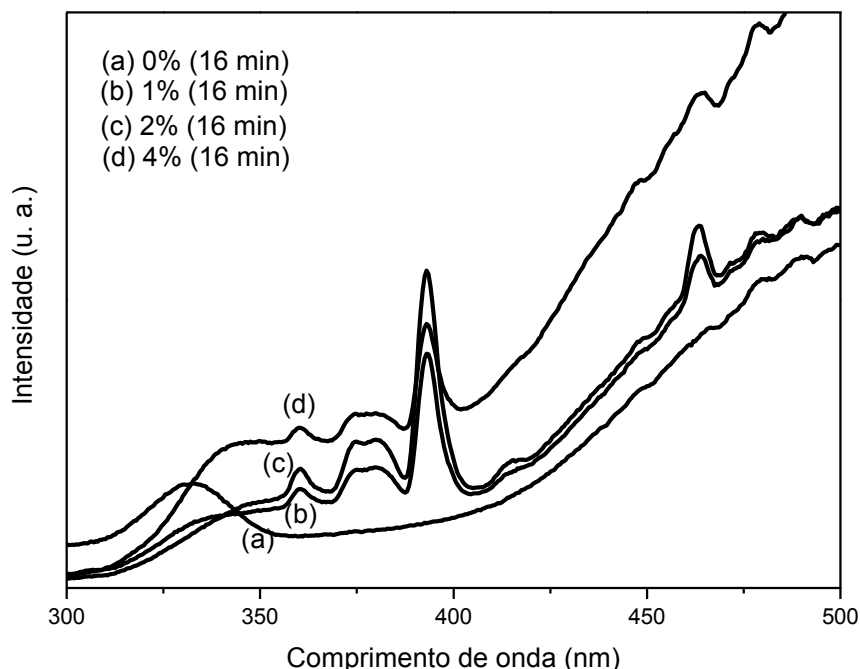


Figura 23: Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 615$ nm) dos pós de ZnS com (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% e (d) 4%, obtidos à temperatura ambiente.

Por intermédio da Figura 23 foi escolhido um comprimento de onda de excitação igual a 393 nm (referente à transição ${}^7F_0 - {}^5L_6$ do Eu^{3+}) que é onde se encontra a banda de maior intensidade e também um ponto onde a luminescência referente a matriz se mostrou baixa.

O espectro de emissão, obtido a temperatura ambiente, usando um comprimento de onda para excitação de 393 nm dos pós de ZnS puro e dopado sintetizados no microondas podem ser vistos na Figura 24.

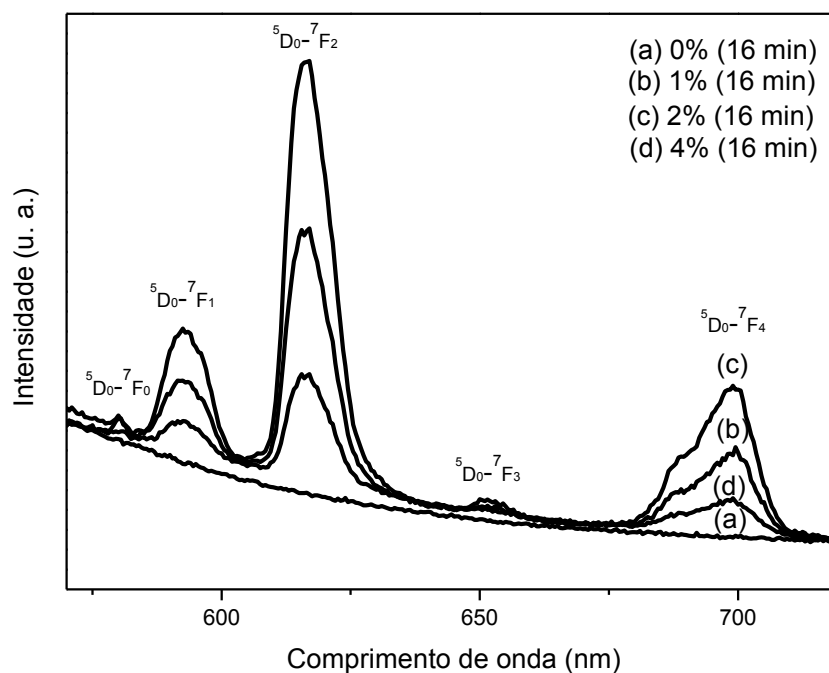


Figura 24: Espectro de emissão (393 nm) dos pós de ZnS com (a) 0%, (b) 1% e (c) 2% e (d) 4% de európio.

Em todos os espectros das amostras dopadas observa-se bandas de emissão características do íon Eu^{3+} , de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8: Transições do Eu^{3+} nas amostras de ZnS:Eu.

Transições	Comprimento de onda (nm)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	592
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	616
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	653
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	696

A banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade não é consideravelmente alterada por perturbações do campo cristalino. Por esse motivo, esta transição pode ser considerada como referência de todas as transições que estão ocorrendo no sistema ⁷⁸.

Além disso, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico e, conseqüentemente, sofre bastante influência do campo cristalino, sendo chamada de transição hipersensível. Desta forma, a razão entre as áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nos dá importantes informações a respeito de mudanças ao redor do Európio, então esta relação, pode ser usada como uma ferramenta de determinação do grau de distorção da simetria do sítio "Eu" na rede.⁷⁹⁻⁸⁰

As razões das áreas $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ dos espectros de emissão para as amostras de ZnS:Eu com 1, 2 e 4% sintetizadas em forno microondas por 16 min a 140°C são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9: Razão entre as áreas das transições $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ do Eu^{3+} nas amostras de ZnS:Eu.

Amostras	Razão
ZnS:Eu 1%	3,33
ZnS:Eu 2%	3,64
ZnS:Eu 4%	4,75

Analisando os resultados da Tabela 9 observa-se que o aumento da razão com o aumento da concentração indicam que o Eu^{3+} ocupa uma posição de menor simetria na rede. Isto acontece por causa de uma maior desorganização estrutural ao seu redor que está de acordo com o que foi observado nas técnicas de caracterizações anteriores. Enfim, pode-se deduzir que a substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Eu^{3+} no ZnS, induzem a mudanças estruturais que levam a diferentes ambientes químicos ao redor dos íons da terra rara, favorecendo o estudo da ordem-desordem no material.

6 Conclusões

O método Solvotérmico assistido por microondas permitiu obter nanopartículas de ZnS e ZnS:Eu em baixa temperatura e tempo de modo eficiente.

Analisando o método de processamento por microondas, maiores tempos geraram melhores condições para uma estrutura mais organizada. Este fato foi comprovado nos resultados da difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção na região do UV-vis, imagens de microscopia eletrônica de transmissão e fotoluminescência.

A dopagem da estrutura com Eu^{3+} não possibilitou o mesmo nível de organização da amostra de ZnS puro com o mesmo tempo de processamento por microondas. A tendência observada nos resultados com o aumento da concentração do dopante nas amostras sintetizadas em 16 min foi de uma maior desorganização.

Desta forma, foi mostrado que diferentes níveis de organização estrutural modificam as propriedades ópticas. Mais especificamente, a organização da estrutura devido ao aumento do tempo de síntese de ZnS puro foi responsável pela diminuição dos estados intermediários entre as bandas de valência e condução gerando assim uma FL com maior contribuição na região do azul. Já a adição de Eu^{3+} resultou em uma amostra mais desorganizada, gerando estados intermediários na região do *gap* responsáveis por transições menos energéticas, por isso uma FL com maior contribuição na região do laranja.

A desorganização da estrutura devido à maior concentração de Eu^{3+} foi confirmada analisando as bandas de emissão fotoluminescentes referentes às transições do Eu^{3+} que mostraram que este íon está localizado em posições de menor simetria.

7 Referências

1. National Nanotechnology Initiative, "Nanotechnology: Big Things from a Tiny World", 2008.
2. The Royal Society and The Royal Academy of Engineering, "Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties". London, 2004.
3. <http://www.nanoscience.com/education/overview.html>
4. Committee for the Review of the National Nanotechnology Initiative, "Small Wonders, Endless Frontiers:A Review of the National Nanotechnology Initiative. The National Academies, 2002.
5. da Silva, C. G., "O que é nanotecnologia?" <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.htm>
6. <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/nanotecnologia/>
7. Cao, G., *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Imperial College, 2004.
8. Raab, C.; Simkó, M.; Fiedeler, U.; Nentwich, M.; Gzásó, A., Production of nanoparticles and nanomaterials. Vienna, In NanoTrust Dossiers, 2011.
9. Sunagawa, I., Growth Histories of Mineral Crystals as Seen from Their Morphological Features. *Physical Review. Letters*, v. 86, n. 26, p. 5277, 1999.
10. <http://scienceandscientist.org/biology/>
11. Callister, W.D. "Materials science and engineering : an introduction". New York, John Wiley & Sons, 2007.
12. Singh, J., "Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures". New York, Cambridge University, 2003.
13. Yang, H.; Yu, L.; Shen, L.; Wang, L., "Preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped zinc sulfide nanocrystals". *Materials Letters*, v. 58, n. 7-8, p. 1172-1175, 2004.
14. Peng, W. Q.; Cong, G. W.; Qu, S. C.; Wang, Z. G., "Synthesis and photoluminescence of ZnS : Cu nanoparticles". *Optical. Materials*, v. 29, n. 2-3, p. 313-317, 2006.
15. Yamamoto, T.; Kishimoto, S.; Iida, S., "Control of valence states for ZnS by triple-codoping method". *Physica B-Condensed Matter*, v. 308-310, p. 916-919, 2001.

16. de Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; Ferrer, M. M.; La Porta, F.; Sambrano, J. R.; Longo, V. M.; Leite, E. R.; Longo, E., "Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent". *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 12, p. 123507, 2011.
17. Moreira, M. L.; Andrés, J.; Longo, V. M.; Li, M. S.; Varela, J. A.; Longo, E., "Photoluminescent behavior of SrZrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films". *Chemical Physics Letters*, v. 473, n. 4-6, p. 293-298, 2009.
18. Cavalcante, L. S.; Gurgel, M. F. C.; Simões, A. Z.; Longo, E.; Varela, J. A.; Joya, M. R.; Pizani, P. S., "Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ thin films". *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 011901-11911, 2007.
19. Bergh, A.; Craford, G.; Duggal, A.; Haitz, R., "The Promise and Challenge of Solid-State Lighting". *Physics Today*, v. 54, n. 12, p. 42-47, 2001.
20. Kwok, H. L., "Electronic materials". Boston, PWS Publishing Company, 1997.
21. Rosa, I. L. V., "Estudo da transferência de energia entre Ce³⁺ e Tb³⁺ em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos [Eu(phen)₂]³⁺, [Eu(bpy)₂]³⁺ suportados nas zeólitas NH₄Y". Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
22. Pinheiro, C. D., "Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes". Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
23. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/dope.html#c3>
24. Yang, P.; Lü, M.; Xü, D.; Yuan, D.; Zhou, G., "Synthesis and photoluminescence characteristics of doped ZnS nanoparticles". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 73, n. 4, p. 455-458, 2001.
25. Jayanthi, K.; Chawla, S.; Chander, H.; Haranath, D., "Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect". *Crystal Research and Technology*, v. 42, n. 10, p. 976-982, 2007.
26. Chen, R.; Lockwood, D. J., "Developments in luminescence and display materials over the last 100 years as reflected in electrochemical society publications". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 149, n. 9, p. S69-S78, 2002.

27. Biswas, S.; Kar, S., "Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach". *Nanotechnology*, v. 19, n. 4, p. 045710, 2008.
28. <http://www.chemtube3d.com/solidstate>.
29. Tonouchi, M.; Sun, Y.; Miyasato, T.; Sakama, H.; Ohmura, M., "Room-temperature synthesis of ZnS-Mn films by H-2 plasma chemical sputtering". *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, v. 29, n. 12, p. L2453-L2456, 1990.
30. Dean, P.; Pitt, A.; Skolnick, M.; Wright, P.; and Cockayne, B., "Optical properties of undoped organometallic grown ZnSe and ZnS". *Journal of Crystal Growth*, v. 59, n. 1-2, p. 301-306, 1982.
31. Elidrissi, B.; Addou, M.; Regragui, M.; Bougrine, A.; Kachouane, A.; Bernede, J. C., "Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis". *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, n. 1-3, p. 175-179, 2001.
32. Konishi, M.; Isobe, T.; Senna, M., "Enhancement of photoluminescence of ZnS:Mn nanocrystals by hybridizing with polymerized acrylic acid". *Journal of Luminescence*, v. 93, n. 1, p. 1-8, 2001.
33. Lu, H. Y.; Chu, S. Y.; Tan, S. S., "The characteristics of low-temperature-synthesized ZnS and ZnO nanoparticles". *Journal of Crystal Growth*, v. 269, n. 2-4, p. 385-391, 2004.
34. Ma, C.; Moore, D.; Li, J.; Wang, Z. L., "Nanobelts, nanocombs, and nanowindmills of wurtzite ZnS". *Advanced Materials*, v. 15, n. 3, p. 228, 2003.
35. Yu, S. H.; Yang, J.; Qian, Y. T.; Yoshimura, M., "Optical properties of ZnS nanosheets, ZnO dendrites, and their lamellar precursor ZnS center dot (NH₂CH₂CH₂NH₂)(0.5)". *Chemical Physics Letters*, v. 361, n. 5-6, p. 362-366, 2002.
36. Fang, X.; Zhai, T.; Gautam, U. K.; Li, L.; Wu, L.; Bando, Y.; Golberg, D., "ZnS nanostructures: From synthesis to applications". *Progress in Materials Science*, v. 56, n. 2, p. 175-287, 2011.
37. Motlan; Zhu, G.; Drozdowicz-Tomsia, K.; McBean, K.; Phillips, M. R.; Goldys, E. M., "Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis". *Optical Materials*, v. 29, n. 12, p. 1579-1583, 2006.

38. Narayanan, J.; Ramji, R.; Sahu, H.; Gautam, P., "Synthesis, stabilisation and characterisation of rhamnolipid-capped ZnS nanoparticles in aqueous medium". *Nanobiotechnology*, v. 4, n. 2, p. 29-34, 2010.
39. Sharma, M.; Kumar, S.; Pandey, O., "Study of energy transfer from capping agents to intrinsic vacancies/defects in passivated ZnS nanoparticles". *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 7, p. 2655-2666, 2010.
40. Zhu, Y.-C.; Bando, Y.; Xue, D.-F., "Spontaneous growth and luminescence of zinc sulfide nanobelts". *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 11, p. 1769-1771, 2003.
41. Fang, X. S.; Ye, C. H.; Zhang, L. D.; Wang, Y. H.; Wu, Y. C., "Temperature-Controlled Catalytic Growth of ZnS Nanostructures by the Evaporation of ZnS Nanopowders". *Advanced Functional Materials*, v. 15, n. 1, p. 63-68, 2005.
42. Geng, B. Y.; Liu, X. W.; Du, Q. B.; Wei, X. W.; Zhang, L. D., "Structure and optical properties of periodically twinned ZnS nanowires". *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 16, p. 163104, 2006.
43. Peng, W. Q.; Qu, S. C.; Cong, G. W.; Wang, Z. G., "Concentration effect of Mn^{2+} on the photoluminescence of ZnS : Mn nanocrystals". *Journal of Crystal Growth*, v. 279, n. 3-4, p. 454-460, 2005.
44. Bandrão, A., "Química e tecnologia das terras-raras". Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
45. Lee, S. Y.; Shin, Y. H.; Kim, Y.; Kim, S.; Ju, S., "Thermal quenching behavior of emission bands in Eu-doped ZnS nanowires". *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 7, p. 1336-1339, 2011.
46. Selvin, P. R.; Rana, T. M.; Hearst, J. E., "Luminescence resonance energy-transfer". *Journal of the American Chemical Society*, v. 116, n. 13, p. 6029-6030, 1994.
47. Zych, E.; Meijerink, A.; Donega, C. D., "Quantum efficiency of europium emission from nanocrystalline powders of Lu_2O_3 : Eu". *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 15, n. 29, p. 5145-5155, 2003.
48. Campos, A. B., "Síntese do titanato de bário puro e dopado com manganês e nióbio e caracterização da fotoluminescência à temperatura ambiente". Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

49. Volanti, D. P. Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
50. Cicillini, S. A. Síntese de Óxidos, Oxossais e Polímeros de Terras Raras Através do Método Pechini. Propriedades Fotofísicas. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2000.
51. Choppin, G. R.; Peterman, D. R., "Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry". *Coordination Chemistry Reviews*, v. 174, n. 1, p. 283-299, 1998.
52. Lourenço, A. V. S., "Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de organofosfonatos de terras raras". Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
53. Canham, L., "Gaining light from silicon". *Nature*, v. 408, n. 6811, p. 411-412, 2000.
54. Blasse, G. B., A., "Characteristic luminescence". *Philips Technical Review*, v. 31, n. 10, p. 304-334, 1970.
55. Judd, B. R., "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions". *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
56. Ofelt, G. S., "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*", v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
57. Mazzo, T. M., "Propriedadee fotoluminescente dos materiais CaTiO_3 e $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ". Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
58. Rosa, I. L., "Európio como sonda estrutural das cavidades das zeólitas Y". Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1991.
59. Komarneni, S.; Roy, R.; Li, Q. H., "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders". *Materials Research Bulletin*, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992.
60. Herrero, M. A.; Kremsner, J. M.; Kappe, C. O., "Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry". *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 1, p. 36-47, 2007.
61. Kappe, C. O., "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis". *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6250-6284, 2004.

62. Dallinger, D. K., C. O., "Microwave-assisted synthesis in water as solvent". *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2563-2591, 2007.
63. Huang, W.; Richert, R., "The Physics of Heating by Time-Dependent Fields: Microwaves and Water Revisited". *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 32, p. 9909-9913, 2008.
64. Moreira, M. L., Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
65. Dubrovin, I.; Budennaya, L.; Mizetskaya, I.; Sharkina, E., (Reference No. 65-0309 in PCPDFWIN (Version 2.02). JCPDS-International Centre for Diffraction Data). *Inorganica Materials*, v. 19, p. 1603, 1983.
66. Han, S.-D.; Singh, K. C.; Lee, H.-S.; Cho, T.-Y.; Hulme, J. P.; Han, C.-H.; Chun, I.-S.; Gwak, J., "Synthesis and photoluminescence properties of Mn²⁺ doped ZnS nano-crystals with surface passivation". *Materials Chemistry and Physics*, v. 112, n. 3, p. 1083-1087, 2008.
67. Yang, L.; Xie, R.; Liu, L.; Xiao, D.; Zhu, J., "Synthesis and Characterization of ZnSe Nanocrystals by W/O Reverse Microemulsion Method: The Effect of Cosurfactant". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 40, p. 19507-19512, 2011.
68. Klug, H.; Alexander, L., "X-Ray Diffraction Procedures". New York, John Wiley and Sons, 1962.
69. Wood, D. L.; Tauc, J., Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
70. Yang, Y.; Wang, X.; Sun, C.; Li, L., "Photoluminescence of ZnO nanorod-TiO₂ nanotube hybrid arrays produced by electrodeposition". *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 9, p. 094304-5, 2009.
71. Longo, V. M.; Cavalcante, L. S.; de Figueiredo, A. T.; Santos, L. P. S.; Longo, E.; Varela, J. A.; Sambrano, J. R.; Paskocimas, C. A.; De Vicente, F. S.; Hernandez, A. C., "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders". *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 9, 2007.
72. de Lazaro, S.; Milanez, J.; de Figueiredo, A. T.; Longo, V. M.; Mastelaro, V. R.; De Vicente, F. S.; Hernandez, A. C.; Varela, J. A.; Longo, E., "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier". *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 11, p. 111904-3, 2007.

73. Longo, V. M., "Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO₃ e SrZrO₃ com ordem e desordem estrutural". Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
74. Leite, E. R.; Paris, E. C.; Pontes, F. M.; Paskocimas, C. A.; Longo, E.; Sensato, F.; Pinheiro, C. D.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Campos, C. E. M.; Lanciotti, F., Jr., "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *Journal of Materials Science*, v. 38, n. 6, p. 1175-1178, 2003.
75. Jia, G.; Wang, C.; Xu, S., "Local Site Symmetry Determination of Scheelite-Type Structures by Eu³⁺ Spectroscopy". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 41, p. 17905-17913, 2010.
76. Singh, L. R.; Ningthoujam, R. S., "Critical view on energy transfer, site symmetry, improvement in luminescence of Eu³⁺, Dy³⁺ doped YVO₄ by core-shell formation". *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 10, p. 104304, 2010.
77. Lin, H. Y.; Fang, Y. C.; Huang, X. R.; Chu, S.-Y., "Luminescence and Site Symmetry Studies of New Red Phosphors (Ca, Ba)₃(VO₄)₂:Eu³⁺ Under Blue Excitation". *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, n. 1, p. 138-141, 2010.
78. Constantino, V. R. L.; Bizeto, M. A.; Brito, H. F., "Photoluminescence study of layered niobates intercalated with Eu³⁺ ions". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 278, n. 1-2, p. 142-148, 1998.
79. Rosa, I. L. V.; Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R.; VARELA, J. A., "Synthesis and photoluminescence study of La_{1.8}Eu_{0.2}O₃ coating on nanometric alpha-Al₂O₃". *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 10, p. 1791-1797, 2006.
80. de Oliveira, L. H., "Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de SiO₂-GeO₂ VAD Encapsulada com Eu₂O₃". Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.