

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In_2O_3
puro e dopado com íons La^{3+} e Er^{3+}**

SAMANTHA CUSTÓDIO SILVA LEMOS

Dissertação de Mestrado

UBERLÂNDIA

Dezembro

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In_2O_3
puro e dopado com íons La^{3+} e Er^{3+}**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia,
como requisito à obtenção do título de
Mestre em Química.

Aluna: Samantha Custódio Silva Lemos

Orientadora: Prof^a Dra. Renata Cristina Lima

Área de concentração: Ciência dos Materiais - Química do Estado Sólido

Dezembro

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

L557p Lemos, Samantha Custódio Silva, 1990-
2016 Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de
nanoestruturas de In₂O₃ puro e dopado com íons
La³⁺ e Er³⁺ / Samantha Custódio Silva Lemos. - 2016.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Terras-raras - Teses. 3. Nanopartículas -
Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. I. Lima, Renata Cristina de.
II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 225/PPQUI.

DATA: 02/12/2015

DISCENTE: Samantha Custódio Silva Lemos

MATRÍCULA: 11322QMI009

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação e estudo das propriedades fotoluminescentes de nanoestruturas de In_2O_3 puro e dopado com íons La^{3+} e Er^{3+} .

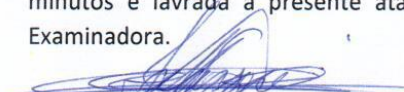
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

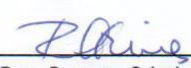
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: "Preparação de nanomateriais com elevada atividade fotocatalítica.

Às oito horas e trinta minutos do dia dois de dezembro do ano dois mil e quinze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Jefferson Luis Ferrari, da Universidade Federal de São João Del Rei, Edson Nossol e Renata Cristina de Lima, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será o mesmo

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 45 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Dr. Jefferson Luis Ferrari
UFSJ


Prof. Dr. Edson Nossol
IQUFU


Orientador(a): Profª Dra. Renata Cristina de Lima – IQUFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por ter me dado forças e iluminado meu caminho para que pudesse concluir mais essa etapa da minha vida.

A toda a minha família de um modo muito especial, aos meus pais, Emi e Vander, à minha tia, Fátima, e ao meu noivo, Pedro Henrique. Desejo agradecer toda a ajuda, o carinho, a compreensão e apoio constantes.

À minha orientadora, Prof^a. Dra. Renata Cristina de Lima, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos ensinamentos e pela paciência.

Agradeço a todos os companheiros de laboratório pela convivência e saberes compartilhados, em especial à Fernanda Romeiro e Juliane Zacour, que contribuíram significativamente para o presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas por possibilitar a utilização da estrutura do LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) do Instituto de Física – UFU.

Ao Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio do IQUFU e seu grupo de pesquisa pela realização das medidas fotocalíticas.

Ao Prof. Dr. Elson Longo do LIEC/UNESP e demais colaboradores por terem concedido acesso ao laboratório para a realização das medidas de caracterização.

Ao Prof. Dr. Luiz Alfredo Pavanin do IQUFU pelas discussões no exame de qualificação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Edson Nossol do IQUFU e Prof. Dr. Jefferson L. Ferrari da UFSJ pela participação na banca de defesa do mestrado e contribuição no trabalho.

Ao pessoal da Administração do 17º BPM/MG pelo apoio e compreensão.

Aos meus amigos, por tornarem os dias mais alegres.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química UFU, pela confiança e pela oportunidade de realizar este curso de pós-graduação.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

RESUMO

No presente trabalho foram obtidas nanopartículas de óxido de índio (In_2O_3) puro e dopado com diferentes concentrações de íons terras-raras (TR), La^{3+} e Er^{3+} , a partir da preparação do hidróxido de índio ($\text{In}(\text{OH})_3$) pelo método hidrotérmico de micro-ondas seguido da sua calcinação em forno de micro-ondas. Os precursores de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro e dopados com íons TR foram sintetizados à 140°C com curto tempo de reação de 2,0 min e, a partir da calcinação destes materiais em forno de micro-ondas à 350°C por 2,0 min foram obtidas partículas de In_2O_3 puro e dopado. Os difratogramas de raios X mostraram a formação da fase cúbica para a amostra de In_2O_3 puro e da mistura de fases, cúbica e romboédrica, para as amostras dopadas com diferentes concentrações dos íons La^{3+} e Er^{3+} , indicando que a adição dos íons TR na rede do In_2O_3 leva a um rearranjo estrutural com formação da segunda fase observada. Os modos Raman característicos para as estruturas cúbica e romboédrica do In_2O_3 foram observados para as amostras pura e dopadas, respectivamente, sendo que a presença dos íons TR gera distorções locais causando uma desordem à curto alcance na estrutura do In_2O_3 . As mudanças estruturais decorrentes do efeito da incorporação dos íons Er^{3+} e La^{3+} também foram observadas nas imagens de padrões de difração de elétrons. Nanopartículas em torno de 8 nm com formas arredondadas à cúbicas, sendo que a amostra dopada com maior concentração de íons La^{3+} exibiu uma morfologia cúbica mais regular, foram observadas por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. Os espectros de Uv-vis revelaram as bandas de absorção decorrentes das transições $f-f$ para o íon Er^{3+} que são intensificadas com o aumento da concentração destes íons incorporados à rede do In_2O_3 , enquanto que as amostras dopadas com íons La^{3+} foram caracterizadas pela ausência de absorção na região do visível. Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com banda larga de emissão no visível e pico máximo na região do laranja atribuído principalmente à presença de vacâncias de oxigênio. O fenômeno da fotoluminescência está relacionada com os defeitos estruturais à médio e curto alcances que podem ser gerados durante a preparação dos materiais na presença de diferentes concentrações dos dopantes La^{3+} e Er^{3+} adicionados na rede cristalina do In_2O_3 . Esses defeitos exercem relevante papel quanto às funcionalidades do semicondutor, no presente trabalho a influência da dopagem no desempenho fotocatalítico dos materiais sintetizados foi verificada.

PALAVRAS-CHAVE: In_2O_3 , terras raras, nanopartículas, método hidrotérmico de micro-ondas, fotoluminescência.

ABSTRACT

In this study were obtained pure and doped indium oxide (In_2O_3) nanoparticles with different concentrations of La^{3+} and Er^{3+} , rare-earth ions (RE), from the preparation of the hydroxide indium ($\text{In}(\text{OH})_3$) by microwave hydrothermal method followed by calcination in a microwave oven. The precursors, pure $\text{In}(\text{OH})_3$ and RE-doped $\text{In}(\text{OH})_3$, were synthesized at $140\text{ }^\circ\text{C}$ with a short time reaction of 2.0 minutes, and from the calcination of such materials in a microwave oven at $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 2.0 min particles were obtained pure and doped In_2O_3 . The X-ray diffraction showed the formation of the cubic phase for the pure In_2O_3 and two phases, cubic and rhombohedral, for the samples doped with different concentrations of La^{3+} and Er^{3+} ions, indicating that the addition of the RE ions in the In_2O_3 lattice leads to a structural rearrangement with the formation of the second phase. The characteristic Raman modes for the cubic and rhombohedral In_2O_3 structures were observed for the pure and doped samples, respectively, and the presence of RE ions generates local distortions, causing a disorder to short range in the In_2O_3 structure. The structural changes resulting from the effect of the incorporation of the Er^{3+} and La^{3+} were also observed in the images of electron diffraction patterns. Nanoparticles around 10 nm from rounded to cubic shapes, wherein the sample doped with a higher concentration of La^{3+} ions exhibited a more regular cubic morphology, was observed by scanning and transmission electronic microscopy. Uv-vis spectra revealed absorption bands resulting from the Er^{3+} f - f transitions, which are intensified with increasing concentration of these ions incorporated into the In_2O_3 network, while the samples doped with La^{3+} ions were characterized by the absence of absorption in the visible region. All samples showed photoluminescent properties with a broad band emission in the visible region and maximum peak in the orange region mainly attributed to the presence of oxygen vacancies. The photoluminescence phenomenon is related to structural defects on medium and short ranges that may be generated during the preparation of the materials in the presence of different concentrations of La^{3+} and Er^{3+} added in the crystalline In_2O_3 lattice. These defects exert important role related to semiconductor features, in this study the influence of doping on photocatalytic performance of the synthesized materials was verified.

KEYWORDS: In_2O_3 , rare earth, nanoparticles, microwave hydrothermal method, photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da posição dos íons na estrutura cúbica do In_2O_3	14
Figura 2. Célula unitária da estrutura cúbica do In_2O_3	15
Figura 3. Célula unitária da estrutura romboédrica do In_2O_3 vista ao longo de dois eixos diferentes..	15
Figura 4. Representação esquemática dos modelos de Blasse, Korzhik e Leonelli para o processo de emissão fotoluminescente	24
Figura 5. Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea.....	25
Figura 6. Níveis de energia para os íons Terras-raras	27
Figura 7. Fluxograma representativo das sínteses das nanoestruturas de In_2O_3 puro e dopado	33
Figura 8. Sistema hidrotérmico de micro-ondas.....	34
Figura 9. Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas.....	35
Figura 10. Forno mufla com aquecimento por micro-ondas.....	35
Figura 11. Difratomogramas de raios X para as amostras de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro (a), dopado com íons La^{3+} (b) e com Er^{3+} (c) obtidas após o tratamento hidrotérmico de micro-ondas.....	39
Figura 12. Difratomogramas de raios X para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado 1% e 4% La^{3+} (b) e com 1% e 4% Er^{3+} (c) obtidas após a calcinação em forno de micro-ondas.....	40
Figura 13. Região ampliada dos difratogramas de raios X para as amostras de In_2O_3 pura e dopadas com íons La^{3+} em (a) e com Er^{3+} em (b) obtidas após a calcinação em forno de micro-ondas.....	42
Figura 14. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 1% La (b), com 4% La (c), com 1% Er (d) e com 4% Er (e).....	44
Figura 15. Representação das estruturas cúbica (a) e romboédrica (b) obtidas do Refinamento Rietveld para a amostra de óxido de índio dopada com 4% Er.....	46
Figura 16. Espectros Raman das amostras de In_2O_3 puro (a), e dopado com íons La^{3+} (b) e Er^{3+} (c).....	48
Figura 17. Imagens de MEV- FEG das amostras de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro(a), dopado com 1% La (b), com 4%La (c), com 1% Er (d) e com 4%Er (e).....	51

Figura 18. Imagens de MEV- FEG das amostras de óxidos de índio puro(a), dopado com 1% La (b), com 4%La (c), com 1% Er (d) e com 4% Er (e).....	53
Figura 19. Imagens de MET de campo claro das amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 4% Er^{3+} (b) e com 4% La^{3+} (c). As imagens dos padrões de difração de elétrons estão inseridas.....	55
Figura 20. Espectros UV-vis das amostras de In_2O_3 puro e dopadas com íons La^{3+} (a) e com Er^{3+} (b).....	56
Figura 21. Níveis de energia do íon Er^{3+} e as transições eletrônicas observadas no UV-vis.....	57
Figura 22. Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de In_2O_3 pura e dopadas com íons La^{3+} (a) e com Er^{3+} (b).....	59
Figura 23. Decomposição dos espectros de FL para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 1% La (b), com 4% La (c), com 1% Er (d) e com 4% Er (e).....	60
Figura 24. Estrutura molecular do azul de metileno.....	62
Figura 25. Espectros de absorbância da solução de azul de metileno durante a degradação sem o catalisador.....	63
Figura 26. Espectros de absorbância da solução de azul de metileno durante a degradação com o In_2O_3 puro como catalisador.....	64
Figura 27. Espectros de absorbância da solução de azul de metileno durante a degradação com o In_2O_3 dopado com 4% Er^{3+} como catalisador.....	64
Figura 28. Decaimento da concentração do azul de metileno em função do tempo para as amostras de In_2O_3 puro e dopado com 4% Er^{3+}	65
Figura 29. Cinética para degradação azul de metileno. Condições experimentais: experimentos em escala de laboratório, tempo de reação 150 min; [azul de metinol]: 2 mM.L^{-1} ; [fotocatalisador]: 100 mg.L^{-1} ; fonte de irradiação: lâmpada de deutério.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição eletrônica das camadas mais externas dos elementos lantanídeos.....	21
Tabela 2. Reagentes químicos utilizados na obtenção das amostras de In_2O_3	32
Tabela 3. Valores de largura à meia altura do pico (222) dos difratogramas de raios X das amostras de In_2O_3 sintetizadas.....	41
Tabela 4. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra.....	45
Tabela 5. Valores dos parâmetros de rede da fase cúbica do In_2O_3 obtidos pelo método de Rietveld.....	45
Tabela 6. Valores dos parâmetros de rede da fase romboédrica do In_2O_3 obtidos pelo método de Rietveld.....	45
Tabela 7. Valores de largura à meia altura relativa ao pico em 306 cm^{-1} no Raman.....	49
Tabela 8. Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de In_2O_3	61
Tabela 9. Valores da constante de degradação e da eficiência fotônica para as amostras de In_2O_3 puro e dopado com 4% Er^{3+}	66

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

c-In₂O₃ – Óxido de índio na estrutura cúbica

r-In₂O₃ – Óxido de índio na estrutura romboédrica

DRX – Difração de raios X

FL – Fotoluminescência

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

Uv-visível – Ultravioleta –visível

TR – Terras raras

PEG - Polietilenoglicol

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
1.1. Nanotecnologia.....	12
1.2. Estrutura do Óxido de Índio.....	12
1.3. Defeitos.....	16
1.4. Terras-Raras (TR).....	19
1.5. Propriedades dos Semicondutores.....	22
1.6. Métodos de Síntese.....	27
1.6.1. Aquecimento por micro-ondas.....	28
2. Objetivos.....	31
3. Parte Experimental.....	32
3.1. Síntese.....	32
3.2. Técnicas de caracterização das amostras.....	36
4. Resultados e Discussão.....	38
4.1. Difração de raios X (DRX).....	38
4.2. Espectroscopia Raman.....	47
4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	50
4.4. Espectroscopia no Ultravioleta e visível (UV-vis).....	56
4.5. Fotoluminescência (FL).....	59
4.6. Aplicação em fotocatalise heterogênea.....	62
5. Conclusões.....	67
6. Perspectivas	68
7. Referências.....	69

1. Introdução

1.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia constitui uma área de pesquisa que apresenta um desenvolvimento notoriamente rápido e com o avanço da ciência de materiais houve um crescimento no número de pesquisas e de novos materiais sintetizados.

A nanociência é o estudo das novas propriedades que a matéria exhibe quando organizada a partir de estruturas com dimensões na escala nanométrica e envolve um conjunto de procedimentos para a manipulação de matéria nesta escala para produzir entidades nanométricas para fins práticos. De maneira escalonada, o estudo dos nanomateriais envolve a síntese, que compreende a definição dos precursores e a otimização dos parâmetros reacionais para a produção das nanopartículas; a caracterização, que implica na elucidação da estrutura e das propriedades por meio de técnicas químicas e físicas; e por fim o estudo das potencialidades e aplicação do material sintetizado [ZARBIN, 2007].

Devido às dimensões extremamente reduzidas, um determinado material nanoestruturado terá as suas propriedades físicas e químicas diferentes das propriedades do próprio material em dimensões de macroescala. O estudo dos efeitos ópticos produzidos por nanoestruturas com dimensões da ordem do comprimento de onda da luz é um tema de extrema importância, uma vez que efeitos quânticos podem interferir nas propriedades ópticas. Portanto, o grande interesse da nanotecnologia reside no fato de que as propriedades químicas e físicas de um material não dependem apenas da composição desse, mas também do tamanho e da forma das partículas [MARTINS et al., 2012].

Diversas áreas, como a química, física, medicina, biologia, engenharia e eletrônica se beneficiam com os avanços da nanotecnologia, e a razão disso está no fato dos nanomateriais exibirem características específicas compatíveis com as propriedades esperadas em cada aplicação de determinada área de pesquisa.

1.2 Estrutura do Óxido de Índio (In_2O_3)

As propriedades químicas, físicas, e elétricas de um sólido dependem do seu arranjo estrutural, por isso é necessário entender a sua estrutura eletrônica. Amostras sólidas podem geralmente ser divididas em duas categorias: amorfa ou cristalina.

Em um composto amorfo, os átomos apresentam somente ordem a curto alcance, ou seja, estão arrançados de maneira irregular em relação ao sólido tridimensional. Já um composto cristalino apresenta periodicidade (ordem a longo alcance), e se o arranjo regular se estender por toda a amostra, esse material é conhecido como monocristalino [TYAGI, 1991]. Um composto também pode ser policristalino.

Um cristal é uma estrutura tridimensional composta por átomos ou íons arrançados em uma rede, e a menor estrutura que represente o cristal é chamada de célula unitária. O cristal real se desvia da perfeita periodicidade por causa da presença de defeitos de rede, e devido a vibrações térmicas dos próprios átomos em torno das suas posições de equilíbrio [TYAGI, 1991]. O estudo desses defeitos é interessante, uma vez que esses influenciam as propriedades químicas e elétricas do material.

O polimorfismo descreve a existência de múltiplas estruturas cristalinas com uma única composição química, as quais podem ser seletivamente obtidas de acordo com os parâmetros do meio reacional, como precursores, temperatura e pressão [WALSH et al., 2013]. Em óxidos metálicos, o estudo dos polimorfos é de grande interesse, pois esses podem proporcionar acesso a uma gama de propriedades distintas às das fases mais termodinamicamente estáveis.

As pesquisas à respeito do In_2O_3 começaram a mais de 60 anos, quando a oxidação de uma camada de índio depositada por evaporação a altas temperaturas em atmosfera comum resultou na formação do In_2O_3 policristalino, transparente e condutor, motivando a pesquisa a respeito das propriedades do In_2O_3 . [NOGUCHI et al., 1980; STUBBS et al., 1952; WEIHER, 1962]. Na última década, este óxido tem despertado um renovado interesse por se tratar de um semicondutor de banda larga que apresenta possibilidade de dopagem controlada [BAQIAH et al., 2015]. Atualmente é exigido o mais alto nível de qualidade e pureza desse material, o que é padrão para semicondutores já estabelecidos como Si, InAs e GaN [BIERWAGEN, 2015].

O In_2O_3 é um semicondutor de banda larga, apresenta condutividade do tipo n, mesmo com a ausência de doadores intencionalmente adicionados. Por apresentar condutividade elétrica, o óxido de índio vem sendo utilizado em dispositivos fotovoltaicos, diodos emissores de luz, células solares, sensor de gás e como material para eletrodos transparentes [CHANGLONG et al., 2011; CHEN et al., 2011; JUN et al., 2014; JEONG et al., 2011; MENG et al., 2015; SHIN et al., 2013].

O óxido de índio é um polimorfo, se cristaliza nas estruturas cúbica e romboédrica [WANG et al., 2006]. Sendo a estrutura cúbica a mais estável, uma célula

do óxido de índio cúbico ($c\text{-In}_2\text{O}_3$) possui constantes de rede $a=b=c=10,118 \text{ \AA}$, nessa estrutura cada átomo de índio está situado no centro de um cubo distorcido com apenas seis vértices ocupados por ânions oxigênio, os dois vértices restantes estão vazios e desempenham um papel importante no estudo dos defeitos dessa estrutura, uma vez que funcionam como locais disponíveis para oxigênios intersticiais [GONZÁLEZ et al., 2004].

Como pode ser observado na Figura 1, os cátions de In^{3+} residem em duas posições não equivalentes, denominadas como posições “b” e “d”, os cátions situados nas posições “b” estão delimitados por duas vacâncias estruturais ao longo da diagonal do cubo e os cátions localizados nas posições “d” estão delimitados por duas vacâncias estruturais ao longo da diagonal da face do cubo [MASON et al., 2002].

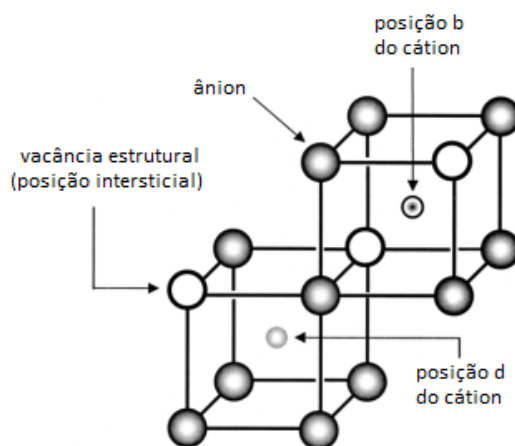


Figura 1. Representação da posição dos íons na estrutura cúbica do In_2O_3 . [MASON et al., 2002]

A Figura 2 apresenta a célula unitária da estrutura cúbica do In_2O_3 , na qual os íons In^{3+} situados na posição “b” estão representados em vermelho, e os situados em “d” estão em azul; os oxigênios estão representados pelas pequenas esferas pretas.

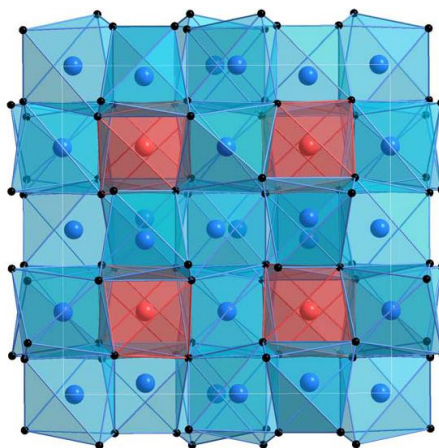


Figura 2. Célula Unitária da estrutura cúbica do In_2O_3 [FARVID et al., 2010].

Para a obtenção da estrutura romboédrica geralmente utiliza-se processos que empregam alta temperatura e pressão. A célula do óxido de índio romboédrico ($\text{r-In}_2\text{O}_3$) possui as constantes de rede $a = b = 5,478 \text{ \AA}$ e $c = 14,51 \text{ \AA}$, nessa estrutura os átomos de índio estão coordenados octaédricamente com duas camadas de átomos de oxigênio. O octaedro é fortemente distorcido [FARVID et al., 2010]. A estrutura romboédrica, vista ao longo de dois eixos diferentes, está apresentada na Figura 3, onde os In^{3+} estão em rosa e os oxigênios estão representados pelas esferas pretas.

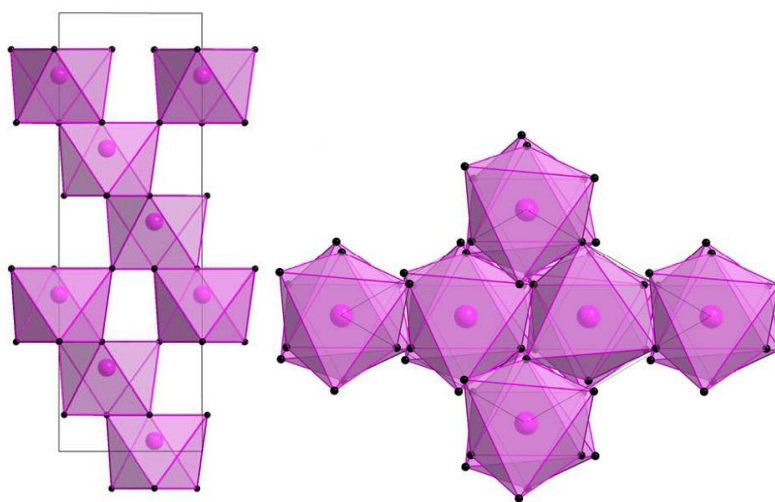


Figura 3. Célula Unitária da estrutura romboédrica do In_2O_3 vista ao longo de dois eixos diferentes [FARVID et. al., 2010].

O In_2O_3 oferece perspectivas como material ativo em novas aplicações, como em eletrônicos transparentes, e também no aprimoramento das aplicações existentes,

tais como sensores de gás. Melhorias para sensores podem surgir a partir da modificação da condutividade na superfície do material, isso pode ser feito mediante o controle de parâmetros de síntese, alterando assim a relação superfície e volume.

O estudo da síntese e das propriedades do In_2O_3 ajuda a compreender a física fundamental e as barreiras existentes no que tange às aplicações para esse óxido, o que constitui pré-requisito para o desenvolvimento de um semicondutor inovador.

1.3 Defeitos

Os cristais apresentam irregularidades no arranjo periódico regular dos átomos ou íons dentro do retículo cristalino, as quais são conhecidas como defeitos. Muitas das características dos sólidos cristalinos dependem da presença de defeitos, como por exemplo a condutividade em semicondutores e a luminescência em cristais. Mesmo quando em concentrações muito pequenas, essas irregularidades podem causar alterações significativas nas propriedades de um material.

Os defeitos podem ser intrínsecos ou inseridos intencionalmente na estrutura. Os intrínsecos consistem na ausência de átomos nos sítios da rede, são as chamadas vacâncias; na existência de átomos posicionados em sítios onde não deveriam estar, são os chamados defeitos intersticiais; e ainda podem ser causados por átomos posicionados em locais normalmente ocupados por outros átomos ou íons, que são os defeitos substitucionais. Além disso, existem os defeitos na estrutura eletrônica como elétrons na banda de condução ou ausência de elétrons na banda de valência. Em cristais dopados existem ainda os defeitos envolvendo os átomos ou íons inseridos, geralmente esses substituem átomos dentro da rede cristalina, mas também podem se posicionar em interstícios [KRÖGER, 1977].

Alguns defeitos podem apresentar carga e há uma distinção entre carga real e carga efetiva; enquanto a primeira refere-se à carga presente no interior dos limites do defeito, a carga efetiva é a diferença entre a carga real e a carga que esse local normalmente teria na ausência de defeito. A interação de Coulomb entre essas cargas originadas dos defeitos é determinada principalmente pelas cargas efetivas, sendo que para átomos intersticiais as cargas reais e efetivas são as mesmas; já em átomos de substituição ou vacâncias, os dois tipos de cargas são distintos [KRÖGER, 1977].

A inserção de íons é um método utilizado para definir o tipo de condutividade do semicondutor. Os semicondutores são assim denominados devido à habilidade

intermediária de conduzir eletricidade. Impurezas adicionadas intencionalmente para controlar a concentração de portadores de cargas são chamadas de dopantes. Quando este dopante inserido possui a mesma estrutura eletrônica do átomo substituído, o comportamento da ligação não muda substancialmente, afetando primeiramente somente a região limite de uma das bandas. Se o átomo inserido possui carga diferente do átomo substituído, existirá nessa situação um elétron adicional ou um buraco, que não estava presente na matriz, os quais podem frequentemente mover-se através do semicondutor causando mudanças na condutividade [ROCKETT, 2008].

No In_2O_3 , enquanto a presença de espécies doadoras resulta em baixas resistividades tipo n , as espécies receptoras podem torná-lo quase um isolante, porém sem apresentar condutividade tipo p perceptível. A resistividade tipo n pode ser variada significativamente com a inserção de dopantes na estrutura da In_2O_3 , como por exemplo o doador Sn e o receptor Mg, levando a uma série de aplicações. O In_2O_3 dopado e com condutividade maximizada pode servir como região de contato transparente [KORHONEN et al, 2014]. Quando dopado pode ser usado como região ativa com condutividade controlada em dispositivos de efeito de campo, e o In_2O_3 quase isolante pode ser empregado em camadas tampão para impedir condutividade parasitária paralela em células solares. Junções p - n podem ser construídas a partir da combinação do In_2O_3 , material tipo n , com outro óxido transparente tipo p [BIERWAGEN, 2015].

A possibilidade de dopar um semicondutor depende geralmente da solubilidade do dopante na matriz, da profundidade alcançada pelo dopante e da possibilidade de ionização do dopante e compensação de defeitos nativos [ROBERTSON et al., 2012].

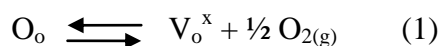
Defeitos doadores como vacâncias de oxigênio e índio intersticial, promovidos em meio pobre em oxigênio e rico em índio, apresentam menor energia de formação para um nível de Fermi mais baixo, isto é, há uma tendência a neutralizar (abaixamento do nível de Fermi) a dopagem tipo p , enquanto defeitos do tipo receptores como vacâncias de índio e oxigênio intersticial, mostram a tendência análoga de menor energia na formação de um nível de Fermi mais elevado, no sentido de neutralizar a dopagem tipo n [KORHONEN et al., 2014; LANY et al., 2007]. Isso acontece em uma situação de equilíbrio termodinâmico, enquanto que, em condições de não equilíbrio, como uma rápida calcinação, podem apresentar desvios.

Os dopantes podem ocupar diferentes sítios e quando isso acontece, esses apresentam propriedades características relativas ao local ocupado. Como exemplo temos o semicondutor GaAs, quando dopado com Si, o Si pode ocupar os sítios do Ga,

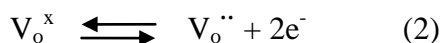
agindo como um doador, ou ocupar os sítios do As agindo como um receptor, ou ainda, ocupar sítios intersticiais podendo atuar como doador ou receptor. A probabilidade de ocupação de um certo sítio depende, conseqüentemente, das forças atrativas e repulsivas locais. O caráter metálico, em compostos iônicos, e a eletronegatividade, em compostos covalentes, determinam a preferência pelos diferentes sítios. Geralmente os elementos dopantes preferem um sítio que se assemelha às suas características, metais ocupando sítios de metais, não metais ocupando sítios de não metais, e vários sítios substitucionais sendo ocupados por elementos de caráter intermediário. Sob a influência de fatores secundários, é possível acontecer a transferência de um sítio para outro [KRÖGER, 1977].

A natureza exata dos doadores intrínsecos presentes no In_2O_3 ainda não está esclarecida, mas estudos apontam para a existência de vacâncias de oxigênio (V_O) e índio intersticial (In_i), e ainda hidrogênio como fonte de doadores [ALBRECHT et al., 2014; KING et al., 2009; KUMAR et al., 2008].

Existe uma ampla discussão em relação ao nível em que estão localizadas as vacâncias de oxigênio e a energia de ionização necessária para obter um estado carregado, essas vacâncias são consideradas tanto como doadores rasos e como doadores profundos. A formação das vacâncias de oxigênio pode ser separada em dois processos, primeiramente ocorre a formação de uma vacância de oxigênio neutra, de acordo com a equação 1 [CAO et al., 2003].



Esse processo leva a formação de dois elétrons em excesso, os quais estão fortemente localizados no centro da vacância. Em segundo lugar, a ionização térmica desse defeito neutro gerando duas cargas livres na banda de condução de acordo com a equação 2 [WALSH, 2013].



Walsh *et al* (2013) calculou a energia de formação das vacâncias neutras de oxigênio em diferentes sítios, encontrando os valores de 3,34 e 3,36 eV. Sob condições redutoras, esse valor diminui para ~1,3 eV. Os valores encontrados para estados de ionização 0/+2 para as vacâncias de oxigênio foram de 2,59 e 2,74 eV acima do topo da banda de valência, estando localizados na banda de condução, conforme um defeito doador ressonante.

O comportamento das vacâncias de oxigênio no In_2O_3 é complexo, uma vez que combina tanto função de onda localizada e partícula em nível profundo e com baixa energia de ionização [WALSH, 2013].

1.4 Terras Raras (TR)

Claude Henri Gorceix foi pioneiro no estudo dos terras raras no Brasil, em 1875 fez um estudo químico e mineralógico das rochas dos arredores de Ouro, reconheceu a monazita, a descreveu e analisou, bem como outros minerais fontes de terras raras, que atualmente são considerados estratégicos para o país [ATENCIO, 2015]. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral, dados de 2014 mostram que as principais ocorrências de minerais contendo terras raras no Brasil se encontram em Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Vale do Sapucaí (MG), Poços de Caldas (MG) Jacupiranga (SP), Mato Preto (PR) e São Francisco do Itabapoana (RJ). No cenário mundial, a China possui cerca de 40% das reservas mundiais de terras raras (TR), seguida pelo Brasil (16%) e Estados Unidos (10%).

É notável o aumento do número de pesquisas envolvendo Terras-Raras (TR) em novos materiais, esse grande interesse é devido ao potencial tecnológico para aplicação em dispositivos. Os TR estão presentes entre os componentes ópticos, vidros e lâmpadas fluorescentes, catalisadores, entre outros sistemas produzidos por empresas que empregam tecnologia de ponta [MARTINS et al., 2005].

A terminologia “Terra Rara” foi originalmente utilizada para descrever a ocorrência em misturas óxidas (arcaicamente denominada terras). Embora haja uso do termo “Terra Rara”, estes não são elementos raros e a sua abundância é relativamente alta, sendo encontrados principalmente em fosfatos minerais, como a monazita [ABRÃO, 1994].

Na tabela periódica, os elementos de terras-raras pertencem ao grupo 3, envolvendo os elementos químicos de número atômico entre 57 e 71, que são classificados em dois grupos: os primeiros denominados elementos leves das terras-raras ou grupo do Cério, e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras-raras ou grupo do Ítrio. Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico entre 57 e 63, Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu). O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 e 71 - Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio

(Dy), Hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). O Lantânio, Ítrio e o Escândio são considerados elementos pertencentes ao grupo dos terras raras devido à afinidade química e física entre esses. Estes elementos apresentam pouca diversidade química entre si; tem cor cinza, condutores, maleáveis, dúcteis, a dureza aumenta ligeiramente com o incremento do número atômico, há poucas diferenças na solubilidade e na formação de complexos entre os terras raras [CHRISTIE et al., 1998]. Geralmente o tamanho dos íons é a diferença mais significativa, por exemplo, os raios dos íons se contraem gradualmente de 116 pm, para o La^{3+} , até 98 pm, para o Lu^{3+} . O decréscimo é atribuído ao aumento da Z_{ef} à medida que elétrons são adicionados à subcamada 4f, que apresenta pequena capacidade de blindagem, de forma que os elétrons de valência experimentam uma atração nuclear maior do que seria esperado [LUIZ et al., 2013].

Os elementos TR (com exceção do Sc e do Y) apresentam configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe) seguida pelo preenchimento progressivo da camada 4f com N elétrons $(\text{Xe})4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$ onde $N = 0, 1 \dots 14$, como é mostrado na Tabela 1. O estado de oxidação trivalente é o mais comum, por ser termodinamicamente mais estável. Existem ainda os estados de oxidação $2+$ e $4+$, para elementos que podem adquirir em seus orbitais, configurações vazias (f^0), semipreenchidas (f^7) ou totalmente preenchidas (f^{14}), que é o caso do Ce(IV) e Eu(II).

Tabela1. Distribuição eletrônica das camadas mais externas dos elementos lantanídeos.

Número atômico	Elemento		Distribuição eletrônica nas camadas mais externas					
54	Xenônio	Xe	$4d^{10}$	$4f^0$	$5s^2$	$5p^6$	-	-
57	Lantânio	La	$4d^{10}$	$4f^0$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^1$	$6s^2$
58	Cério	Ce	$4d^{10}$	$4f^1$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^1$	$6s^2$
59	Praseodímio	Pr	$4d^{10}$	$4f^3$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
60	Neodímio	Nd	$4d^{10}$	$4f^4$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
61	Promécio	Pm	$4d^{10}$	$4f^5$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
62	Samário	Sm	$4d^{10}$	$4f^6$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
63	Európio	Eu	$4d^{10}$	$4f^7$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
64	Gadolínio	Gd	$4d^{10}$	$4f^7$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^1$	$6s^2$
65	Térbio	Tb	$4d^{10}$	$4f^9$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
66	Disprósio	Dy	$4d^{10}$	$4f^{10}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
67	Hólmio	Ho	$4d^{10}$	$4f^{11}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
68	Érbio	Er	$4d^{10}$	$4f^{12}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
69	Túlio	Tm	$4d^{10}$	$4f^{13}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
70	Ytérbio	Yb	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	$5p^6$	-	$6s^2$
71	Lutécio	Lu	$4d^{10}$	$4f^{14}$	$5s^2$	$5p^6$	$5d^1$	$6s^2$

Na configuração trivalente os dois elétrons da subcamada 6s e um elétron 5d (ou um elétron 4f caso não possua elétron 5d) são removidos ficando os elétrons f fortemente atraídos pelo núcleo. O orbital correspondente aos elétrons 4f está localizado

mais próximo do núcleo que os orbitais 5s e 5p, assim um íon Ln^{3+} não tem orbitais de fronteira com preferência direcional e suas ligações são melhores consideradas como provenientes de atrações eletrostáticas. Portanto o fato dos orbitais f estarem preenchidos ou vazios, influenciam muito pouco as propriedades químicas desses elementos, no entanto seus espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas são dependentes da configuração eletrônica [SERRA et al., 2015].

1.5 Propriedades dos Semicondutores

Pesquisadores têm buscado a elucidação dos aspectos físicos responsáveis pela origem da luminescência em sólidos, objetivando alcançar resultados reprodutíveis que possam promover a otimização dos dispositivos ópticos.

A luminescência é um fenômeno físico que pode se manifestar de variadas formas, como a catodoluminescência, eletroluminescência, quimioluminescência, fotoluminescência e outros, todos dependentes do tipo de energia responsável pelo processo de excitação eletrônica [YU et al., 2010].

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A radiação eletromagnética emitida por um material fotoluminescente ocorre geralmente na região do visível do espectro, mas também pode ocorrer em outras regiões espectrais como do ultravioleta ou do infravermelho próximo (MOURA, 2010). A fotoluminescência é uma técnica sensível, não destrutiva e eficaz na caracterização óptica de materiais, podendo ser utilizada como uma ferramenta para a obtenção de informações acerca da ordem-desordem estrutural.

A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência ou fotoluminescência. Nesse estado o material apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio, ocorre portanto uma transição para um nível de energia mais baixo, com o propósito de alcançar o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante.

Em um semicondutor o processo de fotoluminescência ocorre a partir da absorção de um fóton da luz de excitação. Ocorre então a criação de um par elétron-buraco (*exciton*), que depois se recombina gerando um outro fóton. O fóton absorvido

geralmente tem uma energia maior que a energia da banda proibida do semiconductor, assim os portadores são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução, isto é feito por meio da emissão de fónons. Após a termalização, o par elétron-lacuna se encontra fora das condições de equilíbrio, podendo se recombinar emitindo através de radiação eletromagnética a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele. Portanto o processo descrito envolve três estágios: a excitação, os pares elétron-lacuna são excitados por uma fonte externa de energia; a termalização, os pares elétron-lacuna sofrem relaxação em direção ao equilíbrio térmico e por fim a recombinação, os pares elétron-lacuna termalizados se recombinam radiativamente gerando emissão [YU et al., 2010].

O elétron e/ou o buraco também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta.

Em semicondutores de banda larga a concentração de lacunas termicamente excitadas é muito baixa, e conseqüentemente o tempo de combinação radiativa tende a ser maior, variando de horas para o Si a microsegundos em semicondutores de menor energia de gap como o InSb. Nos semicondutores dopados, a concentração dos portadores de carga relativos a dopagem é geralmente maior que do que a dos portados de carga intrínsecos, como resultado o tempo de vida dos portadores intrínsecos é dependente da concentração do dopante [YU et al., 2010].

A fotoluminescência contribui para a elucidação das rotas de desativação de estado excitado, que são determinantes para uma conversão eficiente de energia, mas também permite a obtenção de informações sobre defeitos na superfície do material que influenciam o desempenho fotoeletroquímico do semiconductor [GAN et al., 2013].

Além das transições entre bandas, ocorrem as transições radiativas intrabanda, as quais envolvem níveis de energia localizados na banda proibida do semiconductor gerando emissões situadas em comprimentos de onda maiores do que a emissão decorrente da transição entre bandas [BICELLI et al., 1985; SMITH, 1981].

Estes níveis de energia localizados entre as bandas podem ser distinguidos entre estados de superfície ou defeitos profundos, que surgem da presença de dopantes e defeitos intrínsecos. A recombinação não radiativa dos pares elétron-buraco também é possível, resultando em vibrações na rede cristalina [BICELLI et al., 1985]

Na literatura são descritos vários modelos que interpretam os mecanismos responsáveis pelo processo de fotoluminescência [ANICETE-SANTOS et al., 2007]. O modelo proposto por *Blasse* baseia-se diretamente nas transições dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), na qual o processo de decaimento do elétron pode ser acompanhado por recombinações radiativas e não radiativas (BLASSE; GRABMAIER, 1994). O modelo de *Korzhik* é baseado na modificação do modelo de *Blasse* e sugere a existência de estados intermediários entre as bandas de valência e de condução, principalmente devido à presença de defeitos estruturais causados pelas vacâncias de oxigênio (KORZHIK, et al., 1996). O modelo de *Leonelli* é uma adaptação do modelo de *Korzhik*, em que os autores inseriram o processo de polarização eletrônica no sistema, em que a formação dos *excitons* ocorre a partir da interação dos *polarons* com as lacunas (LEONELLI; BREBNER, 1986). Uma representação esquemática dos modelos descritos acima pode ser visualizada na Figura 4.

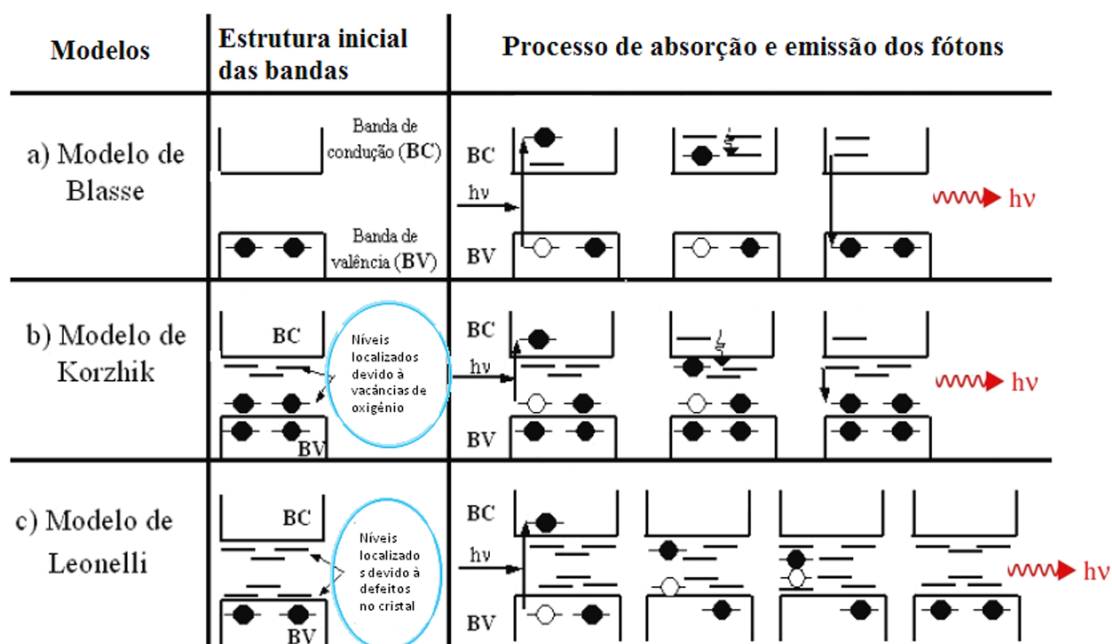


Figura 4. Representação esquemática dos modelos de Blasse, Korzhik e Leonelli para o processo de emissão fotoluminescente (Baseado em ANICETE-SANTOS et. al., 2007).

Nos processos oxidativos avançados (POA), semicondutores podem ser empregados como catalisadores. A Figura 5 mostra o mecanismo do processo de fotocatalise heterogênea, no qual o semiconductor sólido é submetido à radiação com energia igual ou superior ao valor de *gap* provocando a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/buraco na

superfície. Este buraco pode oxidar a água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas, enquanto que, o elétron da banda de condução reage com o O_2 formando espécies reativas, como peróxido e ânions superóxidos [NOGUEIRA et. al., 1997].

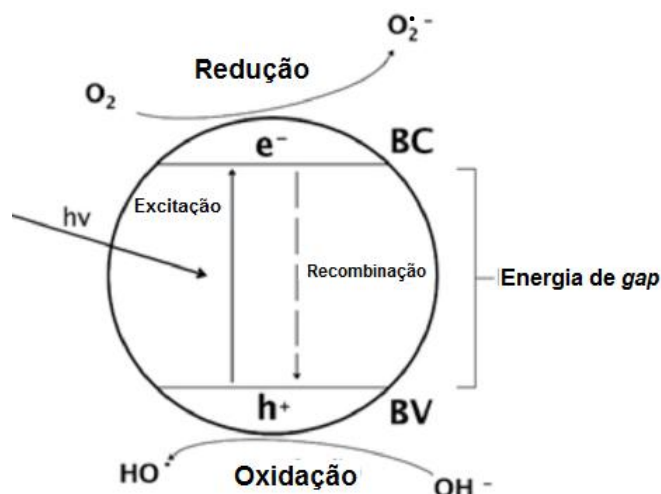


Figura 5. Esquema representativo do processo de fotocatalise heterogênea (Baseado em NOGUEIRA et. al., 1977).

Um aspecto crítico da eficiência deste processo é a alta probabilidade de recombinação elétron/buraco, que compete com a separação entre as cargas fotogeradas [LAI et al., 2011].

Complexos de TR apresentam propriedades luminescentes autênticas, sendo que um aspecto característico do espectro óptico é a presença de bandas de emissão estreitas associadas às transições $f-f$. Essa peculiaridade ocorre devido à fraca superposição dos orbitais 4f com os orbitais ligantes, os elétrons desses orbitais são pouco afetados pelo campo ligante em que os íons lantanídeos se inserem, fazendo com que esse efeito seja muito menos significativo em comparação aos orbitais d de elementos de transição. Em virtude dessa pequena interação, os elétrons 4f têm muitas características apresentadas pelos íons livres [SEMWAL et al., 2013].

No presente trabalho foram empregados os íons La^{3+} e Er^{3+} , onde a possibilidade de escolha do dopante lantanídico permite trabalhar as propriedades do material sintetizado. A configuração eletrônica para os 57 elétrons do átomo de lantânio é a seguinte: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$. No íon La trivalente, dos três elétrons retirados, dois pertenciam ao orbital 6s e um aos orbitais 5d, ficando com a configuração $[Xe]4f^0 5s^2 5p^6$. A configuração eletrônica para os 68 elétrons do átomo de

érbio é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. Os primeiros 9 conjuntos de orbitais compõem o núcleo preenchido, enquanto que os elétrons opticamente ativos se encontram no orbital f parcialmente preenchido, que são protegidos pelos elétrons mais externos 5s e 6s. O íon érbio trivalente perde três elétrons, dois do orbital 6s e um dos orbitais 4f, ficando com a configuração $[\text{Xe}]4f^{11}5s^25p^6$, os onze elétrons restantes nos orbitais 4f são responsáveis por determinar as propriedades ópticas do íon.

A Figura 6 apresenta os níveis de energia para os íons TR trivalentes inseridos como dopantes em um cristal de LaF_3 . Nos íons de TR as transições envolvendo os orbitais 4f parcialmente ocupados é a principal origem da luminescência observada, sendo estas transições proibidas pela regra de seleção de Laporte, mas devido ao efeito de acoplamento spin-órbita, ao grande número de estados excitados, às misturas interconfiguracionais e à ocupação de estados excitados com diferentes multiplicidades, as emissões $f-f$ são relaxadas. Estas emissões ocorrem na região do infravermelho (IV) e na região do ultravioleta e do visível do espectro eletromagnético (UV-Vis) [SEMWAL et al., 2013; TRUE, M., 2004].

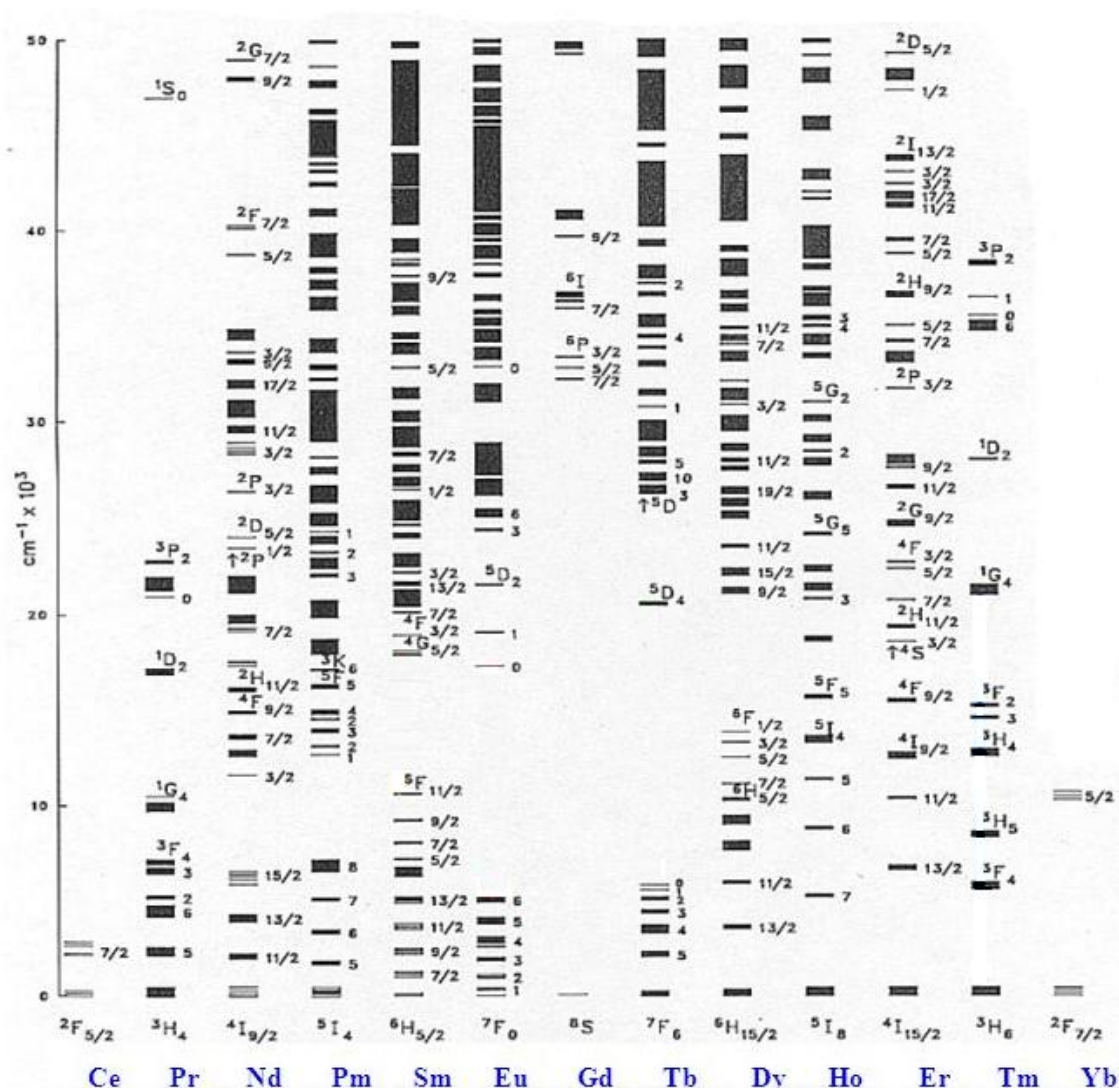


Figura 6. Níveis de energia para os íons Terras-raras. [CARNALL et al., 1989].

1.6 Métodos de síntese

Por comporem uma importante classe de materiais funcionais, a síntese de óxidos semicondutores em escala nanométrica em condições brandas de temperatura e pressão e com o controle de cristalinidade, tamanho e forma das partículas continua sendo um dos desafios da Química de Materiais.

Vários métodos de síntese vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de obter materiais cristalinos. Os métodos físicos, como a moagem, apresentam como vantagem a obtenção de nanomateriais com alta pureza facilmente aplicáveis para produção em larga escala, no entanto, o controle do tamanho e a síntese de nanopartículas monodispersas é mais difícil [LIU et al., 2013]. Os métodos químicos são baseados em

soluções coloidais, e oferecem a possibilidade de controlar o crescimento do cristal e consequentemente sua morfologia [PARK et al., 2007].

Dentre os métodos químicos utilizados na síntese de partículas de In_2O_3 destacam-se o sol-gel, solvotermal, hidrotérmico convencional, hidrotérmico de micro-ondas, co-precipitação e deposição química de vapor [GAO et al., 2015; MOTTA et al., 2010; NIU et al., 2006; XING et al., 2015; WU et al., 2015; ZHANG et al., 2015.]

1.6.1 Aquecimento por micro-ondas

A utilização da tecnologia de micro-ondas representa um grande avanço na área de síntese de materiais, esse tipo de radiação tem a capacidade de promover um aquecimento uniforme da solução, acelerar os mecanismos de difusão e de elevar as taxas de aquecimento reduzindo a temperatura e o tempo de sinterização [KATSUKI et al., 2008; CHENG et al., 1997].

O aquecimento por micro-ondas se dá a partir da propriedade dielétrica, responsável pelo processo de conversão de energia de micro-ondas em energia térmica, que está relacionada com o tempo que os dipolos de um material levam para se reorientar na presença de um campo elétrico oscilante [KATZ, 1992]. Desta maneira, a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas proporciona um rápido tratamento térmico, chamado de aquecimento dielétrico, que envolve dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo que se relaciona com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo eletromagnético aplicado. Quando o campo é removido, as moléculas voltam a um estado desordenado, e então, a energia que foi absorvida é dissipada na forma de calor. Como o campo eletromagnético oscila constantemente, ocorre assim um aquecimento imediato destas moléculas [SANSEVERINO, 2002; WILSON et al., 2006 VOLANTI et. al., 2007].

A polarização dipolar é um fenômeno bastante comum quando as sínteses por micro-ondas envolvem solventes polares; quando expostos à frequências de micro-ondas, os dipolos moleculares passam a rotacionar se submetidos à ação do campo elétrico, aumentando a probabilidade de ocorrência de colisões efetivas entre as moléculas, convertendo parte da energia rotacional das mesmas em energia translacional e térmica para o sistema.

O segundo mecanismo é a condução iônica, que envolve a interação de micro-ondas com solventes. Além das moléculas, uma solução pode conter uma enorme concentração de íons. Quando submetidas a um campo elétrico externo, estas espécies eletricamente carregadas passam a vibrar periodicamente, podendo assim, colidir com outros íons ou moléculas. Deste modo, ocorre uma conversão de energia cinética em térmica para o sistema.

Materiais com alta condutividade e baixa capacitância, como os metais, apresentam alto fator de perda dielétrica. Quando o fator de perda dielétrica se torna alto, a profundidade de penetração tende a zero. Materiais com esse comportamento dielétrico são considerados refletores. Materiais com baixo fator de perda dielétrica apresentam penetração muito profunda, como resultado, pouquíssima energia é absorvida pelo material, e esse é considerado transparente em relação às micro-ondas. Por causa desse comportamento, as micro-ondas transferem energia mais efetivamente em materiais que possuem um fator de perda dielétrica intermediário. Já no aquecimento convencional, a transferência de calor é mais eficiente em materiais com alta condutividade [THOSTENSON et al., 1999].

A síntese hidrotérmica é um processo reacional em meio aquoso. A simplicidade do sistema hidrotérmico convencional aliada à eficácia na formação de óxidos cerâmicos de alta cristalinidade é vantajoso, pois se trata de um método de síntese que emprega temperaturas mais brandas e menores tempos de processamento, resultando consequentemente em um menor consumo de energia.

O método hidrotérmico convencional é baseado em processos físicos de transferência de energia, o reator térmico é aquecido por meio de uma fonte externa via condução térmica, e em seguida as regiões da solução que estão em contato com as paredes do reator serão aquecidas inicialmente, causando então, o aparecimento de gradientes térmicos dentro desta solução [MORTEZA et al., 2010]. Por causa deste fenômeno, correntes de convecção surgem no interior da solução, mantendo a mesma em movimento até que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada.

A síntese de compostos óxidos pelo método hidrotérmico por micro-ondas foi inicialmente reportada por Komarneni, que observou que esse tratamento melhorava a cinética de cristalização de diversos materiais tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 além de outros [KOMARMENI et al, 1992]. Uma das principais vantagens de se utilizar o método hidrotérmico com aquecimento por micro-ondas é a possibilidade de obter

partículas com tamanho e morfologia controláveis, altamente cristalinas e com baixa aglomeração [SAVARY et al., 2011].

No tratamento hidrotérmico, variações nos principais parâmetros de síntese, pH, tempo de síntese, temperatura, concentração do precursor, podem causar mudanças significativas na forma, tamanho e na constituição química, influenciando consequentemente nas propriedades do material [HU et al., 2010; HU., 2014; MOTTA et al., 2010; MURUGANANDHAM et al., 2013]. A concentração do precursor no reator hidrotérmico possui um papel importante na fase e morfologia obtida, pois a concentração é um fator importante para a cinética reacional, influenciando na mobilidade das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos.

Selvakumar *et al.*, (2008), utilizando o método hidrotérmico convencional à 180°C por 8 horas, obteve $\text{In}(\text{OH})_3$, que após a calcinação entre 400 a 600 °C, foram formadas nanopartículas de In_2O_3 . Motta *et al.*, (2010) sintetizou microcristais de In_2O_3 a partir da calcinação do $\text{In}(\text{OH})_3$, obtido pelo método hidrotérmico de micro-ondas à 140 °C por 60 minutos, à 500 °C em forno de micro-ondas.

Nesse contexto observa-se que o aquecimento por micro-ondas confere uma maior eficiência ao processo de síntese, permitindo a obtenção de nanopartículas de alta qualidade em menores tempos de síntese e com o emprego de temperaturas mais baixas. Além disso, a capacidade de obter um maior controle sobre a síntese representa um grande diferencial para o desenvolvimento das funcionalidades do material.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar nanopartículas de óxido de índio (In_2O_3) puro e dopado com diferentes concentrações dos íons terras-raras (TR) La^{3+} e Er^{3+} , a partir da preparação do hidróxido de índio ($\text{In}(\text{OH})_3$) pelo método hidrotérmico de micro-ondas seguido da sua calcinação em forno de micro-ondas.
- Investigar o efeito da adição dos íons La^{3+} e Er^{3+} na estrutura, na morfologia e nas propriedades ópticas do In_2O_3 .
- Avaliar as possíveis aplicações dos materiais obtidos como catalisadores em processos fotoquímicos.

3. Parte Experimental

3.1. Síntese

No presente trabalho, foram utilizados os íons Er^{3+} e La^{3+} como dopantes, variou-se a concentração desses, mantendo os parâmetros de síntese, tais como, tempo, temperatura e taxa de aquecimento para todas as amostras. Os procedimentos da síntese foram realizados sob condições de alta pureza a fim de se evitar quaisquer contaminações externas.

Para a síntese do óxido de índio foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes químicos utilizados na obtenção das amostras de In_2O_3 .

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Óxido de Índio	In_2O_3	99,99	Aldrich
Óxido de Érbio	Er_2O_3	99,9	Aldrich
Óxido de Lantânio	La_2O_3	99,99	Aldrich
Ácido Nítrico P.A.	HNO_3	65	Sigma-Aldrich
Hidróxido de potássio	KOH	85,0	Synth
Polietilenoglicol (200)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$	-	Sigma - Aldrich
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,5	Synth

Primeiramente preparou-se a solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) a partir do In_2O_3 comercial, do HNO_3 e com o emprego de aquecimento. Para a síntese do óxido de índio puro, foram utilizados 14,40 mL da solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) preparada, 2,0 mL de polietilenoglicol 200 (PEG 200) e 40 mL de água destilada. O valor de pH foi elevado a aproximadamente 9,7 com a adição da solução de hidróxido de potássio (KOH) 2 mol.L^{-1} .

As soluções dos íons TR^{3+} foram preparadas a partir dos óxidos correspondentes, utilizando também o HNO_3 e aquecimento. As amostras dopadas com La foram obtidas com a adição estequiométrica da solução de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (1,0 and 4,0 mol%), sob constante agitação. O mesmo foi feito para as amostras dopados com Er, utilizando uma solução de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

As soluções foram transferidas para o recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) que foi inserido no reator, e em seguida o reator foi selado. Sob as condições do método hidrotérmico de micro-ondas, o sistema reacional foi aquecido a uma temperatura de 140 °C por 2 minutos, com taxa de aquecimento de 5 °C/minuto. A pressão dentro do autoclave ficou estabilizada em 2,5 atm. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol, secos em estufa e submetidos à calcinação em um forno micro-ondas, similar ao doméstico, a uma temperatura de 350 °C por 2 minutos, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, para obtenção das nanoestruturas de $\text{In}(\text{OH})_3$. O esquema da síntese está apresentado na Figura 7.

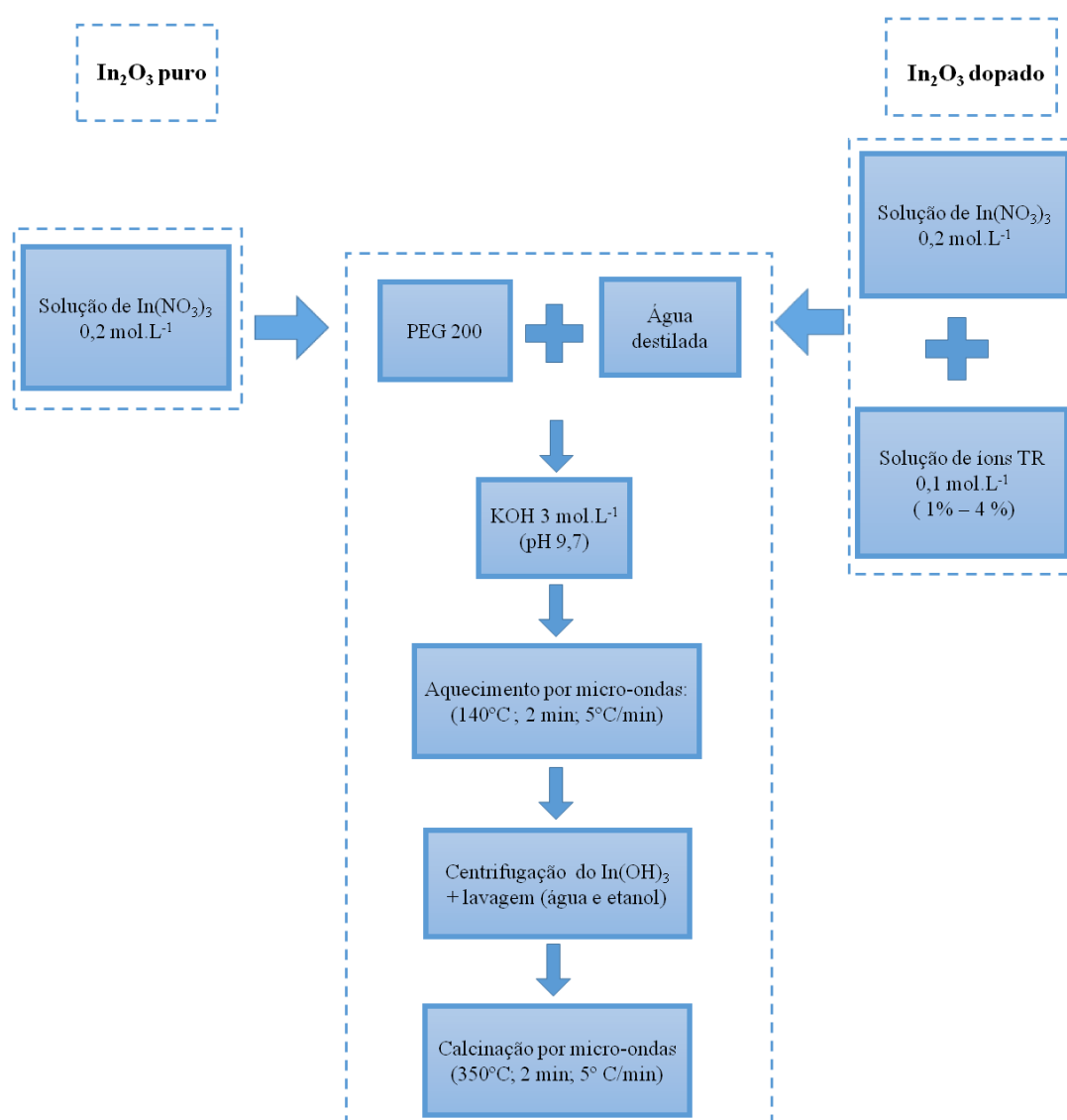


Figura 7. Fluxograma representativo das sínteses das nanoestruturas de In_2O_3 puro e dopado.

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800 W). Como garantia de um melhor desempenho, segurança e controle durante as sínteses, o painel eletrônico do forno de micro-ondas foi desativado e o funcionamento do magnetron foi diretamente ligado ao comando de um controlador externo de temperatura. Todos os equipamentos metálicos do sistema foram aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que possa causar danos ao equipamento. A célula reacional para o processamento hidrotérmico foi quase toda constituída em Teflon, pois é inerte e um bom isolante térmico.

A Figura 8 apresenta o sistema hidrotérmico de micro-ondas empregado nesta síntese.



Figura 8. Sistema hidrotérmico de micro-ondas.

Na Figura 9 estão apresentados os componentes do reator, onde (1) constitui a parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), (2) é o reator de teflon, (3) é o copo de teflon, (4) parafusos de encaixe e aterramento, (5) borracha vedadora, (6) fita veda-rosca, e (7) são as ferramentas para vedação do reator.



Figura 9. Acessórios utilizados no sistema hidrotérmico de micro-ondas

A partir da calcinação dos precursores $\text{In}(\text{OH})_3$ puro e dopados em um forno mufla com aquecimento por micro-ondas (Fortelab – 1200W), a 350 °C durante 2 minutos e com uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, foram obtidos os pós de In_2O_3 puro e dopados. A Figura 10 mostra o equipamento onde foi realizada a calcinação.



Figura 10. Forno mufla com aquecimento por micro-ondas.

O emprego desse equipamento permite um aquecimento rápido e uniforme do material. Esse forno é constituído basicamente por uma câmara de queima com material micro poroso de fibra pré-moldada que suporta até 1400 °C; por placas de carbetto de sílcio instaladas nas laterais da mufla de queima, sem contato com as amostras; por um sensor de temperatura termopar instalado no centro da câmara de queima e por um controlador de temperatura composto por um sistema micro processado, leitura digital e memória de rampas e patamares.

3.2 Técnicas de Caracterização das Amostras

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Para investigar a estrutura e a influência dos dopantes na fase de In_2O_3 formada, foram realizadas medidas de difratometria de raios X em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40kV e 40 mA em um intervalo de 2θ de 10 a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e com acumulação de 1s/ponto.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das fases obtidas para as amostras de In_2O_3 . Por Raman podem ser observados modos vibracionais e as bandas características do sistema analisado e, ainda, o ordenamento a curta distância das ligações. Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier foram realizadas à temperatura ambiente com um espectralômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com laser de Nd-YAG, λ de 1064 nm, operado em 100 mW com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As morfologias das amostras de óxido de índio foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) possui a vantagem de oferecer imagens com melhor resolução. As imagens das amostras de In_2O_3 foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Tecnai G2F20, operado a 200 KV.

3.3.4 Espectroscopia na região Ultravioleta e visível (UV-vis)

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo reflectância difusa com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm. Utilizou-se sulfato de bário (BaSO_4) como material de referência.

Por espectroscopia de reflectância na região do visível foram observadas as bandas de transições f-f do íon Er^{3+} inserido na rede do In_2O_3 .

3.3.5 Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência associada às outras técnicas de caracterização permite uma avaliação do grau de ordem e desordem estrutural das amostras. O comprimento de onda de excitação ($\lambda = 350,7$ nm) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros e prismas adequados para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados através de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

A decomposição das bandas de emissão fotoluminescente foi realizada pelo programa PeakFit (versão 4.05) que permite identificar e quantificar os picos, a função Gaussiana foi utilizada para ajuste de cada componente da banda larga de FL que foi determinada a área e sua porcentagem de área.

3.3.6 Fotocatálise

Foram realizados testes preliminares para avaliação da eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados frente à degradação do azul de metileno. Após a degradação as

alíquotas retiradas foram mantidas em repouso para decantação da parte sólida (catalisador) e foram medidas as absorbâncias das mesmas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 1201, a partir de uma curva de calibração.

4. Resultados e Discussão

4.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro e dopado com diferentes concentrações de íons Er^{3+} e La^{3+} obtidas à 140°C durante 2,0 min sob condições hidrotermais. Foram observados, para todas as amostras, picos de difração referentes à estrutura cúbica do hidróxido de índio, indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 16-0161. A presença de uma segunda fase com picos em $25,9^\circ$ e $33,7^\circ$, correspondentes à estrutura ortorrômbico do oxi-hidróxido de índio (InOOH) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 22-0336, foi observada para as amostras dopadas com os íons TR^{3+} . O curto tempo de reação na preparação destes materiais indica a eficiência do método hidrotérmico de micro-ondas na obtenção de nanopartículas de $\text{In}(\text{OH})_3$ e na incorporação dos íons terras-raras Er^{3+} e La^{3+} à rede do hidróxido.

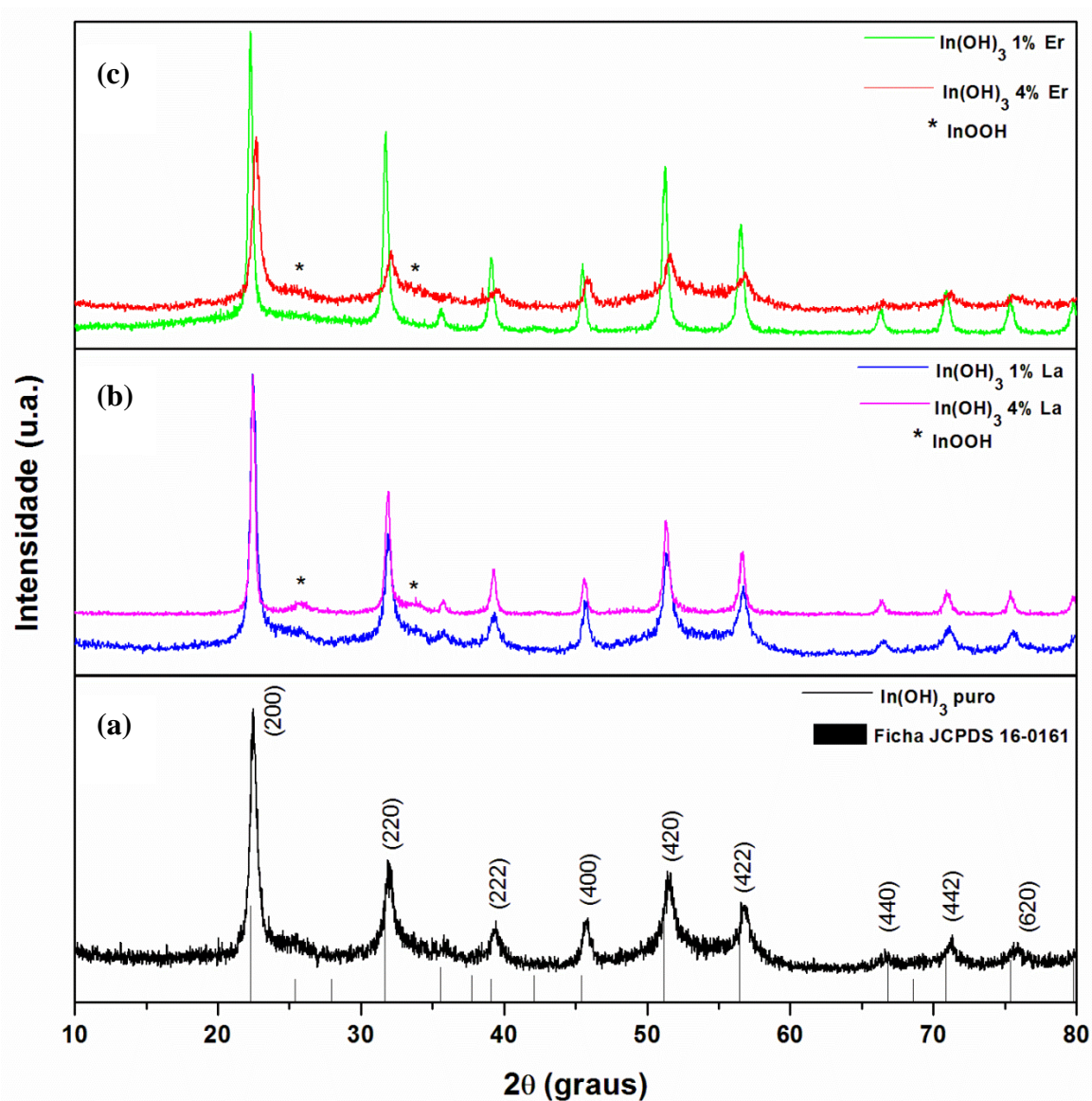


Figura 11. Difratomogramas de raios X para as amostras de In(OH)_3 puro (a), dopado com íons La^{3+} (b) e com Er^{3+} (c) obtidas após o tratamento hidrotérmico de micro-ondas.

Para obtenção dos materiais de óxido de índio puro e dopado com íons La^{3+} e Er^{3+} , os precursores de In(OH)_3 foram submetidos à calcinação em forno de micro-ondas à 350°C por 2 min, sendo os difratogramas de raios X apresentados na Figura 12. A partir da análise desses observa-se que houve a formação de uma fase única cúbica do In_2O_3 (c- In_2O_3), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 06-0416 para a amostra de In_2O_3 puro. Os difratogramas das amostras de In_2O_3 dopado com íons TR apresentam um pico em $2\theta = 32,63^\circ$, que corresponde ao plano (110) da fase romboédrica do In_2O_3 (r- In_2O_3), de acordo com a ficha cristalográfica nº JCPDS nº 72-0683.

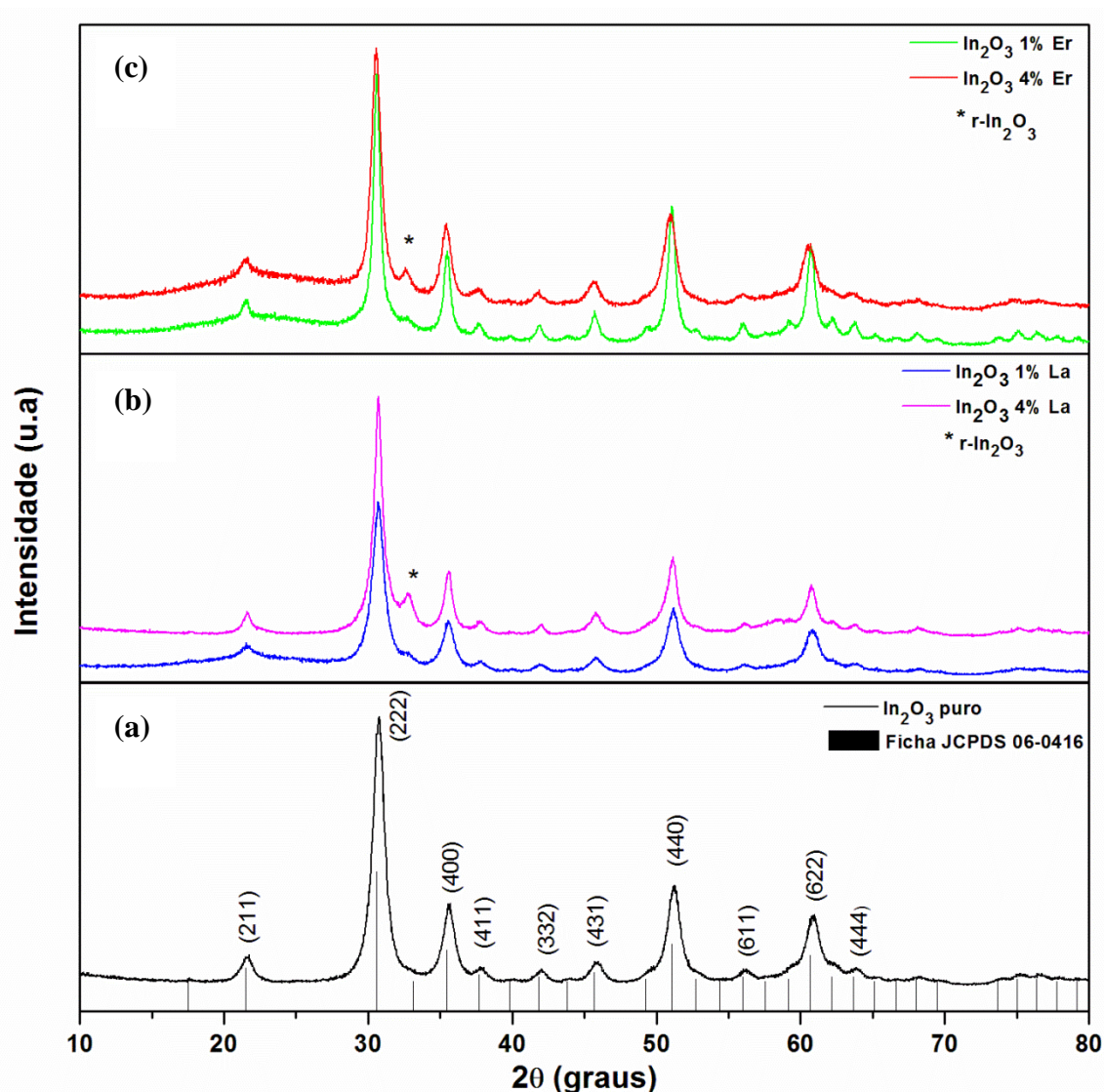


Figura 12. Difratomogramas de raios X para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado 1% e 4% La^{3+} (b) e com 1% e 4% Er^{3+} (c) obtidas após a calcinação em forno de micro-ondas.

Ao analisar a Figura 12 (b) e (c), nota-se, portanto, uma mistura de fases cúbica e romboédrica, e que o aumento da concentração dos íons La^{3+} e Er^{3+} na estrutura do In_2O_3 causa um aumento da intensidade relativa do pico (110) da fase romboédrica. A presença e a concentração dos dopantes influenciam na fase formada do óxido de índio, uma vez que a adição dos mesmos provoca um rearranjo estrutural favorecendo a formação da segunda estrutura, indicada pela presença de mistura de fases $\text{c-In}_2\text{O}_3$ e $\text{r-In}_2\text{O}_3$.

Esses resultados seguem as observações de Wang et al. (2010), que em seu trabalho relata que íons lantanídicos de grande raio iônico exibem uma tendência à distorção da nuvem eletrônica, devido a maior polarizabilidade, favorecendo assim, a

formação de estruturas hexagonais. Essa estabilização da fase hexagonal é explicada termodinamicamente, sendo a energia de formação é definida como a diferença entre o nanocristal e os seus átomos isolados, por célula unitária.

No presente trabalho, atribui-se a formação da fase romboédrica ao fato de que a energia de formação por átomo na fase romboédrica diminui quando o íon In^{3+} é substituído pelo íon TR^{3+} , indicando que o In_2O_3 dopado é mais estável na fase romboédrica.

Na Tabela 3 seguem os valores de largura à meia altura obtidos a partir do pico mais intenso (222) dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 13. Os valores indicam que a dopagem com íons TR induz a uma melhor organização da estrutura a longo alcance, aumentando assim a cristalinidade da amostra, o que é evidenciado pelos menores valores de largura à meia altura apresentados.

Tabela 3. Valores de largura à meia altura do pico (222) dos difratogramas de raios X das amostras de In_2O_3 sintetizadas.

In_2O_3	Largura à meia altura
Puro	0,92
1% La	0,89
4% La	0,66
1% Er	0,51
4% Er	0,74

É importante salientar que o pequeno tamanho das partículas também influencia a largura dos picos nos difratogramas de raios X. As intensidades difratadas podem ocorrer em valores de 2θ um pouco superiores ou inferiores ao valor do ângulo de Bragg resultando em um efeito de alargamento dos picos face à dimensão das partículas. O maior valor de largura à meia altura apresentado para a amostra de In_2O_3 puro pode estar relacionado ao tamanho das partículas.

Os picos observados nos difratogramas de raios x resultam da reflexão da luz incidente sobre o material em análise. Bragg (1913) postulou que o feixe de raios X incidente é refletido de forma especular pelos planos cristalinos, isto é o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e que um conjunto de feixes incidindo sobre o conjunto de planos podem sofrer uma interferência construtiva, a condição para que isto

ocorra é de que o espaçamento interplanar seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente, como é mostrado na equação abaixo.

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

A Equação 3 é conhecida como Lei de Bragg, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência. Em difração de raios x, conhece-se o λ , mede-se θ e determina-se d , que é característico para cada material.

A Figura 13 mostra a região ampliada do pico (222) nos difratogramas de raios X, indicando o efeito da presença do dopante na rede cristalina. A inserção dos íons Er^{3+} levou a um deslocamento para menores valores de 2θ , e no caso dos íons La^{3+} para valores maiores.

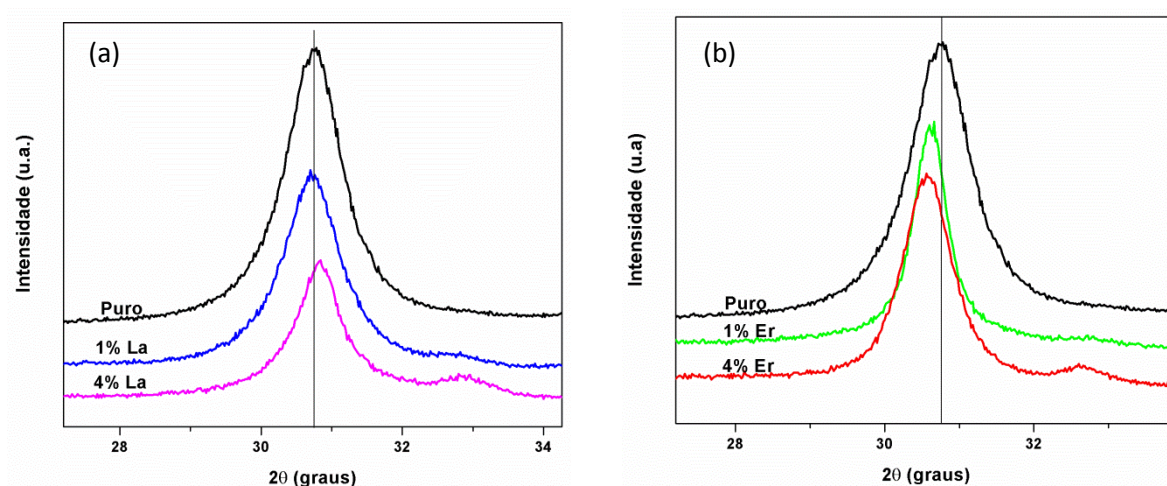


Figura 13. Região ampliada dos difratogramas de raios X para as amostras de In_2O_3 pura e dopadas com íons La^{3+} em (a) e com Er^{3+} em (b) obtidas após a calcinação em forno de micro-ondas.

Krishna et al. (2015), observou a partir das amostras sintetizadas de óxido de índio dopadas com Fe, que com o aumento da concentração do dopante houve um deslocamento do pico (222) para ângulos menores. Esse fenômeno foi atribuído à presença do Fe intersticial na rede do In_2O_3 , considerando que os valores de constante de rede e volume da célula apresentam aumento com a elevação da concentração do dopante.

Wang et al. (2010) verificou deslocamento de picos para ângulos menores em função do aumento da concentração dos íons Gd^{3+} na estrutura do NaYF_4 . De acordo com o referido autor, esse resultado é decorrente da expansão da célula unitária, que ocorre devido a substituição dos íons Y^{3+} por íons de raio maior, nesse caso íons Gd^{3+} .

Para Baqiah et al. (2015), o deslocamento do pico (222) para maiores ângulos sugere que houve uma redução nos valores dos parâmetros de rede como resultado da substituição dos íons In^{3+} ($r = 0,80 \text{ \AA}$) pelos íons Co^{2+} ($r = 0,75 \text{ \AA}$).

O deslocamento do pico (222) nos difratogramas está relacionado com alterações causadas aos parâmetros da célula devido à inserção de dopantes na rede cristalina do In_2O_3 . Nas amostras sintetizadas, ambos os íons TR inseridos, Er^{3+} ($r = 0,89 \text{ \AA}$) e La^{3+} ($r = 1,03 \text{ \AA}$), apresentam valores de raio iônico maiores que o íon a ser substituído, In^{3+} ($r = 0,80 \text{ \AA}$). Esses valores de raio iônico levam em consideração o íon hexacoordenado [SHANNON, 1976].

De acordo com Wang et al. (2010) e Baqiah et al. (2015), seria esperado tanto para a dopagem com Er^{3+} quanto para a dopagem com La^{3+} , que o deslocamento do pico (222) ocorresse para ângulos menores devido à uma expansão da célula unitária. No entanto, observa-se o deslocamento do pico (222) para o In_2O_3 dopado com íons La^{3+} ocorre de modo menos acentuado para maiores ângulos, e para o In_2O_3 dopado com íons Er^{3+} ocorre o deslocamento para menores ângulos.

A Figura 14 ilustra os gráficos obtidos a partir do método de refinamento Rietveld para as amostras de In_2O_3 puro e dopado com os íons TR³⁺. Os parâmetros de rede, bem como os volumes da célula unitária de cada amostra foram calculados pelo método de refinamento de Rietveld. O método de refinamento Rietveld da estrutura foi feito utilizando o programa General Structure Analysis System (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI [LARSON et al., 2004]. Nesse método a estrutura cristalina é refinada de modo a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se assemelhe ao máximo ao difratograma observado experimentalmente. Dessa forma é possível extrair informações relacionadas à estrutura cristalina do material como parâmetros de rede, quantificação das fases e posições atômicas [BUHA et al., 2007; YAN et al., 2009; GONZÁLEZ et al., 2012].

Os resultados obtidos pelo método de refinamento Rietveld mostram um aumento do volume da célula unitária como efeito da dopagem com íons La^{3+} (Figura 14b - c). Segundo Suwanboon et al. (2013) esse comportamento deve estar relacionado a uma preferência dos íons La^{3+} pela ocupação por sítios intersticiais, isso ocorre devido à grande diferença de raio iônico entre o La^{3+} e o In^{3+} , o que desfavorece a ocupação substitucional.

O deslocamento do pico (222) para menores ângulos para a dopagem com íons Er^{3+} propõe um aumento do volume e dos valores de parâmetros de rede da célula, efeito do maior raio iônico em relação ao íon In^{3+} , o que é confirmado pelo refinamento Rietveld apresentado na Figura 14(d – e).

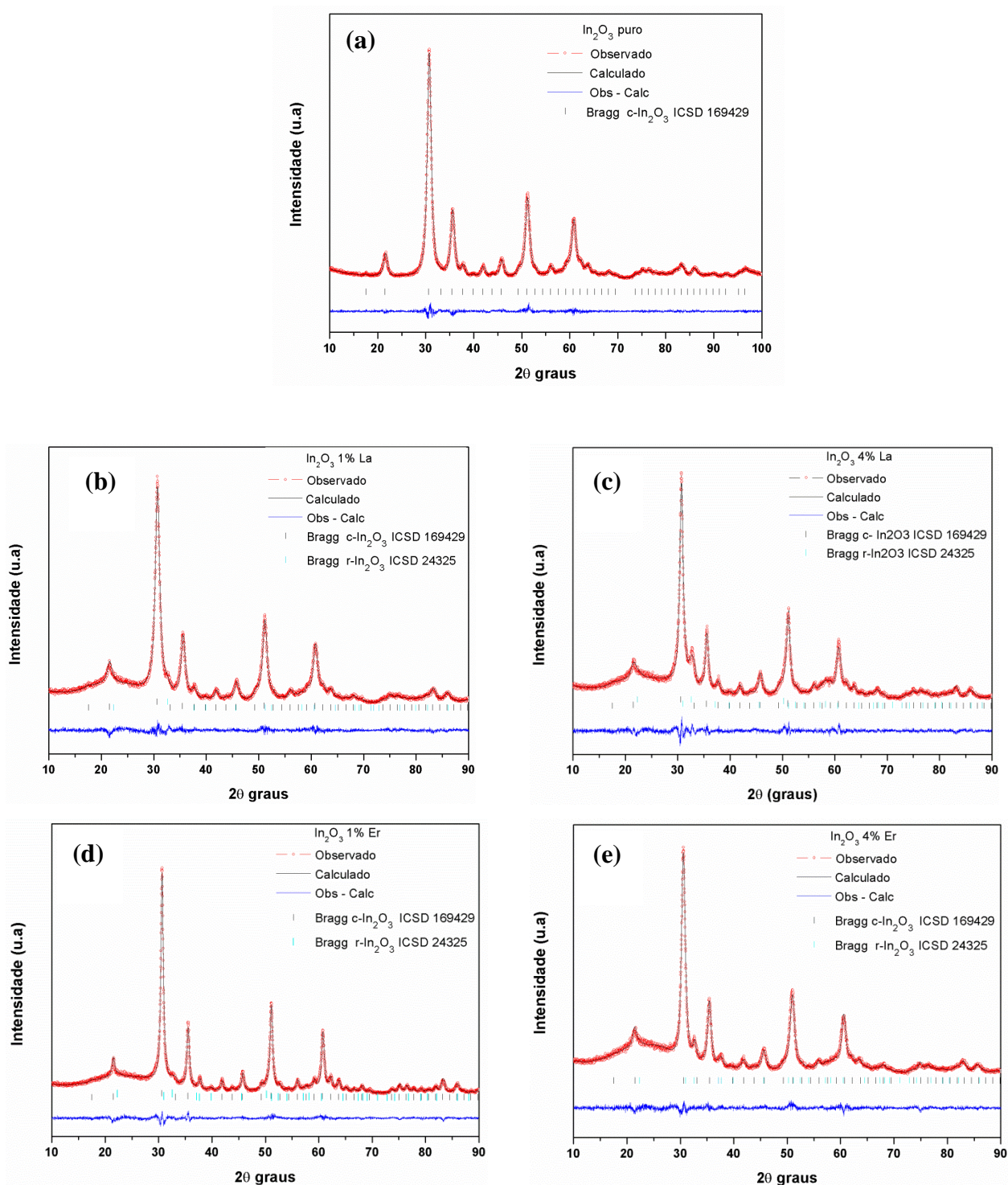


Figura 14. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 1% La (b), com 4% La (c), com 1% Er (d) e com 4% Er (e).

Os gráficos de refinamento de Rietveld com a plataforma GSAS mostram uma boa correlação entre os padrões de difração observados e calculados, assim como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg.

Os valores dos coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_p , R_{Bragg} e χ^2) apresentados na Tabela 4 encontram-se dentro dos parâmetros aceitáveis para um bom refinamento.

Tabela 4. Coeficientes de confiabilidade obtidos para cada amostra.

In₂O₃	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
Puro	6,23	4,65	1,09	1,191
1% La	5,96	4,52	1,06	1,174
4% La	6,31	4,98	1,63	1,459
1% Er	6,19	4,77	2,33	1,590
4% Er	5,81	4,51	2,05	1,385

As Tabelas 5 e 6 mostram os valores calculados a partir do método de refinamento Rietveld para os parâmetros de rede das fases cúbica e romboédrica para as amostras de In₂O₃ puro e dopado com os íons TR³⁺ sintetizadas no presente trabalho.

Tabela 5. Valores dos parâmetros de rede da fase cúbica do In₂O₃ obtidos pelo método de Rietveld.

In₂O₃	Fase cúbica		
	a=b=c (Å)	V(Å³)	Fração da fase (%)
Puro	10,1110(3)	1033,687(96)	100,0
1% La	10,1184(2)	1035,954(87)	90,4
4% La	10,1202(5)	1036,500(159)	80,3
1% Er	10,1175(1)	1035,676(51)	90,1
4% Er	10,1504(7)	1045,823(244)	87,3

Tabela 6. Valores dos parâmetros de rede da fase romboédrica do In₂O₃ obtidos pelo método de Rietveld.

In₂O₃	Fase romboédrica			
	a=b (Å)	c (Å)	V(Å³)	Fração da fase (%)
Puro	-	-	-	-
1% La	5,5053(19)	14,4869(183)	380,253(463)	9,6
4% La	5,4842(11)	14,5053(10)	377,824(261)	19,7
1% Er	5,4764(25)	14,4832(141)	376,181(378)	9,9
4% Er	5,5314(140)	14,6212(431)	387,432(2,700)	12,7

Os valores apresentados nas tabelas 5 e 6 indicam que a inserção dos íons TR³⁺ gera distorções na rede do In₂O₃, visto que a dopagem resultou em maiores valores de parâmetros de rede e consequentemente maior volume de célula unitária.

Ao analisarmos as amostras, em relação à concentração do dopante, nota-se que a maior quantidade de dopante na rede provoca um aumento da fração da fase romboédrica em detrimento da fase cúbica.

A característica do íon dopante inserido também foi avaliada, constata-se que cada tipo de íon afetou a estrutura da matriz de modo distinto, sendo que o efeito do íon é melhor observado para as amostras dopadas com 4% TR^{3+} .

A dopagem com íon lantânio causa uma menor alteração no volume da célula unitária cúbica e a presença desse íon provoca uma intensificação da formação da fase romboédrica (19,7%). Enquanto que os valores para as amostras dopadas com 4% de Er^{3+} mostram um aumento no volume da célula unitária, que variou em $12,136 \text{ \AA}^3$ em relação à amostra de In_2O_3 puro e nota-se a formação de uma fração menor (12,695%) da fase romboédrica, em comparação à amostra dopada com 4% de La^{3+} .

A partir dos dados do refinamento Rietveld foram geradas as estruturas cúbica e romboédrica do óxido de índio, utilizando o programa Crystal Maker (Versão 2.2.4.445) para Windows, que estão representadas na Figura 15.

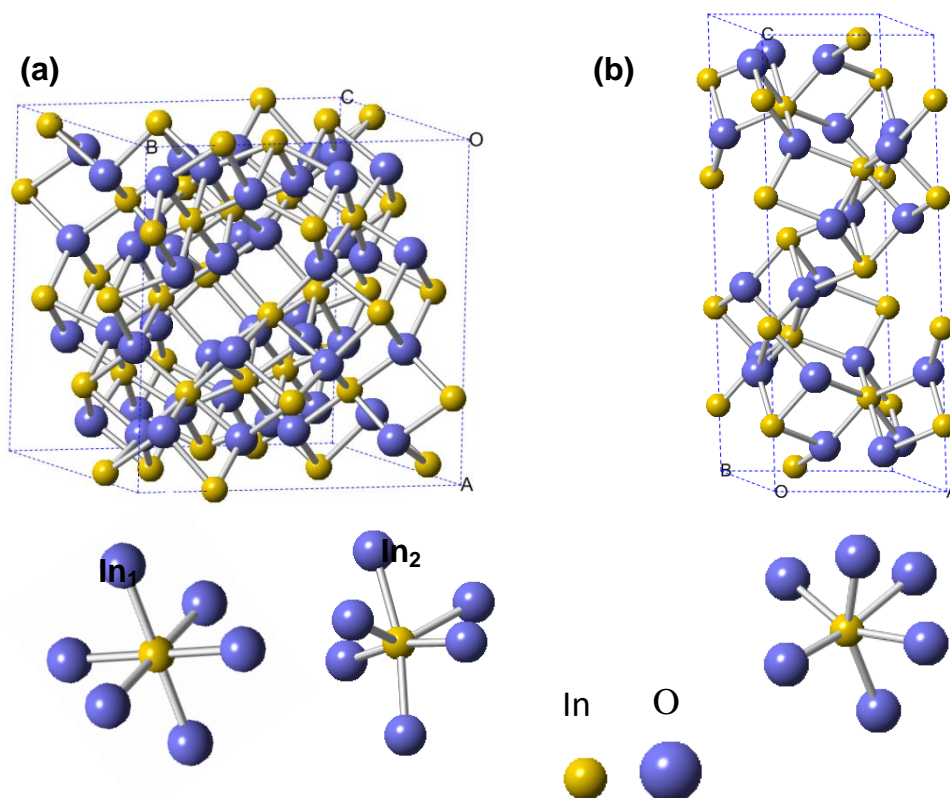


Figura 15. Representação das estruturas cúbica (a) e romboédrica (b) obtidas do Refinamento Rietveld para a amostra de óxido de índio dopada com 4% de Er^{3+} .

Como mostrado na Figura 15, a estrutura do c-In₂O₃ possui dois tipos de sítios para o átomo de In, o qual está rodeado por átomos de O. Os átomos de In experimentam dois ambientes, no primeiro ele está hexacoordenado com os átomos de oxigênio e no segundo em uma coordenação de pirâmide trigonal. Enquanto que o r-In₂O₃ consiste em átomos de índio circundados por átomos de oxigênio em uma coordenação de bipirâmide trigonal [LIU et al., 2013]. De acordo com os resultados apresentados, a mistura de fases é decorrente de um rearranjo da estrutura com o propósito de alcançar um sistema com menor energia após a inserção dos íons TR³⁺ na matriz.

4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece informações estruturais de ordem local, ou seja, de curto alcance. Neste estudo as amostras de In₂O₃, puro e dopado, foram analisadas por espectroscopia Raman a temperatura ambiente para identificação das principais bandas e modos vibracionais e compreensão dos efeitos resultantes da presença dos íons Er³⁺ e La³⁺ na estrutura do In₂O₃.

O In₂O₃ de estrutura cúbica de corpo centrado (c - In₂O₃) pertence ao grupo espacial *Ia3*, *T_h*⁷. Essa estrutura contém dois tipos de cátions: 8 In³⁺ com simetria lateral *S*₆ e 24 In³⁺ com simetria pontual *C*₂. Os 48 átomos de oxigênio presentes na célula cúbica de corpo centrado estão em posições genéricas com simetria lateral *C*₁. Para esta estrutura os seguintes modos vibracionais são previstos: 4*A_g*+4*E_g*+14*T_g*+5*A_u*+5*E_u*+16*T_u*. As vibrações com simetria *A_g*, *E_g* e *T_g* são ativas no Raman e inativas no infravermelho, enquanto que as vibrações *T_u* são ativas no infravermelho e inativas no Raman. As vibrações *A_u* e *E_u* são inativas tanto no infravermelho quanto na espectroscopia Raman [WANG et al., 2008.; LIU et al., 2013]

O óxido de índio na estrutura romboédrica (r-In₂O₃) pertence ao grupo espacial *R*_{3c}, *D*_{3d}⁶. A célula unitária primitiva contém duas unidades de In₂O₃ e os átomos de índio estão coordenados octaedralmente com duas camadas de átomos de oxigênio. A simetria local para os átomos de In é *C*₃, enquanto que os átomos de O estão localizados em pontos de simetria *C*₂. A representação irreduzível dos modos ópticos para o cristal são 2*A*_{1g}+2*A*_{1u}+3*A*_{2g}+2*A*_{2u}+5*E_g*+4*E_u* e a representação irreduzível para os modos acústicos são 1*A*_{2u} + 1*E_u*. Como a célula unitária primitiva possui um centro de simetria, em primeira ordem, todas as vibrações que são permitidas no Raman são proibidas no infravermelho e vice versa. As vibrações com simetria *A*_{1g} e *E_g* são ativas no Raman e inativas no infravermelho,

enquanto que as vibrações A_{2u} e Eu são ativas no infravermelho e inativas no Raman. As vibrações A_{1u} e A_{2g} são inativas em ambos [WANG et al., 2008].

Os espectros Raman obtidos das amostras de óxido de índio são apresentados na Figura 16.

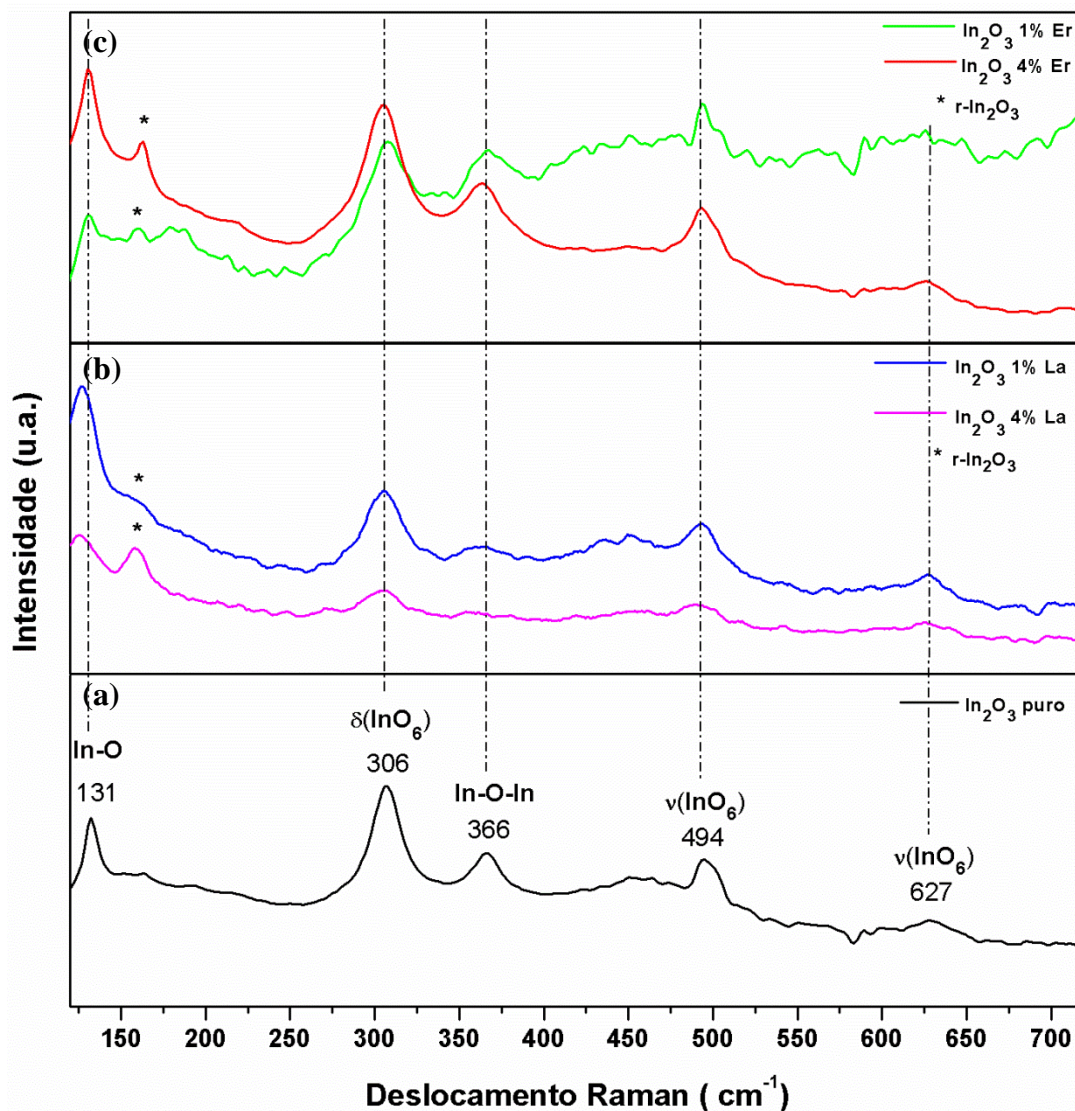


Figura 16. Espectros Raman das amostras de In₂O₃ puro (a), e dopado com íons La³⁺(b) e Er³⁺(c).

O In₂O₃ puro apresenta bandas características em 131, 306, 366, 494 e 627 cm⁻¹, de acordo com os modos vibracionais da estrutura cúbica de corpo centrado. A banda em 131 cm⁻¹ pertence ao modo vibracional In-O da estrutura cúbica do In₂O₃ [YIN et al., 2009]. Em 306 cm⁻¹ a banda é atribuída à deformação angular dos octaedros $\delta(\text{InO}_6)$; e as outras duas em 494 e 627 cm⁻¹ referem-se o estiramento dos octaedros $\nu(\text{InO}_6)$. A banda em 366 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento em In-O-In [YIN et al., 2009; ZHANG et al., 2013].

A banda adicional observada em 162 cm^{-1} nas amostras dopadas é correspondente ao modo $A_1(\text{TO})$ da estrutura romboédrica ($r\text{-In}_2\text{O}_3$) [WANG et al., 2008; LI et al., 2013]. Esse resultado indica a coexistência das fases cúbica e romboédrica do In_2O_3 , corroborando assim com os resultados obtidos nos difratogramas de raios X.

Os valores de largura à meia altura expressam o grau de desordem estrutural a curto alcance. A partir desses valores, que estão apresentados na Tabela 7, é possível analisar o efeito da inserção dos íons TR^{3+} na estrutura do In_2O_3 .

Tabela 7. Valores de largura à meia altura relativa ao pico em 306 cm^{-1} no Raman

In_2O_3	Largura à meia altura
Puro	15,7
1% La	21,92
4% La	24,11
1% Er	15,5
4% Er	18,9

Os valores de largura à meia altura mostram que a dopagem origina perturbações na rede cristalina, os maiores valores estão apresentados para a dopagem com íons La^{3+} , o que indica um maior grau de desordem estrutural a curto alcance.

Uma tendência similar foi observada por Wang et al. (2010), que confirmou que a influência dos íons TR^{3+} na estrutura do cristal surge da forte dependência do tamanho e da polarizabilidade do íon dopante. A incorporação dos íons Er^{3+} e La^{3+} promove uma tendência à distorção da nuvem eletrônica devido ao aumento da intensidade de polarização [ZHANG et al., 2013].

O íon La^{3+} por possuir raio iônico maior que o do íon Er^{3+} , possui a capacidade de promover uma maior distorção da nuvem eletrônica, e consequentemente das ligações.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) referentes aos precursores obtidos após o tratamento hidrotérmico de micro-ondas estão apresentadas na Figura 17.

A amostra de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro é constituída por nanopartículas aglomeradas. Ao analisar as imagens das amostras de $\text{In}(\text{OH})_3$ dopadas com 1% La^{3+} , 4% La^{3+} e 1% Er^{3+} nota-se uma tendência à formação de partículas cúbicas, com arestas com tamanho em torno de 25 nm.

O crescimento e a morfologia da partícula sofrem influência do grau de saturação do meio reacional, da taxa de difusão, das espécies presentes na superfície dos cristais e consequentemente das energias superficial e interfacial envolvidas no processo [TANG et al., 2005]. A partir dos resultados obtidos, infere-se que a concentração dos íons dopantes interfere significativamente na morfologia e no tamanho das partículas sintetizadas.

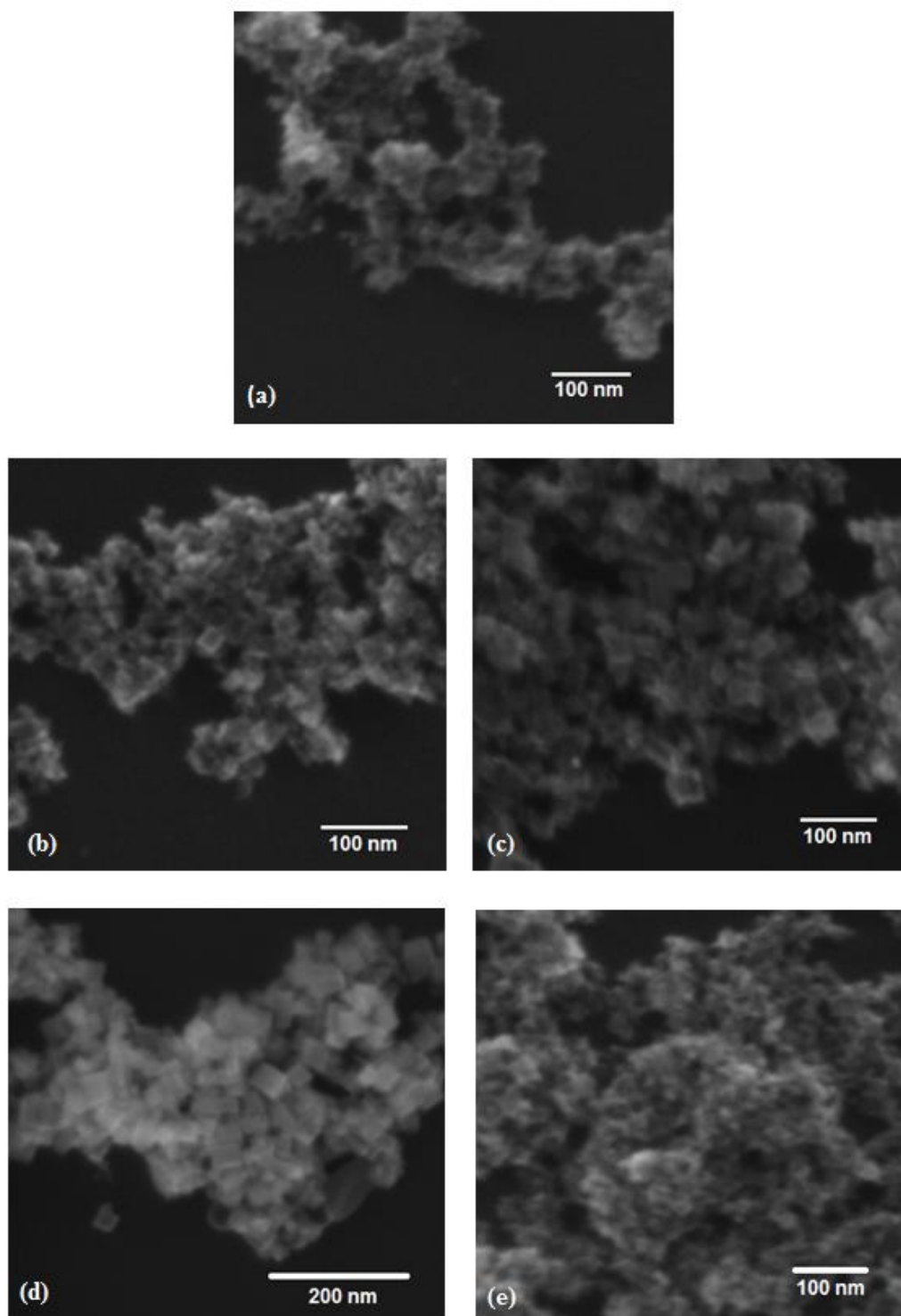
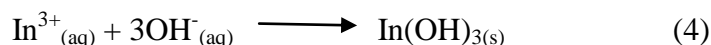


Figura 17. Imagens de MEV-FEG das amostras de $\text{In}(\text{OH})_3$ puro(a), dopado com 1% de La^{3+} (b), com 4% de La^{3+} (c), com 1% de Er^{3+} (d) e com 4% de Er^{3+} (e).

A utilização do método hidrotérmico de micro-ondas proporciona uma rota sintética que utiliza baixas temperaturas e curtos períodos de reação, e a capacidade de aquecer diretamente a solução, minimiza consideravelmente o efeito dos gradientes térmicos,

promovendo um aquecimento mais uniforme da solução [MARINHO et al, 2012]. Durante a reação hidrotérmica de micro-ondas temos a formação do hidróxido de índio a partir dos íons In^{3+} e das hidroxilas provenientes da base adicionada à solução. A nucleação do $\text{In}(\text{OH})_3$ a partir dos íons In^{3+} é favorecida pela presença do hidróxido, de acordo com a equação 4.



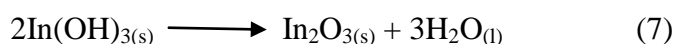
O polietilenoglicol (PEG) é um surfactante não iônico de fórmula molecular $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$. No presente trabalho foi utilizado o PEG 200, $n = 200$, o qual apresenta alta polaridade [SHAHI et al., 2013]. A estrutura do surfactante é importante na definição da morfologia e do tamanho das nanopartículas, o PEG atua na estabilização das moléculas de $\text{In}(\text{OH})_3$ pelas interações dipolo-iônicas, agindo sobre a superfície criando repulsões que evitam formação de aglomerados [ZHU et al., 2012; KHANNA et al., 2005].

Sob condições hidrotérmicas também pode ocorrer a formação do InOOH segundo as equações 5 e 6.



As condições de síntese para formação do $\text{In}(\text{OH})_3$ cúbico ou do InOOH ortorrômbico ainda não foram completamente esclarecidas [ZHUANG et al., 2007]. Gao et al. (2015), descreveu uma rota sintética, utilizando o método solvotermal, na qual o precursor $\text{In}(\text{OH})_3$ é transformado em InOOH com o aumento do tempo de reação. Outros autores reportam que a formação do InOOH é fundamental para a formação da estrutura romboédrica do In_2O_3 [YU et al., 2003; YU et al., 2004; CHEN et al., 2006].

Os precursores obtidos na síntese hidrotérmica de micro-ondas foram submetidos à calcinação por micro-ondas à temperatura de 350 °C durante 2 minutos, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, obtendo o óxido a partir da desidratação do correspondente hidróxido, de acordo com a Equação 7.



A calcinação por micro-ondas se apresenta como um método eficiente de aquecimento por possibilitar uma rápida organização estrutural do material, uma vez que o aquecimento por radiação de micro-ondas acontece do interior para a superfície das partículas de $\text{In}(\text{OH})_3$ [CAVALCANTE et al., 2008].

A Figura 18 mostra as imagens das amostras de In_2O_3 puro e dopado. Nota-se em (a) a formação de aglomerados de partículas nanométricas com forma arredondada. Conforme discutido anteriormente para o $\text{In}(\text{OH})_3$, observa-se que a inserção dos dopantes influencia na morfologia das partículas.

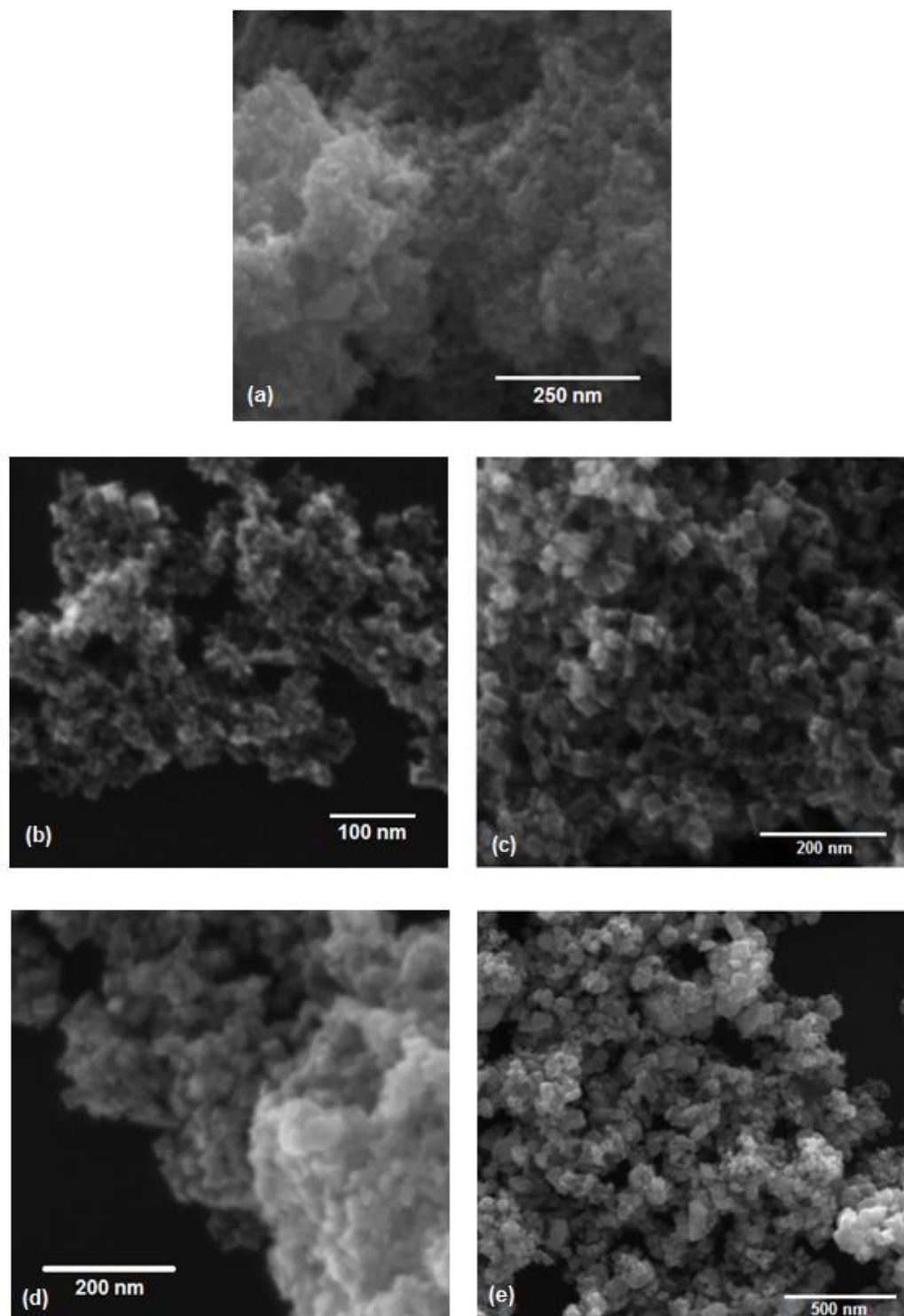


Figura 18. Imagens de MEV-FEG das amostras de óxido de índio puro(a), dopado com 1% de La^{3+} (b), com 4% de La^{3+} (c), com 1% de Er^{3+} (d) e com 4% de Er^{3+} (e).

Nas amostras dopadas com íons La^{3+} , as partículas apresentam formas predominantemente cúbicas, e constata-se que o aumento da concentração do dopante resulta em uma morfologia mais definida e homogênea, enquanto que as amostras dopadas com íons Er^{3+} são constituídas por partículas com formas mais arredondadas.

Autores relatam a síntese de micro e nanopartículas de In_2O_3 com morfologia cúbica, sendo esta forma considerada típica para o óxido de índio, por ser a mais amplamente obtida [DU et al., 2008; GUO et al., 2014; MOTTA et al., 2010].

Zeng *et al* (2011) verificou que a elevação da concentração do dopante Yb^{3+} na matriz do CeO_2 além de causar um aumento do tamanho das partículas, resultava em uma transição da morfologia esférica para a cúbica. Alterações morfológicas decorrentes do aumento da concentração do dopante, e consequentemente da transformação de fase, foram constatadas em trabalhos onde empregou-se dopagem em altas concentrações. [WANG et al., 2010; ZHANG et al., 2013]

A Figura 19 apresenta as imagens de campo claro das amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 4% Er^{3+} (b) e com 4% La^{3+} obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essa técnica permite a obtenção de imagens com uma resolução superior à da microscopia eletrônica de varredura (MEV), possibilitando estimar o tamanho e a morfologia de partículas que apresentam dimensões muito reduzidas. A imagem da amostra de In_2O_3 puro exhibe nanopartículas de formas arredondadas de tamanho em torno de 8 nm, e para a amostra dopada com 4% Er^{3+} as partículas também apresentam formas arredondadas, porém com tamanhos maiores, com cerca de 14 nm. A amostra de In_2O_3 dopada com 4% La^{3+} exhibe a formação de estruturas cúbicas, sendo possível notar um cubo de aresta de 25 nm. As imagens dos padrões de difração de elétrons para estas amostras seguem inseridas na Figura 19. Os planos cristalinos (hkl) foram calculados a partir dos diâmetros dos anéis observados.

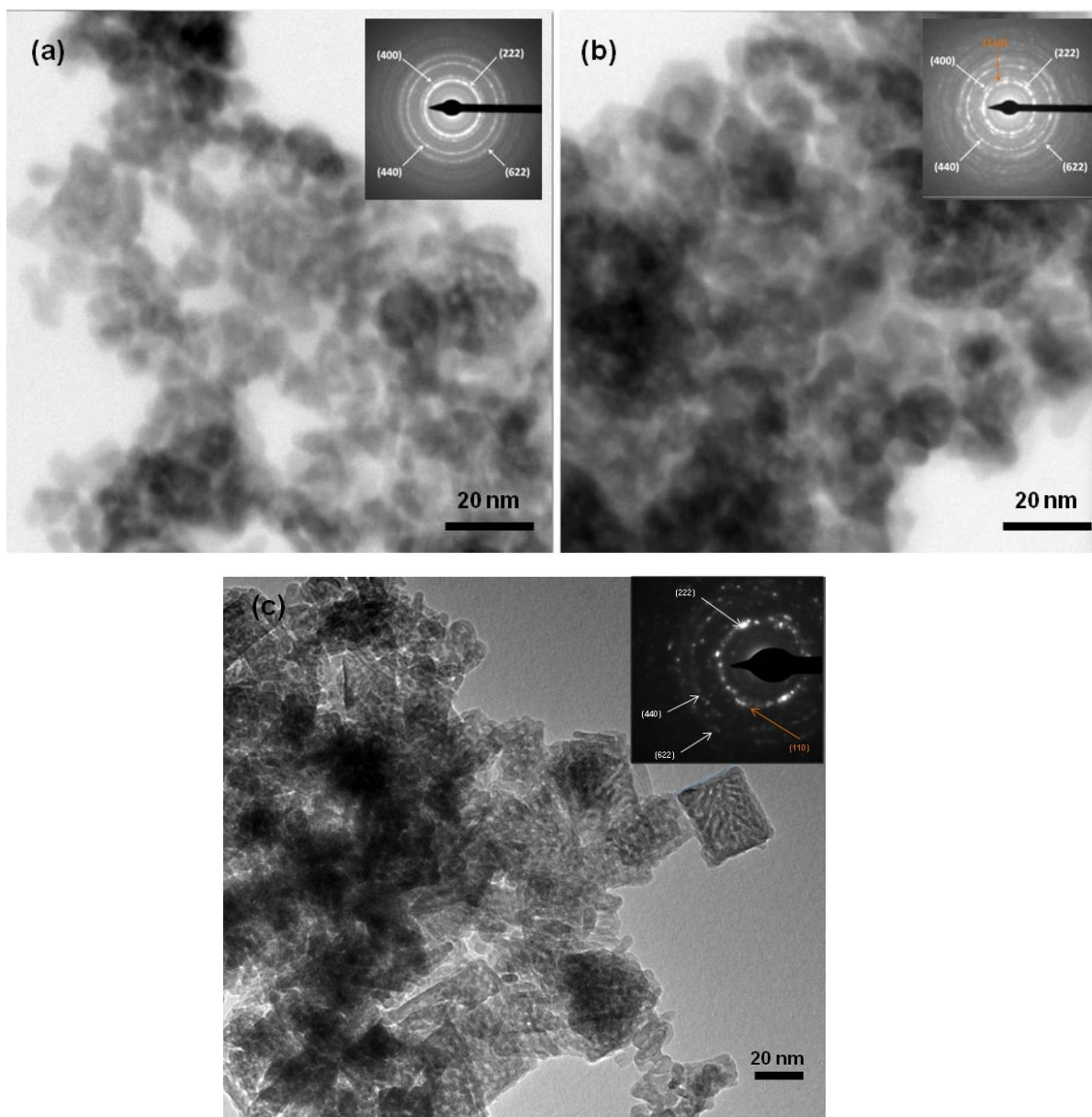


Figura 19. Imagens de MET de campo claro das amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 4% de Er^{3+} (b) e com 4% de La^{3+} (c). As imagens dos padrões de difração de elétrons estão inseridas.

O padrão de difração de elétrons das amostras de In_2O_3 puro é atribuído a fase cúbica do óxido de índio, apresentando correspondência aos planos cristalinos (222), (400) e (622), de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 06-0416. A partir da análise do padrão de difração de elétrons para as amostras dopadas com 4% de TR^{3+} nota-se o plano (110) referente à estrutura romboédrica do óxido de índio, segundo a ficha cristalográfica JCPDS 72-0683, evidenciando a mistura das fases cúbica e romboédrica.

As informações estruturais extraídas do padrão de difração de elétrons corroboram com os resultados obtidos por difratometria de raios X e por espectroscopia Raman, confirmando a formação da fase romboédrica nas amostras de óxido de índio dopadas.

4.4 Espectroscopia no Ultravioleta e visível (UV-vis)

Os espectros UV-visível das amostras de óxido de índio puro e dopadas estão apresentados na Figura 20, observa-se que o In_2O_3 não apresenta bandas de absorção no visível, pois possui orbitais 4d completamente preenchidos. Assim como a amostra pura, as amostras dopadas com o íon La^{3+} também não apresentam bandas de absorção, uma vez que esse íon apresenta configuração f^0 . Ao analisar os espectros, constata-se que com a dopagem houve uma diminuição da absorção na região do visível, o que é evidenciado pelo deslocamento dos espectros para menores valores de absorbância.

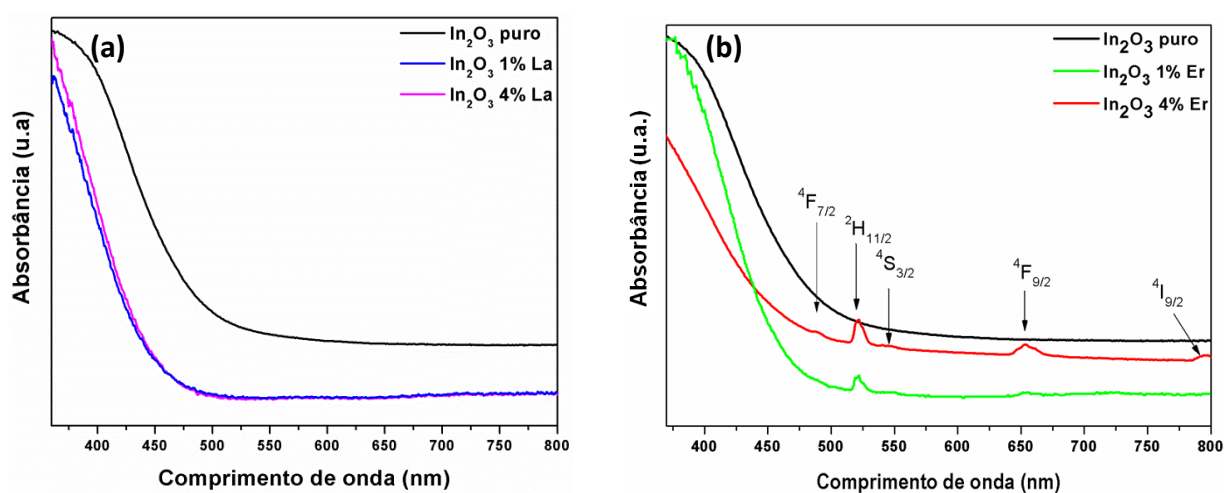


Figura 20. Espectros UV-vis das amostras de In_2O_3 dopadas com íons La^{3+} (a) e com Er^{3+} (b) comparadas com a amostra de In_2O_3 puro.

As amostras dopadas com Er^{3+} apresentam duas intensas de absorções em 521 e 653 nm, correspondentes a transições na camada $4f^{11}$ do íon Er^{3+} : $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$ e $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$, respectivamente. Em 490, 546 e 800 nm, há três bandas de menor intensidade atribuídas às transições $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ e $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$, nessa ordem [TIAN et al., 2014; WEI et AL., 2014]. A presença dessas bandas indica a presença de íons Er^{3+} na matriz do In_2O_3 , sendo possível notar que com o aumento da concentração do dopante houve um aumento na

intensidade dos picos de absorção. Na Figura 21 estão representados os níveis de energia para o Er^{3+} , com as respectivas transições observadas no espectro UV-vis.

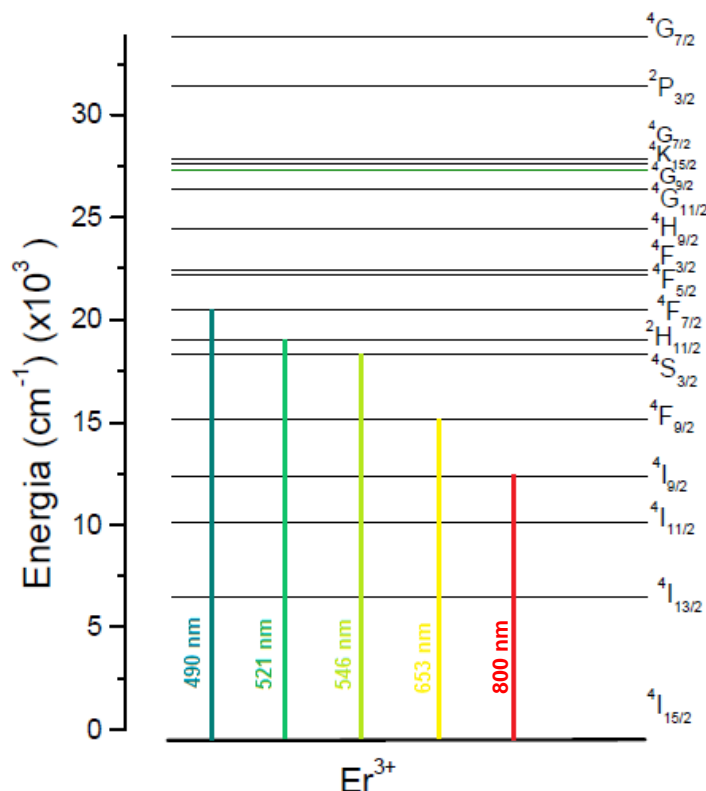


Figura 21. Níveis de energia do íon Er^{3+} e as transições eletrônicas observadas no UV-vis.

As propriedades optoeletrônicas do In_2O_3 ainda não estão claramente definidas, constituindo, portanto, uma área de intenso debate. O *band gap* do óxido de índio foi por muito tempo considerado como 3,75 eV. Recentemente medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) contestaram o valor de gap amplamente citado, em torno de 3,75 eV, e corrigiram seu valor para 2,7-2,9 eV. Mediante comparações entre cálculos teóricos e medidas experimentais, King *et al* (2009) determinou o *band gap* fundamental para o c- In_2O_3 e para o r- In_2O_3 sendo aproximadamente 2,93 e 3,02 eV, respectivamente. Walsh *et al.* (2008) demonstrou, utilizando espectroscopia de raios X, que a separação entre a Banda de valência e a banda de condução é muito menor do que a energia de *gap* previamente citada de 3,75 eV, suas medidas definiram um limite superior de 2,9 eV para o gap fundamental, 0,81 eV abaixo do ponto onde ocorre intensa absorção.

No presente trabalho a energia de *gap* de cada amostra foi calculada pela extrapolação linear da curva utilizando o método proposto por Kubelka Munk [PATTERSON

et al., 1977]. Para o cálculo as medidas de espectroscopia no UV-vis no modo de reflectância foram convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV). A equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda é dada pela Equação 8.

$$F(R_\infty) = (1 - R_\infty)^2 / 2 R_\infty = K/S \quad (8)$$

O *gap* óptico (E_{gap}) e o coeficiente de absorção de um óxido semiconductor (α) estão relacionados por meio da Equação 9.

$$\alpha hv = C_1(R_\infty(hv - E_{\text{gap}}))^n \quad (9)$$

Onde α é o coeficiente de absorção linear, hv é a energia dos fótons, C_1 é a constante de proporcionalidade e n é uma constante associada a diferentes tipos de transição eletrônica ($n = 1/2$ para transições permitidas e diretas, $n = 2$ para transições indiretas permitidas, $n = 3/2$ para transições diretas proibidas e $n = 3$ para transições indiretas e proibidas).

Os valores de *band gap* estimados foram de 2,89 para a amostra de In_2O_3 puro e de 3,26 e 3,21 eV para as amostras dopadas com 1% e 4% de La^{3+} respectivamente. Os valores de *gap* calculados para as amostras dopadas com 1% Er^{3+} e 4% Er^{3+} foram de 3,00 e 3,17 eV, respectivamente. A variação no valor de *gap* em nanocristais é considerada a manifestação mais explícita dos efeitos do confinamento quântico [RAO et al., 2007]. Baqiah et al. (2015) observou que a estrutura do *band gap* é significativamente influenciada pelo tamanho das nanoestruturas. Com a redução do tamanho em direção ao raio iônico de Bohr para o In_2O_3 (2,14 nm), ocorrem mudanças nos níveis de energia, e de acordo com Kundu et al. (2005), pode ocorrer a formação de hidrogênio excitônico devido à interação com ondas eletromagnéticas. No presente trabalho nota-se variações no valor de *band gap*, fato que poderia ser atribuída ao efeito do confinamento quântico, no entanto, o tamanho das nanoestruturas obtidas é maior que o raio excitônico de Bohr para In_2O_3 implicando que esse efeito não deve estar fortemente presente [KING et al., 2009; ALIABAD et al., 2013] .

Nas amostras de óxido de índio sintetizadas observa-se que a inserção dos íons terras raras leva a maiores valores de *band gap*, o que deve estar relacionado com a formação da fase romboédrica nas amostras dopadas, uma vez que essa fase apresenta um valor de *gap* maior do que a fase cúbica. Além disso, com a elevação da concentração dos dopantes os valores de *band gap* também aumentam, o que pode estar relacionado com a presença de uma proporção maior da fase romboédrica nessas amostras. Por outro lado, estudos sugerem que as vacâncias de oxigênio podem afetar a energia de *gap*, influenciando diferenças nos valores de energia de *gap* entre as amostras. As vacâncias de oxigênio são responsáveis por gerar

defeitos entre a banda de valência e a banda de condução [PATEL, et al., 2014]. A existência dessas vacâncias é confirmada pelos espectros de fotoluminescência.

4.5 Fotoluminescência (FL)

Sabe-se que o óxido de índio (*bulk*) não emite luz, porém em se tratando de nanopartículas deste óxido, o efeito de luminescência é comumente observado [KUMAR et al., 2008; GUHA et al., 2004]. Nesse trabalho todas as amostras apresentaram emissões na região do visível, as quais estão supostamente relacionadas a efeitos de superfície como vacâncias de oxigênio ionizado e vacâncias de oxigênio/índio geradas devido a recombinações radiativas dos pares elétron-buraco [GUHA et al., 2004; PATEL et al., 2014; XING et al., 2009].

Os espectros de fotoluminescência das nanoestruturas de óxido de índio, obtidos à temperatura ambiente com $\lambda = 350$ nm, estão apresentados na Figura 22. A amostra pura de óxido de índio exibe uma banda larga de emissão centrada em aproximadamente 617 nm, enquanto que nas amostras dopadas, a banda de emissão sofre uma diminuição na intensidade, além de apresentar uma emissão em aproximadamente 450 nm (emissão no azul). Zhang *et al* (2013) apresenta em seu trabalho picos de emissão fotoluminescente em 411 nm e 533 nm para nanofios ultrafinos de r-In₂O₃ dopados com Gd³⁺ e para nanocubos de c-In₂O₃, Yang *et al* (2006) demonstrou que a emissão no azul é resultado de recombinações de elétrons que ocupam vacâncias de oxigênio com buracos fotoexcitadas, e de acordo com Pérez-Sánchez *et al* (2014), as vacâncias de oxigênio podem atuar como doadores, inclusive na formação de novos níveis de energia.

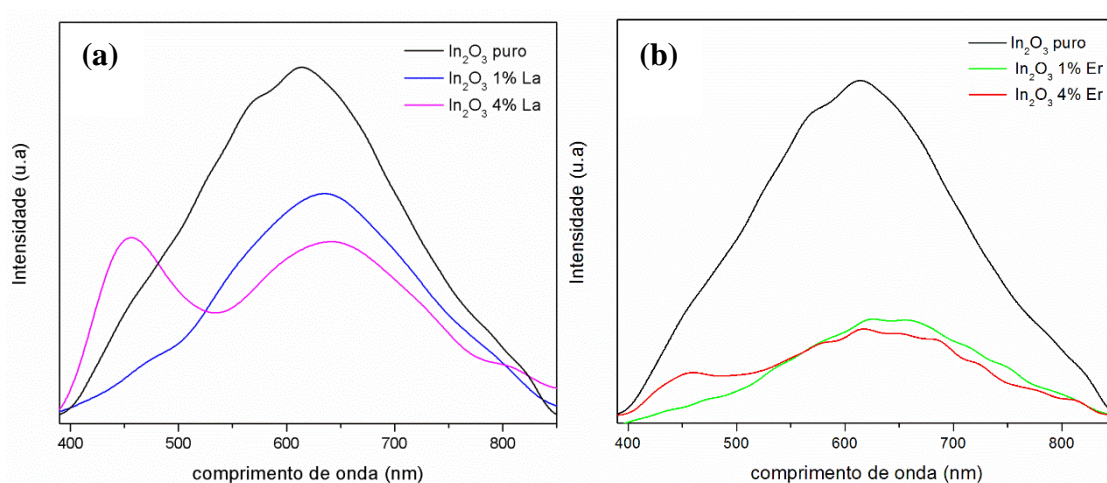


Figura 22. Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de In₂O₃ pura e dopadas com íons La³⁺ (a) e com Er³⁺ (b).

As bandas largas de fotoluminescência foram decompostas em seis componentes usando uma função gaussiana, duas na região do azul (442 e 487 nm), outra na região do verde (560 nm), uma componente na região do laranja (638 nm) e duas na região do vermelho (719 e 796 nm). A partir das decomposições pode-se atribuir o quanto de cada cor contribui na emissão. As decomposições podem ser observadas na Figura 23, para o óxido de índio puro e dopado com diferentes concentrações de íons La^{3+} e Er^{3+} .

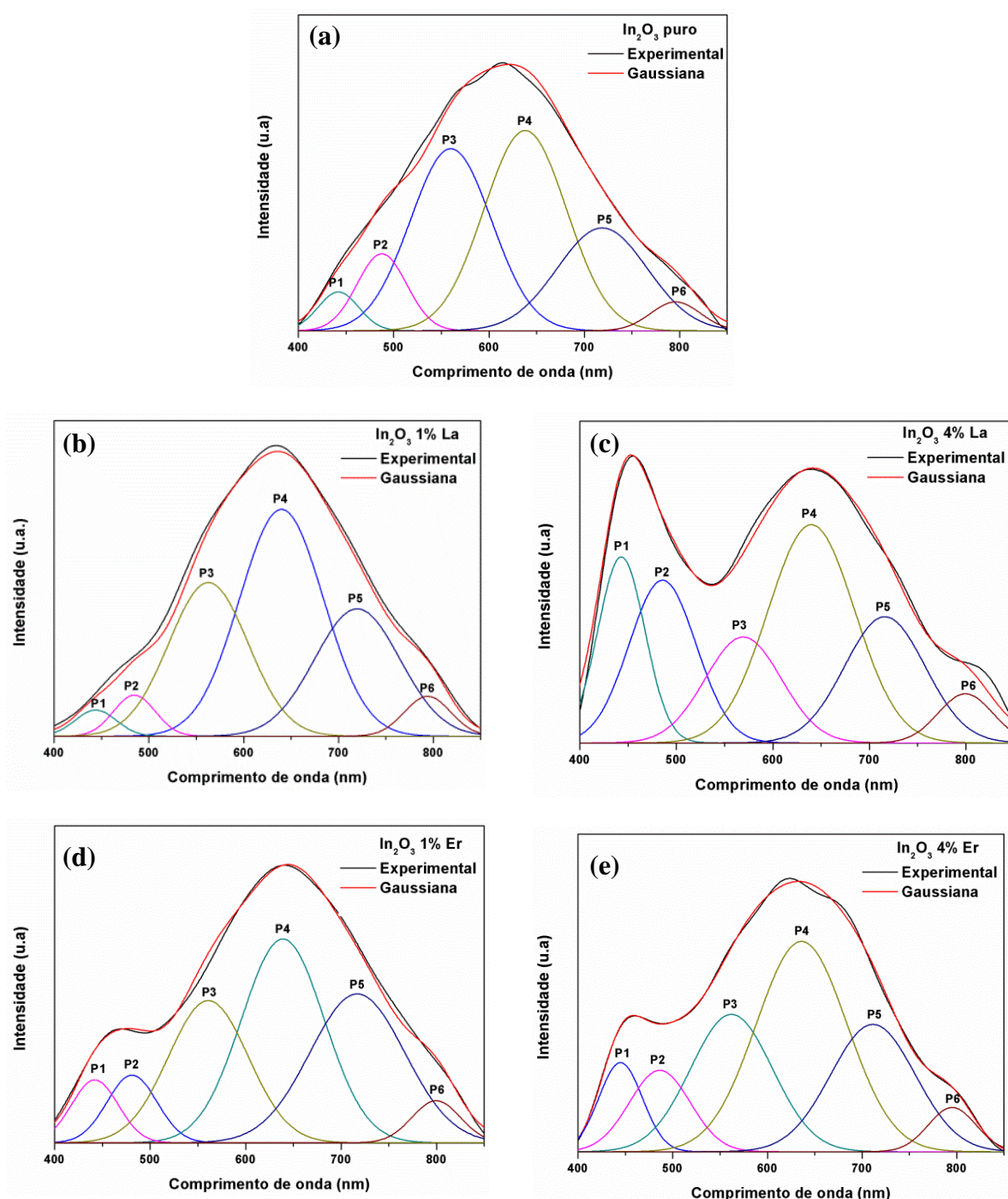


Figura 23. Decomposição dos espectros de FL para as amostras de In_2O_3 puro (a), dopado com 1% La (b), com 4% La (c), com 1% Er (d) e com 4% Er (e).

Na Tabela 8 estão listados os picos máximos para cada componente, verifica-se que a uma forte de emissão fotoluminescente na região do amarelo para todas as amostras. A origem da fotoluminescência em nanopartículas de In_2O_3 é atribuída a diferentes defeitos como oxigênio substitucional (O_{In}), índio intersticial (In_{i}), oxigênio intersticial (O_{i}), vacâncias de índio (V_{In}) e vacâncias de oxigênio (V_{O}) [MAZZERA et al., 2007]. Vacâncias de oxigênio e índio intersticial são apontados como defeitos dominantes na estrutura do óxido de índio, sendo que o In_{i} se encontra no estado trivalente ($\text{In}_{\text{i}}^{3+}$) [KUMAR et al., 2008; YIN et al., 2012]. Nakayama et al (2009) aponta o mecanismo de dopagem extrínseca como principal origem das vacância de oxigênio e propõe que íons TR menores prendem fortemente as vacâncias de oxigênio, enquanto que íons maiores as repelem. Segundo Vazquez-Olmos *et al* (2014), o grande diâmetro do átomo de oxigênio (1,38 Å), quando comparado ao volume da célula, reduz a possibilidade de formação de (O_{i}).

Tabela 8. Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de In_2O_3 .

In_2O_3	Áreas das bandas de fotoluminescência (%)					
	P1 (azul)	P2 (azul)	P3 (verde)	P4 (laranja)	P5 (vermelho)	P6 (vermelho)
	442 nm	487 nm	560 nm	638 nm	719 nm	796nm
Puro	3,3	8,0	31,2	35,0	19,5	3,0
1% La	2,3	3,7	26,1	40,7	23,2	4,0
4% La	14,7	18,3	13,5	31,8	17,1	4,5
1% Er	5,8	6,6	22,4	33,3	27,9	4,0
4% Er	7,4	9,5	21,6	36,7	20,7	4,0

Para a amostra de In_2O_3 puro o pico máximo de fotoluminescência se encontra em 638 nm, referente à emissão na região do laranja, conforme mostrado na Tabela 5. Com a elevação da dopagem para 4% observa-se um aumento significativo na área do Pico 1, indicando que a propriedade fotoluminescente é fortemente dependente das modificações estruturais geradas a partir do íon dopante inserido. Essa emissão fotoluminescente na região do azul do espectro visível está relacionada com os diferentes níveis de energia gerados pelas vacâncias de oxigênio [YU et al., 2003].

É notável o aumento da emissão no azul para o In_2O_3 dopado com 4% La^{3+} , é a única amostra em que a intensidade dessa emissão alcança a da emissão da região do amarelo-

laranja. Mesmo que o dopante, neste caso o La^{3+} apresente orbitais completamente preenchidos, esse pode influenciar fortemente os espectros de FL, uma vez que promove alterações na superfície como vacâncias de oxigênio [LIQIANG et al., 2006]. Wu et al. (2015) atribui a emissão no azul, em nanoestruturas de In_2O_3 , à combinação radiativa entre elétrons localizados em vacâncias de oxigênio (V_o^\times) da banda doadora e buracos em vacâncias de índio e oxigênio (V_In , V_o^\times). Du et al. (2008), relata que elétrons excitados da banda de valência se combinam com os buracos gerados devido às vacâncias de oxigênio resultando em emissões centradas em torno de 480 nm. Zamiri *et al.*, (2014) mostra em seus resultados um aumento da recombinação devido à maior distorção da simetria local da matriz causada pela presença dos íons La^{3+} nos sítios intersticiais.

4.6 Aplicação em Fotocatálise Heterogênea

Processos fotocatalíticos têm sido aplicados em fotocatalise ambiental visando a degradação de poluentes orgânicos. A fotocatalise heterogênea está associada aos Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais estão baseados na formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente reativo

O azul de metileno é um corante catiônico utilizado principalmente para tingimento na indústria têxtil, sendo que geralmente cerca de 10-15% do corante usado é perdido no efluente das unidades de têxteis [DOD et al., 2015]. A estrutura do corante azul de metileno está representada na Figura 24.

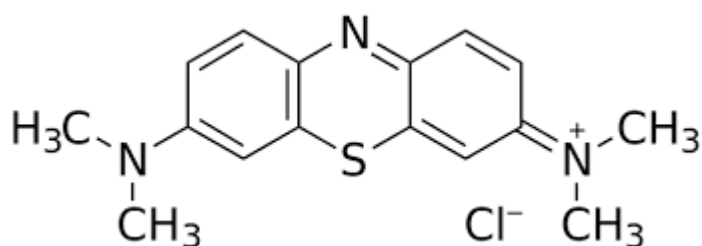


Figura 24. Estrutura molecular do azul de metileno.

Para o processo de fotodegradação foi utilizada uma lâmpada de deutério cuja intensidade medida foi de $3,24 \cdot 10^{15}$ fótons. s^{-1} . Foram adicionados 20 mL de solução de azul de metileno $0,02 \text{ mM.L}^{-1}$ em um erlenmeyer de 50 mL. A solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos foram avaliadas duas amostras, a de In_2O_3 puro e a dopada com 4% de Er^{3+} , com o intuito de obter uma comparação da ação entre o

óxido puro e a amostra com maior porcentagem de dopagem, considerando o efeito da presença da fase romboédrica na eficiência fotocatalítica.

As medidas de absorbâncias iniciais e durante a fotólise do azul de metileno, degradação sem a presença do catalisador, estão apresentadas na Figura 25.

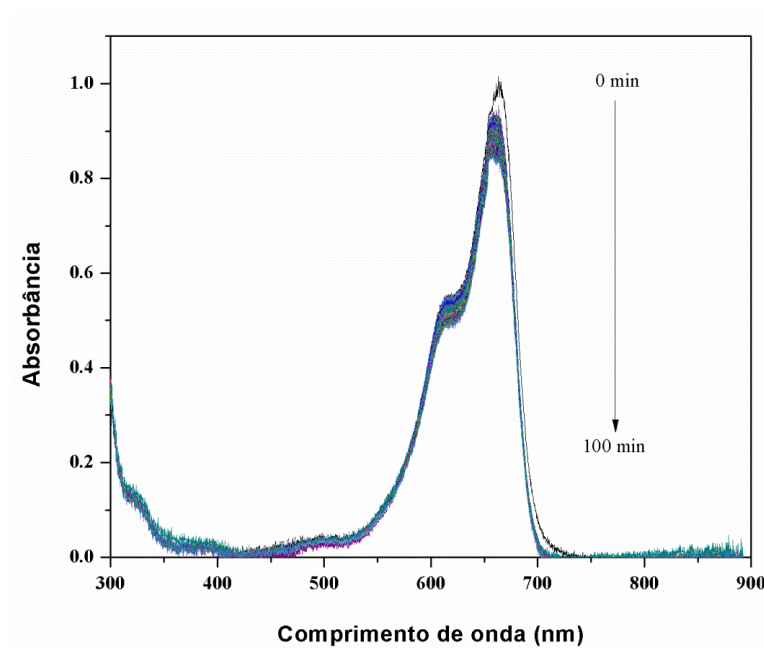


Figura 25. Espectros de absorbância durante a fotólise da solução de azul de metileno.

Inicialmente a solução de azul de metileno com o catalisador ficou em agitação durante 30 minutos antes de ligar a lâmpada para que ocorresse adsorção, depois a lâmpada foi ligada para que a reação aconteça.

A degradação seguiu sob luz com comprimento de onda entre 290 e 700 nm. Após o início da irradiação, foram retiradas alíquotas de 1,0 mL de 15 em 15 minutos, na primeira hora, e depois de 30 em 30 minutos, até completar 150 minutos, para verificar a fotodegradação do corante com os catalisadores. Depois de retiradas as alíquotas, as mesmas foram mantidas em repouso para decantação da parte sólida (catalisador), e foram medidas as absorbâncias. Os resultados obtidos para ambas as amostras estão apresentados nas Figuras 26 e 27.

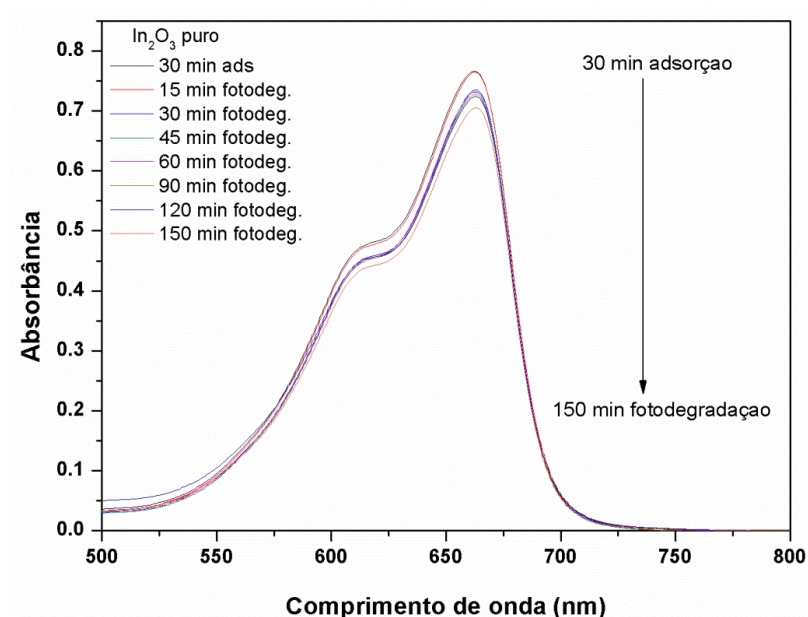


Figura 26. Espectros de absorbância da solução de azul de metileno durante a degradação com o In_2O_3 puro como catalisador.

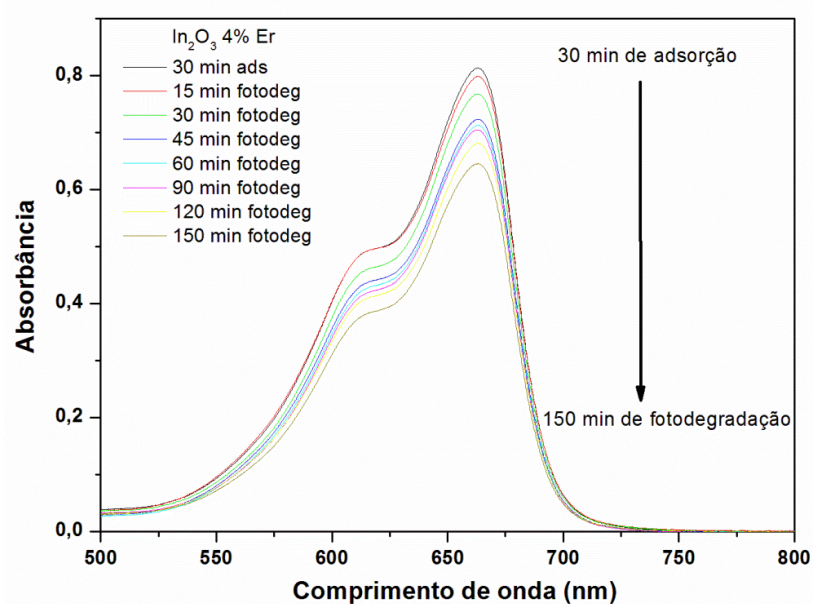


Figura 27. Espectros de absorbância da solução de azul de metileno durante a degradação com o In_2O_3 dopado com 4% Er^{3+} como catalisador.

Conforme mostrado nas Figuras 26 e 27, o azul de metileno apresenta dois máximos de absorção bem definidos em 665 e 610 nm, atribuídos aos monômeros e aos dímeros de azul de metileno, respectivamente. A avaliação do perfil dos espectros de absorção mostra que para ambas as amostras ocorre a diminuição da intensidade das bandas de absorção relativas ao corante, sendo mais acentuado para a amostra de In_2O_3 4% de Er^{3+} .

A Figura 28 apresenta as curvas de decaimento da concentração do azul de metileno em função do tempo, medidas a partir da absorbância da solução na presença. A curva de calibração foi construída levando em consideração 20 pontos no espectro de absorção.

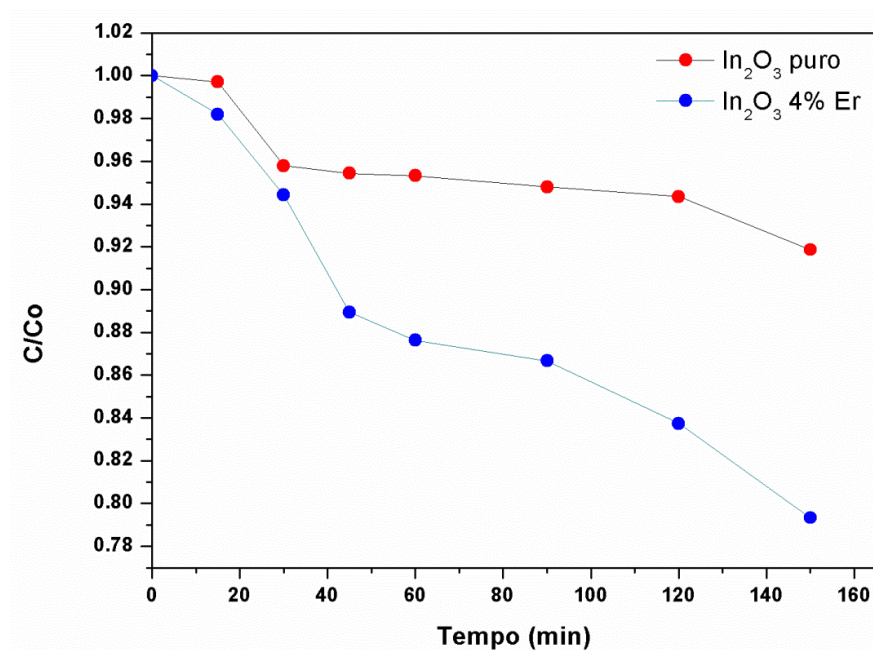


Figura 28. Decaimento da concentração do azul de metileno em função do tempo para as amostras de In₂O₃ puro e dopado com 4% de Er³⁺.

As propriedades fotocatalíticas das amostras podem ser avaliadas a partir do valor da constante de velocidade k , em que um maior valor para k representa uma melhor atividade fotocatalítica. A velocidade de degradação foi diferente entre as amostras empregadas (Figura 28), o que pode ser verificado pelos valores das constantes de velocidade: $10,4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para o In₂O₃ puro, e $14,6 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para o In₂O₃ dopado com 4% de Er.

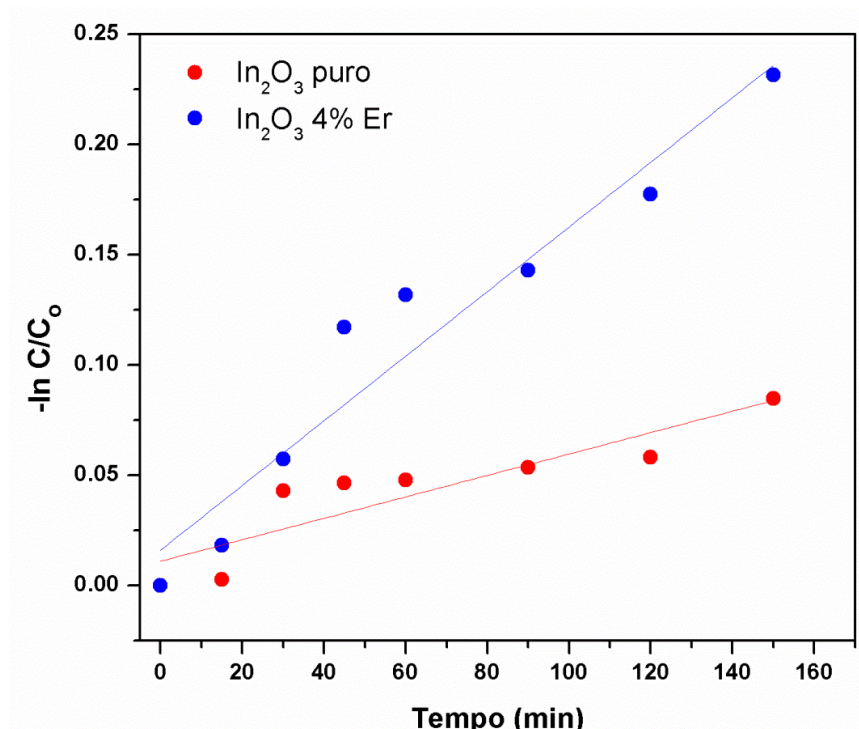


Figura 29. Cinética de degradação azul de metileno. Condições experimentais: experimentos em escala de laboratório, tempo de reação 150 min; [azul de metileno]: 2 mM.L^{-1} ; [fotocatalisador]: 100 mg.L^{-1} ; fonte de irradiação: lâmpada de deutério.

As constantes de degradação dos fotocatalisadores, apresentadas na tabela 9 e os perfis cinéticos, Figura 29, indicam que estes processos de degradação exibem lei de velocidade seguindo comportamento de pseudo-primeira ordem com relação à concentração do azul de metileno.

Tabela 9. Valores da constante de degradação e da eficiência fotônica para as amostras de In_2O_3 puro e dopado com 4% de Er^{3+} .

Amostra	$k_{\text{obs}} (10^{-4} \text{ min}^{-1})$	Taxa (moléculas.s^{-1})	Eficiência Fotônica (ξ) ($\text{moléculas.fóton}^{-1}$)
In_2O_3 puro	4,85	$1,51.10^{13}$	0,47%
In_2O_3 4% Er^{3+}	14,6	$4,55.10^{13}$	1,40%

A eficiência fotônica é um cálculo derivado do rendimento quântico, que é definido pelo número de moléculas convertidas pela quantidade total de fótons incidentes no sistema. O cálculo da eficiência fotônica (ξ) permite a padronização dos resultados facilitando a comparação de resultados, sendo comuns valores abaixo de 5% [ANANDAN et.al.,2007].

A partir desses resultados é possível concluir que a degradação do azul de metileno foi maior quando foi utilizada a amostra de In_2O_3 dopada com 4 % Er^{3+} . De acordo com Wu et al (2015) a fase romboédrica do In_2O_3 leva a uma degradação mais efetiva do que a fase cúbica, o que é evidenciado pelos valores de k calculados para as duas amostras do presente trabalho. A amostra de In_2O_3 dopado com 4% Er^{3+} é constituída por uma mistura de fases cúbica e romboédrica, a qual apresentou um maior valor de k do que amostra de In_2O_3 puro, fase cúbica, e consequentemente apresentou maior eficiência na fotodegradação do azul de metileno.

A atividade fotocatalítica é influenciada por vários fatores, tais como a área de superfície específica e a composição do catalisador, o que torna difícil encontrar a relação direta entre os fatores que influenciam o processo de degradação fotocatalítica.

5. Conclusões

Nanoestruturas de In_2O_3 foram obtidas com sucesso a partir da calcinação em forno de micro-ondas dos precursores obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas. A caracterização pelas técnicas de difração de raios X e Raman forneceu informações importantes em relação à formação da mistura de fases, cúbica e romboédrica, do In_2O_3 como efeito da dopagem com os íons La^{3+} e Er^{3+} , indicando que a presença desses íons levou a uma maior estabilização da fase romboédrica, tendo como importante fator a concentração desses íons.

Os resultados de difração de raios X indicaram a formação da fase cúbica do $\text{In}(\text{OH})_3$ para os precursores obtidos a partir da síntese hidrotérmica de micro-ondas, porém nas amostras dopadas nota-se formação do InOOH ortorrômbico. Com a calcinação em forno de micro-ondas, foram obtidos os pós de In_2O_3 puro e dopados. Os difratogramas de raios X para as amostras de In_2O_3 mostram a formação de única fase, estrutura cúbica, para a amostra pura, e de mistura das fases cúbica e romboédrica para amostras dopadas com íons La^{3+} e Er^{3+} . A análise desses resultados demonstra que a incorporação dos íons TR na matriz do In_2O_3 reduziu a barreira energética de formação da fase romboédrica.

Por análise dos espectros Raman foi possível avaliar o efeito local da inserção dos íons TR^{3+} na rede do In_2O_3 . Em todas as amostras sintetizadas são observadas as bandas características da fase cúbica do In_2O_3 , e com a dopagem nota-se a presença de bandas características da fase romboédrica. Os íons La^{3+} provocaram um maior grau de desordem estrutural a curto alcance do que os íons Er^{3+} , isso se deve a maior polarizabilidade dos íons

lantânio. Confirmando o que foi apresentado pelos difratogramas de raios X, os padrões de difração de elétrons para os pós de In_2O_3 obtidos, revelam a presença dos planos cristalinos referentes à estrutura cúbica, sendo que para a amostra dopada nota-se a existência de um plano cristalino referente à segunda fase romboédrica do óxido de índio.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) exibiram partículas de In_2O_3 puro com tamanhos em torno de 10 nm. A análise das imagens indicou que a natureza do íon inserido influencia a morfologia de modo singular. A dopagem com íons La^{3+} promoveu a formação de partículas com a morfologia típica do In_2O_3 , morfologia cúbica mais definida; enquanto, nas amostras dopadas com íons Er^{3+} , a formação de partículas mais arredondadas é observada com a elevação da dopagem para 4%. A calcinação por micro-ondas dos precursores $\text{In}(\text{OH})_3$ não causou alterações acentuadas na morfologia das partículas, sendo mantidas, portanto, formas semelhantes para as amostras de In_2O_3 correspondentes.

Os espectros no UV-vis mostraram as bandas características das transições f-f do íon Er^{3+} , revelando aumento da intensidade dessas bandas como efeito do aumento da concentração desse íon na matriz do In_2O_3 . O íon La^{3+} por apresentar orbital f vazio, não exibe bandas relativas a transições eletrônicas nessa região.

Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com banda larga de emissão máxima na região do laranja do espectro vivível eletromagnético. Essa emissão está relacionada à presença de defeitos estruturais, como índio intersticial e vacância de oxigênio, sendo esse último apontado como predominante.

Os ensaios de fotocatalise heterogênea realizados para as amostras de In_2O_3 puro e dopado com 4% de Er^{3+} indicaram melhores resultados para a amostra dopada. Vários fatores influenciam o desempenho fotocatalítico, entre eles a formação da mistura de fases, cúbica e romboédrica, que ocorre na amostra de In_2O_3 4% de Er^{3+} , proporcionando acesso a propriedades distintas à da amostra que apresentou fase única cúbica.

6. Perspectivas

A partir da preparação com sucesso das amostras de In_2O_3 puro e dopadas com La^{3+} e Er^{3+} usando aquecimento por micro-ondas, para trabalhos futuros pretende-se elevar a concentração da dopagem nas amostras, a fim de se obter uma conversão completa do c- In_2O_3 para a fase meta estável r- In_2O_3 ; avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais na degradação

de outros corantes e realizar estudo das propriedades eletrocatalíticas dos materiais, visando a obtenção de um catalisador ativo em processos de conversão de energia.

7. Referências

ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

ALBRECHT, M.; SCHEWSKI, R.; IRMSCHER, K.; GALAZKA, Z.; MARKURT, T.; NAUMANN, M.; SCHULZ, T.; UECKER, R.; FORNARI, R.; MEURET, S. e KOCIAK, M. Coloration and oxygen vacancies in wide band gap oxide semiconductors: Absorption at metallic nanoparticles induced by vacancy clustering—A case study on indium oxide. **Journal of Applied Physics**, 115, 053504, 2014.

ALFAYA, A. A. S. e KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, 25, nº 5, 835-841, 2002.

ALIABAD, H. A.R.; BAZRAFSHAN, M.; VAEZI, H.; YOUSAF, M. et al. Optoelectronic Properties of Pure and Co Doped Indium Oxide by Hubbard and modified Becke–Johnson Exchange Potentials. **Chinese Physics Letters**, 30, 127101-127106, 2013.

ALMEIDA, D. K. A. **Nanoestruturas de óxido de cobre obtidas por novo método hidrotermal de microondas**. Tese (Doutorado em Ciências)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2006.

ANANDAN, S.; VINU, A.; LOVELY K. L. P. S.; GOKULAKRISHNAN, N.; SRINIVASU P.; MORI T.; MURUGESAN, V.; SIVAMURUGAN, V.; ARIGA, K. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 266, 149–157, 2007.

ANICETE-SANTOS, M., ORHAN, E., DE MAURERA, M.A.M.A., SIMÕES, L. G. P., SOUZA, A. G., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A., LONGO, E. Contribution of structural order-desorder to the green photoluminescence of PbWO₄, **Physical Review B: Condensed Matter**, 75, 165105-165116, 2007.

ATENCIO, D. The discovery of new mineral species and type minerals from Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, 45, nº 1, 143-158, 2015.

BAQIAH, H.; IBRAHIM, N. B.; HALIM, S.A. et al. The role of cobalt doping on magnetic and optical properties of indium oxide nanostructured thin film prepared by sol–gel method. **Materials Research Bulletin** 63, 147–154, 2015.

BICELLI, L. P. A review on photoluminescence and electroluminescence of semiconductors for photoelectrochemical cells. **Surface Technology**, 26, 93-105, 1985.

BIERWAGEN, O. Indium oxide - a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto)electronic applications. **Semiconductor Science and Technology**, 30, 024001, 2015.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

BRAGG, W. L. The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays. **Royal Society Proceedings A**, 89, 248-277, 1913.

BUHA, J.; DJERDJ, I. e NIEDERBERGER, M. Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Indium Oxide and Zinc Oxide in the Oxygen-Free Solvent Acetonitrile. **Crystal & Growth Design**, 7, 113-116, 2007.

CAO, H.; QIU, X.; LIANG, Y. e ZHU, Q. Room-temperature ultraviolet-emitting In_2O_3 nanowires. **Applied Physics Letters**, 83, 2003.

CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 , **Journal of Chemical Physics**, 90, 1989.

CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, M. T. et al. In_2O_3 microcrystals obtained from rapid calcinations in domestic microwave oven. **Chemical Engineering Journal**, 143, 299, 2008.

CHANGLONG, C.; WEI, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. Indium oxide nanocrystals: Capping-agent-free synthesis, size-control mechanism, and high gas-sensing performance. **Materials Chemistry and Physics**, 125, 299–304, 2011.

CHEN, C.; CHEN, D.; JIAO, X. e WANG, C. Ultrathin corundum-type In_2O_3 nanotubes derived from orthorhombic InOOH : synthesis and formation mechanism. **Chemical Communications**, 4632-4634, 2006.

CHEN, L.; TIEN, C. e LIAO, W. A phosphor-free white light-emitting diode using In_2O_3 : Tb transparent conductive light converter. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 44, 165101, 2011.

COMBE, E.; GUILMEAU, E.; SAVARY, E.; MARINEL, S.; CLOOTS, R.; FUNAHASHI, R. e BOSCHINI, F. Microwave sintering of Ge-doped In_2O_3 thermoelectric ceramics prepared by slip casting process. **Journal of the European Ceramic Society**, 35, 145–151, 2015.

Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em 04 de janeiro de 2015.

DOD, R.; BANERJEE, G. e SAINI, D.R. Removal of methylene blue (MB) dye from water environment by processed Jowar Stalk [*Sorghum bicolor* (L.) Moench] adsorbent. **Clean Technologia Environmental Policy**, 17, 2349–2359, 2015.

DU, J.; YANG, M.; CHA, S.N.; RHEN, D. et al. Indium Hydroxide and Indium Oxide Nanospheres, Nanoflowers, Microcubes, and Nanorods: Synthesis and Optical Properties. **Crystal Growth & Design**, 8, 2312–2317, 2008.

FARVID, S. S.; DAVE, N. e RADOVANOVIC, P. V. Phase-Controlled Synthesis of Colloidal In_2O_3 Nanocrystals via Size-Structure Correlation. **Chemistry of Materials**, 22, 9–11, 2010.

GAN, J.; LU, X.; WU, J.; XIE, S.; ZHAI, T.; YU, M.; ZHANG, Z.; MAO, Y.; WANG, S. C. I.; SHEN, Y. e TONG, Y. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In_2O_3 nanocubes. **Scientific Reports**, 3, 1021, 2013.

GAO, L.; CHENG, Z.; XIANG, Q.; ZHANG, Y.; XU, J. Porous corundum-type In_2O_3 nanosheets: Synthesis and NO_2 sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 208, 436–443, 2015.

GUO, S.; ZHANG, X.; HAO, Z.; GAO, G.; Li, G. e LIU, L. In_2O_3 cubes: synthesis, characterization and photocatalytic properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, 4, 31353–31361, 2014.

GONZÁLEZ, G. B.; MASON, T. O.; QUINTANA, J. P.; WARSCHKOW, O. ELLIS, D. E. et al. Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. **Journal of Applied Physics**, 96, 3912, 2004.

GONZÁLEZ, G. B.; MASON, T. O.; OKASINSKI, J. S.; BUSLAPS, T. e HONKIMAKI V. Determination of the Solubility of Tin in Indium Oxide Using In Situ and Ex Situ X-Ray Diffraction. **Journal of American Ceramic Society**, 95, 809–815, 2012.

GUHA, P.; KAR, S. e CHAUDHURI, S. Direct synthesis of single crystalline In_2O_3 nanopyramids and nanocolumns and their photoluminescence properties. **Applied Physics Letters**, 85, 3851, 2004.

HU, S.; CHEN, Y.; HWANG, C.; PENG, C.; GONG, D. Analysis of growth parameters for hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles through a statistical experimental design method. **Journal of Materials Science**, 45, 5309–5317, 2010.

IN, M. e SANCHEZ, C. Growth versus Cyclization in the Early Stages of the Polycondensation of Metal Alkoxides. **Journal of Physical Chemistry B**, 109, 23870–23878, 2005.

JEONG, J.; KIM, H. Transparent Ga and Zn co-doped In_2O_3 electrode prepared by co-sputtering of $\text{Ga:In}_2\text{O}_3$ and $\text{Zn:In}_2\text{O}_3$ targets at room temperature. **Thin Solid Films**, 519, 3276–3282, 2011.

JUN, G.; WANG, L.; KAN, K; XU, S.; JING, L. et al. One-step synthesis of mesoporous Al_2O_3 – In_2O_3 nanofibres with remarkable gas-sensing performance to NO_x at room temperature. **Journal of Materials Chemistry A**, 2, 949–956, 2014.

JUN, Y.; LIN, C.; WANG, Z. e LIN, J. $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanorod Bundles and Spheres: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, 45, 8973-8979, 2006.

KATZ, J. D. Microwave sintering of ceramics. **Annual Review of Materials Science**, 22, 153, 1992.

KING,, P. D. C. ; LICHTI , R. L; CELEBI, Y. G.; GIL J. M.; VILÃO , R. C.; ALBERTO, H. V.; DUARTE, J. P.; PAYNE, D. J.; EGDELL, R. G.; McKENZIE I.; McCONVILLE, C. F.; COX, S. F. J. e VEAL, T. D. Shallow donor state of hydrogen in In_2O_3 and SnO_2 : Implications for conductivity in transparent conducting oxides. **Physical Review B** 80, 081201, 2009.

KING, P.D.C.; VEAL, T. D.; FUCHS, F. et al. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . **Physical Review B**, 79, 205211, 2009.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-Hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, 27, 1393-1405, 1992.

KRISHNA, N. S.; KALEEMULLA, S.; AMARENDRA, G., et al. Structural, optical, and magnetic properties of Fe doped In_2O_3 powders. **Materials Research Bulletin**, 61, 486–491, 2015.

KRÖGER, F. A. Defect chemistry in crystalline solids. **Annual Review Materials Science**, 7, 449-475, 1977.

KORHONEN, E.; TUOMISTO, F.; BIERWAGEN, O.; SPECK, J. S. e GALAZKA, Z. Compensating vacancy defects in Sn- and Mg-doped In_2O_3 . **Physical Review B**, 90, 245307, 2014.

KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNEKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGENEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals. **Physics Status Solid A**, 154, 779, 1996.

KUMAR, M.; SINGH, V. N.; SINGH, F.; LAKSHMI, K. V. et al. On the origin of photoluminescence in indium oxide octahedron structures. **Applied Physics Letters**, 92, 171907, 2008.

KUNDU, S.; BISWAS, P. K. Synthesis and photoluminescence property of Nanostructured sol-gel indium tin oxide film on glass. **Chemical Physics Letters**, 414, 107–110, 2005.

LAI, Y.; MENG, M.; YU, Y.; WANG, X. e DING, T. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. **Applied Catalysis B: Environmental**, 105, 335–345, 2011.

LANY, S. e ZUNGER, A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. **Physical Review Letters**, 98, 045501, 2007.

LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. General structure analysis system. **Los Alamos National Laboratory Report**, vol. 86, 2004.

LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physics Review B**, 33, 8649, 1986.

LI, L.; GUO, C.; CHEN, Y.; LI, T.; JEONG, J. H. Synthesis and up-conversion luminescence properties of Yb^{3+} - Er^{3+} Co-doped In_2O_3 . **Materials Letters**, 95, 52–54, 2013.

LIQIANG, J.; YICHUNA, Q.; BAIQIA, W.; SHUDANA, L.; BAOJIANGA, J.; LIBINA, Y.; WEIA, F.; HONGGANGA, F.; JIAZHONG, S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 90, 1773–1787, 2006.

LIU, D.; LEI, W.; QIN, S.; HOU, L.; LIU, Z.; CUI, Q.; CHEN, Y. Large-scale synthesis of hexagonal corundum-type In_2O_3 by ball milling with enhanced lithium storage capabilities. **Journal of Materials Chemistry A**, 1, 5274-5278, 2013.

MARINHO, J. Z.; ROMEIRO, F. C.; LEMOS, S. C. S., LIMA, R. C. et al. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. **Journal of Nanomaterials**, 2012, 1-7, 2012.

MARTINS, M. A., TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundo na bancada do químico. **Química Nova**, São Paulo, 35, n.7, 1434-1446, 2012.

MARTINS, T. S. e ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, 28, 111-117, 2005.

MASON, T. O.; GONZÁLEZ, G. B.; KAMMLER, D. R.; MANSOURIAN-HADAVI, N.; INGRAM, B. J. Defect chemistry and physical properties of transparent conducting oxides in the CdO-In₂O₃-SnO₂ system. **Thin Solid Films**, 411, 106-114, 2002.

MAZZERA, M.; ZHA, M.; CALESTANI, D.; ZAPPETINI, A. et al. Low-temperature In₂O₃ nanowire luminescence properties as a function of oxidizing thermal treatments. **Nanotechnology**, 18, 355707-355714, 2007.

MENG, H.; YANG, W.; YAN, X.; ZHANG, Y.; FENG, L. e GUAN, Y. A highly sensitive and fast responsive semiconductor metal oxide detector based on In₂O₃ nanoparticle film for portable gas chromatograph. **Sensors and Actuators B**, 216, 511–517, 2015.

MORTEZA, O. e MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, 494, 175–189, 2010.

MOTTA, F. V.; LIMA, R. C.; MARQUES, A. P. A.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. In₂O₃ microcrystals obtained from rapid calcinations in domestic microwave. **Materials Research Bulletin**, 45, 1703–1706, 2010.

MOURA, A. P. **Fotoluminescência de nanopartículas de Ni(OH)₂ e avaliação catalítica de NiO na redução de NO com CO**. São Carlos, 2010. 135p. Tese (Doutorado em Ciências).

MURUGANANDHAM, M.; LEE, G.; WUB, J. J.; LEVCHUK, I.; SILLANPAA, M. By-product assisted hydrothermal synthesis of InOOH microflower composed of nanosheets. **Materials Letters**, 98, 86–89, 2013.

NAKAYAMA, M. e MARTIN, M. First-principles study on defect chemistry and migration of oxide ions in ceria doped with rare-earth cations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 11, 3241–3249, 2009.

NIU, X.; ZHONG, H.; WANG, X. e JIANG, K. Sensing properties of rare earth oxide doped In₂O₃ by a sol–gel method. **Sensors and Actuators B**, 115, 434–438, 2006.

NOGUCHI, S.; SAKATA, H. Electrical properties of undoped In₂O₃ films prepared by reactive evaporation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 13, 1129-1133, 1980.

NOGUEIRA, R. F. P. e JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, 21, 69-72, 1997.

PATEL, S. K. S.; DEWANGAN K.; SRIVASTAV, S. K. e GAJBHIYE, N. S. Synthesis of monodisperse In_2O_3 nanoparticles and their d^0 ferromagnetism. **Current Applied Physics**, 14, 905-908, 2014.

PATTERSON, E. M.; SHELDEN, C. E.; STOCKTON, B. H. Kubelka-Munk optical properties of a barium sulfate white reflectance standard. **Applied Optics**, 16, 729-732, 1977.

PÉREZ-SÁNCHEZ, G. F.; CHÁVEZ, F.; CORTÉS-SALINAS, D. et al. Synthesis of In_2O_3 microstructures by close-spaced vapor transport (CSV) and their transformation to In_2O_3 nanobelts at low Temperature. **Vacuum**, 107, 236-241, 2014.

RAO, C. N. R.; MÜLLER, A. e CHEETHAM, A.K. **Nanomaterials Chemistry**. Alemanha: WILEY-VCH, 2007.

ROBERTSON, J.; GILLEN, R. e CLARKS, S. J. Advances in understanding of transparent conducting oxides. **Thin Solid Films**, 520, 3714, 2012.

ROCKETT, A. **The Materials Science of Semiconductors**. Nova York, Springer Science+Business Media, 2008.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em síntese orgânica. **Química Nova**, 25, 660-667, 2002.

SAVARY, E.; MARINEL, S.; COLDER, H.; HARNOIS, C.; LEFEVRE, F.X.; RETOUX, R. Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route. **Powder Technology** 208, 521–525, 2011.

SELVAKUMAR, D.; DHARMARAJ, N.; KADIRVELU, K.; KUMAR, N. S.; PADAKI, V. C. Effect of sintering temperature on structural and optical properties of indium(III) oxide nanoparticles prepared with Triton X-100 by hydrothermal method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 133, 335–339, 2014.

SEMWAL, K. E BHATT, S. C. Study of Nd^{3+} ion as a Dopant in YAG and Glass Laser. **International Journal of Physics**, 1, 15-21, 2013.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F. e SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, 7, 242-264, 2015.

SHAHI, A. K.; PANDEY, B. K., GOPAL, R. PEG mediated solvothermal synthesis of fine ZnS sub-micro and microspheres and their optical properties. **Materials Letters**, 116, 112-115, 2014.

SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, A32, 751-767, 1976.

SHIN, Y.; KANG, S.; LEE, S.; KIM, J.; KIM, H. Near infra-red transparent Mo-doped In_2O_3 by hetero targets sputtering for phosphorescent organic light emitting diodes. **Organic Electronics**, 14, 926–933, 2013.

SMITH, K. K. Photoluminescence of semiconductor materials. **Thin Solid Films**. 84, 171-182, 1981.

SRIKANTH, C. K.; JEEVANANDAM, P. Effect of anion on the homogeneous precipitation of precursors and their thermal decomposition to zinc oxide. **Journal of Alloys Compounds**, 486, 677–684, 2009.

SONG, J.; BAEK, S.; LIM, S. Effect of hydrothermal reaction conditions on the optical properties of ZnO nanorods. **Physica B**. 403, 1960–1963, 2008.

STUBBS, M. F.; SCHUFLE, J. A. e THOMPSON, A. J. Thermodynamic Properties of Indium(III) Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 74, 6201–6203, 1952.

SUWANBOON, S.; AMORNPIKOKSUK, P.; SUKOLRAT, A. e MUENSIT, N. Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. **Ceramics International**, 39, 2811–2819, 2013.

TANG, Q.; ZHOU, W.; ZHANG, W.; OU, S.; JIANG, K.; YU, W. e QIAN, Y. Size-Controllable Growth of Single Crystal $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanocubes. **Crystal Growth & Design**, 5, 147-150, 2005.

THOSTENSON, E. T. e CHOU, T. –W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, 30, 1055–1071, 1999.

TIAN, Y.; WEI, T.; CHEN, F.; JING, X.; ZHANG, J.; XU, S. Fluorescence characteristics and energy transfer of ytterbium-sensitized erbium-doped fluorophosphate glass for amplifier applications. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, 133, 311–318, 2014.

TRUE, M. **Fine structure in d–f and f –f transitions of Tm^{3+} and systematic investigation of $3d^5 - 3d^4 4s$ absorption of Mn^{2+} doped fluorides**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de Hamburgo, 2004.

TYAGI, M. S. **Introduction to semiconductor materials and devices**. New York: John Wiley and sons, 1991.

VAZQUEZ-OLMOS, A. R.; GOMEZ-PERALTA, J. I.; SATO-BERRU, R. Y.; FERNANDEZ-OSORIO, A. L. Diluted magnetic semiconductors based on Mn-doped In_2O_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, 615, 522-525, 2014.

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. **Metalurgia e Materiais**, 63, 353-357, 2007.

WALSH, A.; DA SILVA, J. L. F.; WEI, S. et al. Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy. **Physical Review Letters**, 100, 167402, 2008.

WALSH, A.; SCANLON, D. O. Polymorphism of indium oxide: Materials physics of orthorhombic In_2O_3 . **Physical Review B**, 88, 161201, 2013.

WANG, C. Y.; CIMALLA, V.; ROMANUS, H.; KUPS, T.; ECKE, G. et al. Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide. **Applied Physics Letters**, 89, 011904, 2006.

WANG, C. Y.; DAI, Y.; PEZOLDT, J. et al. Phase stabilization and phonon properties of single crystalline rhombohedral indium oxide. **Crystal Growth & Design**, 8, 1257-1260, 2008.

WANG, F.; HAN, Y.; LIM, S. C.; LU, Y. et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. **Nature**, 463, 1061-1065, 2010.

WEI, T.; CHEN, F.; TIAN, C. e XU, S. Efficient 2.7 μm emission and energy transfer mechanism in Er^{3+} doped Y_2O_3 and Nb_2O_5 modified germinate glasses. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, 133, 663-669, 2014.

WEIHER, R. L. Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide. **Journal of Applied Physics**, 33, 2834-2839, 1962.

WU, M.; WANG, C.; ZHAO, Y.; XIAO, L.; ZHANG, C.; XIAOQIANG, Y.; LUO, B.; HU, B.; FAN, W. e SHI, W. Hydrothermal synthesis of porous rh- In_2O_3 nanostructures with visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. **Crystal Engineering Communications**, 17, 2336, 2015.

WU, X. C.; HONG, J. M.; HAN, Z. J.; TAO, Y. R. Fabrication and photoluminescence characteristics of single crystalline In_2O_3 nanowires. **Chemical Physics Letters**, 373, 28-32, 2003.

YIN, W.; SU, J.; CAO, M. et al. $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Micro/Nanostructures: Controllable NaOAc-Assisted Microemulsion Synthesis and Raman Properties. **Journal Physical Chemistry C**, 113, 19493–19499, 2009.

XING, G. Z.; YI, J. B, WANG, D. D., LIAO, L. et al. Strong correlation between ferromagnetism and oxygen deficiency in Cr-doped In_2O_3 -delta nanostructures. **Physical Review B** , 79, 2009.

XING, R.; XU, L.; SONG, J.; ZHOU, C.; LI, Q.; LIU, DALI e SONG, H. W. Preparation and Gas Sensing Properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}$ Nanorods for Detection of Volatile Organic Compounds in Exhaled Breath. **Scientific Reports**, 5, 10717, 2015.

YAN, S.; GE, S.; ZUO, Y.; QIAO, W. e ZHANG, L. Effects of carbothermal annealing on structure defects and electrical and magnetic properties in Fe-doped In_2O_3 . **Scripta Materialia**, 61, 387–390, 2009.

YANG, J.; LIN, C.; WANG, Z.; LIN, J. $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanorod Bundles and Spheres: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**., 45, 8973-8979, 2006.

YIN, W.; MA, J.; WEI, S. et al. Comparative study of defect transition energy calculation methods: The case of oxygen vacancy in In_2O_3 and ZnO. **Physical Review B**, 86, 45211, 2012.

YU, D.; WANG, D. e QIAN, Y. Synthesis of metastable hexagonal In_2O_3 nanocrystals by a precursor-dehydration route under ambient pressure. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 1230-1234, 2004.

YU, D.; YU, S. H.; ZHANG, S.; ZUO, J. et al. Metastable Hexagonal In_2O_3 Nanofibers Templated from InOOH Nanofibers under Ambient Pressure. **Advanced Functional Materials**, 13, 497-50, 2003.

YU, P. Y. **Fundamental of Semiconductor: Physics and Materials Properties**. 4.ed. Berlim: Springer-Verlag, 2010.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, 30, 1469-1479, 2007.

ZENG, S.; REN, G.; XU, C. e YANG, Q. Modifying crystal phase, shape, size, optical and magnetic properties of monodispersed multifunctional NaYbF_4 nanocrystals through lanthanide doping. **Crystal Engineering Communications**, 13, 4276, 2011.

ZHANG, J.; WU, Z.; LIU, Y.; ZHAN, P.; NIU, W.; WANG, X.; DU, J.; LIU, W.; ZHANG, R. e XU, Y. Fabrication and Characterization of Fe-Doped In_2O_3 Dilute Magnetic Semiconducting Nanowires. **Chinine Physics Letters**, 32, 037501, 2015.

ZHANG, T.; GU, F.; HAN, D.; WANG, Z. et al. Synthesis, characterization and alcohol-sensing properties of rare earth doped In_2O_3 Hollow spheres. **Sensors and Actuators B**, 177, 1180-1188, 2013.

ZHANG, W-H.; WANG, F. e ZHANG W-D. Phase transformation of ultrathin nanowires through lanthanide doping: from InOOH to rh- In_2O_3 . **Dalton Transactions**, 42, 4361-4364, 2013.

ZHUANG, Z.; PENG, Q.; LIU, J.; WANG, X. e LI, Y. Indium Hydroxides, Oxyhydroxides, and Oxides Nanocrystals Series. **Inorganic Chemistry**, 46, 5179-5187, 2007.

ZHU, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H. et al. PEG-directed microwave-assisted hydrothermal synthesis of spherical $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ and NiO architectures. **Ceramics International**, 39, 2567-2573, 2013.