



ISSN 2447-6102



Artigo

Propriedades Ópticas de Nanofios de Óxido de Cério

Silveira Júnior, M.H.¹, Ribeiro, E.²

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná – Curitiba, PR, Brazil; engmarcioheron@gmail.com

² Departamento de Física. Universidade Federal do Paraná – Curitiba, PR, Brazil; evaldo@fisica.ufpr.br

* Correspondência: engmarcioheron@gmail.com; Tel.: +55 (41) 99945-9255

Received: 16/05/2024; Accepted: 30/09/2024; Published: 01/10/2024

Resumo: Este trabalho apresenta um estudo de caracterização das propriedades ópticas de nanofios de óxido de cério produzidos pelo Grupo de Pesquisa em Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica da Universidade Federal do Paraná. Foram estudadas sete amostras produzidas através da técnica de electrospinning e que sofreram tratamento térmico cujas temperaturas de calcinação variou de 350 °C a 950 °C. Para a caracterização das propriedades ópticas utilizaram-se as técnicas de espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia de catodoluminescência (CL). Os espectros obtidos nas medidas de PL revelam estruturas na região de baixos comprimentos de onda que podem ser atribuídas ao gap do óxido de cério, além da presença de largas bandas de defeito na região do visível e infravermelho do espectro. Estas bandas são atribuídas a vacâncias de oxigênio de acordo com a literatura, e tiveram seu aspecto de defeito confirmado através de medidas de PL em função da potência do laser de 476 nm. Os espectros obtidos pelas medidas de CL apresentaram-se deslocados para regiões de maior energia, devido ao feixe de elétrons favorecer a excitação de estados mais energéticos ligados à estrutura de bandas do CeO₂, uma vez que tanto a energia do feixe quanto sua eficiência quântica são superiores à excitação luminosa. No entanto foi possível observar uma correlação entre as duas técnicas, de modo que uma é complementar à outra. Após a caracterização, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre a temperatura de calcinação das amostras e variações em suas propriedades ópticas.

Palavras-Chave: Óxido de Cério; Nanofios; Propriedades Ópticas.

Abstract: This work presents the optical characterization of cerium oxide nanowires at the Optical, Electronic and Photonic Properties Research Group at Federal University of Paraná. Seven samples produced by the electrospinning technique were studied and underwent heat treatment whose calcination temperatures ranged from 350 °C to 950 °C. For the characterization of their optical properties, the techniques of photoluminescence spectroscopy (PL) and cathodoluminescence spectroscopy (CL) were used. The spectra obtained in the PL measurements reveal structures in the region of low wavelengths that can be attributed to the cerium oxide gap, in addition to the presence of large defect bands in the visible and infrared region of the spectrum. These bands are attributed to oxygen vacancies according to the literature, and their defect aspect was confirmed through PL measurements as a function of the 476 nm laser power. The spectra obtained by the CL measurements were displaced to regions of greater energy, due to the electron beam favoring the excitation of more energetic states linked to the CeO₂ band structure, since both the beam energy and its quantum efficiency are greater than using light excitation. However, it was possible to observe a correlation between the two techniques, so that one is complementary to the other. After characterization, it was not possible to establish a clear correlation between the calcination temperature of the samples and variations in their optical properties.

Keywords: Cerium Oxide; Nanowires; Optical Properties.

1. Introdução

Nos últimos anos, materiais classificados como óxidos, em especial, os baseados em metais de transição, têm sido pesquisados em larga escala devido ao seu grande número de propriedades físicas de interesse tecnológico, tais quais o ferromagnetismo, a supercondutividade, a ferroeletricidade, comportamentos isolante, semicondutor e condutor. Estas características provêm do comportamento eletrônico fortemente correlacionado, mostrando-se muito sensíveis a estímulos externos como campos magnéticos, elétricos, estresses mecânicos, variações de temperatura e assim por diante. Assim, a busca por materiais capazes de substituir o SiO₂ na microeletrônica fez com que a comunidade científica voltasse sua atenção para o campo dos óxidos semicondutores, em especial, aqueles com alta constante dielétrica, a fim de contornar os problemas como correntes de fuga e limitações em miniaturização apresentados pelos dispositivos atuais baseados em Si.

Dentre os óxidos metálicos de terras raras, o óxido de cério (CeO₂), também conhecido como céria, é um dos materiais mais reportados na literatura científica, tanto em trabalhos de pesquisa básica quanto em aplicações diversas. Notoriamente, o óxido de cério em sua forma nanoestruturada tem sido vastamente pesquisado devido a suas excelentes propriedades catalíticas (Yang et al., 2019; Aysu et al., 2018; Fu et al., 2018; Da Silva et al., 2018). Quando comparado a suas contrapartes como por exemplo filmes finos, nanoestruturas unidimensionais de CeO₂, como nanofios, tendem a ser mais reativas, uma vez que estas nanoestruturas geralmente são sintetizadas através de processos não convencionais, o que possibilita a predominância exposição de planos cristalográficos reativos, como os planos {001} e {110}, em detrimento dos planos estáveis {111} presente em nanopartículas (Zhou et al., 2005; Lin et al., 2010; Lu et al., 2011; Tang et al., 2011; Huang et al., 2020).

Uma fascinante aplicação de nanofios de óxido de cério é a sua utilização em anodos de células de combustível de óxidos sólidos (SOFC) (Le et al., 2020; Chinnu et al., 2013; Jaiswal et al., 2018; Steele, 2020). Uma célula de combustível de óxido sólido é um dispositivo de conversão de energia de alta eficiência, sendo ainda amigável ao meio ambiente. Outra interessante aplicação de nanofios de CeO₂ digna de ser citada é em sensores de gases. Especialmente quando combinados com nanocristais de Pt, Au, Pd, dentre outros, os nanofios de óxido de cério são capazes de reduzir gases como CO e H₂S, que reagem com o oxigênio adsorvido em sua superfície (Liao et al., 2008; Li et al., 2016; Li et al., 2019).

Apesar de possuir uma vasta literatura acerca de suas propriedades, métodos de síntese e aplicações, a céria nanoestruturada ainda carece de pesquisas sobre suas propriedades ópticas (Prabaharan et al., 2016; Li et al., 2017). De modo geral, os óxidos de terras raras desempenham papel importante em dispositivos cintiladores e displays, bem como em equipamentos nas áreas biológicas. No entanto, o uso do dióxido de cério em dispositivos luminescentes é limitado devido à sua pouca luminescência (He et al., 2015). Portanto, compreender os processos ópticos do óxido de cério, bem como melhorar as características de emissão da céria nanoestruturada é de fundamental importância para o desenvolvimento de futuras aplicações deste material em dispositivos.

2. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas e devidamente caracterizadas pelo Grupo de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônica da UFPR. Para sintetizar as amostras, utilizou-se como precursor o acetato de cério, que foi solubilizado em polivinil-álcool, e depositado na forma de fibras através da técnica de electrospinning. Em seguida, realizou-se um tratamento térmico adequado para obter a pirólise do precursor e consequente formação do CeO₂ na forma de filamentos. O tratamento térmico foi realizado em temperaturas diferentes para avaliar a influência desse parâmetro nas características físicas e químicas dos nanofios gerados. No trabalho de Caron (2017), as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Nesta última, pode-se constatar que os diâmetros médios dos fios obtidos variaram de $(18 \pm 5) \times 10$ a $(20 \pm 5) \times 10$ nanômetros.

Nesta pesquisa, foram analisadas 7 amostras, com temperaturas de calcinação de 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C, respectivamente. Na figura 1 apresentam-se imagens das amostras obtidas por de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumentos de 1.000 vezes e 10.000 vezes, respectivamente, nas quais é possível contemplar morfologia geral das amostras.

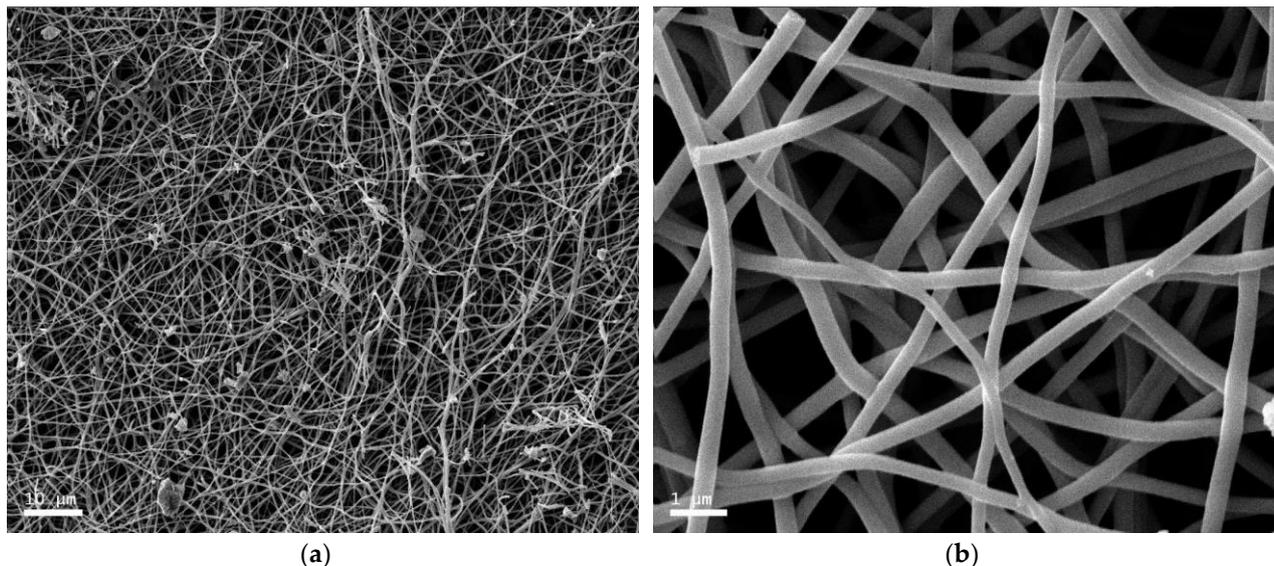


Figura 1. Imagem da morfologia geral das amostras de nanofios de óxido de cério obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): (a) Ampliação de 1000 vezes; (b) Ampliação de 10.000 vezes.

A realização de uma medida de espectroscopia de fotoluminescência (PL) pode ser feita tanto em equipamentos de bancada quanto em uma montagem experimental aberta. A figura 2 ilustra um arranjo típico para um experimento de espectroscopia de fotoluminescência. A técnica consiste na utilização de um laser que é responsável por excitar a amostra, que por sua vez, pode ou não estar em um criostato. A partir do momento em que a amostra é excitada, esta passa a emitir um sinal de PL (luz), o qual é colimado por um conjunto de lentes até a fenda do espectrômetro. Antes de entrar no espectrômetro, o sinal deve passar por um filtro para eliminar o espalhamento Rayleigh que o acompanha, que nada mais é do que a luz espalhada na amostra e que possui o mesmo comprimento de onda do laser.

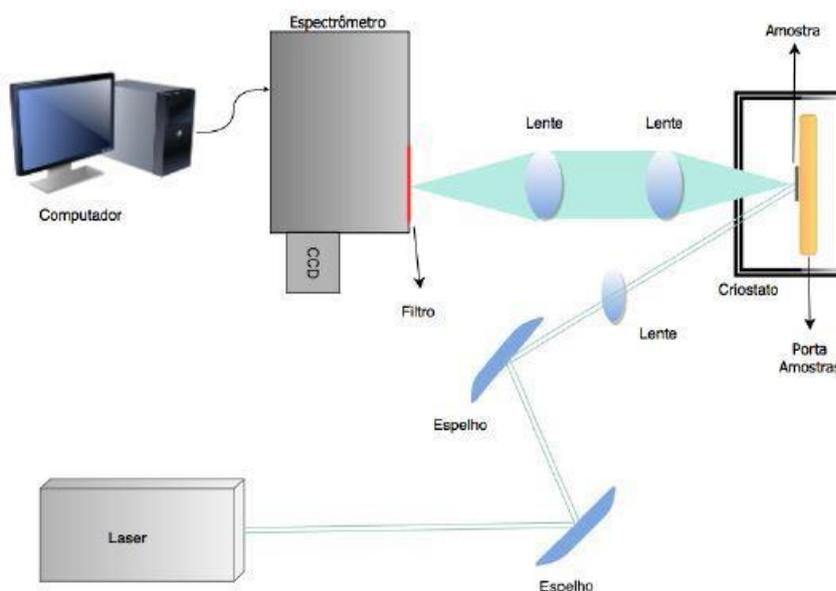


Figura 2. Arranjo experimental para a espectroscopia de fotoluminescência.

No interior do espectrômetro, o sinal passa por um monocromador, que seleciona os comprimentos de onda a serem transmitidos ao detector. O detector pode ser constituído por uma fotomultiplicadora ou por um CCD (Charged Coupled Device), que são dispositivos capazes de converter o sinal luminoso em um sinal elétrico, que então é transmitido a um computador para que se possa analisar e gravar os dados (Moos, 2018).

Para a realização das medidas de fotoluminescência nas amostras, optou-se por utilizar uma montagem aberta em bancada óptica, de modo a permitir maior controle e manipulação dos parâmetros do sistema. A técnica foi montada nas dependências do Laboratório de Propriedades Ópticas, do departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. Como fontes de excitação, utilizou-se um laser operando na faixa do Ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 266 nm, e também um laser operando na faixa visível dos espectros, com comprimento de onda de 476 nm (Azul).

Foi utilizado o espectrômetro da marca Andor, com 30 cm, f/4, com CCD i-Dus. O espectrômetro possui uma rede de difração de 600 l/mm, com blaze para 1000 nm, e duas redes holográficas de 2400 l/mm para a região do UV-Vis. As medidas foram realizadas de maneira sistemática à temperatura ambiente, visando obter o espectro de emissão das amostras no intervalo de 300 nm a 1100 nm.

Também foram realizadas medidas variando a potência do laser de excitação de 476 nm. As potências utilizadas foram de 100 μ W, 500 μ W, 5 mW e 50 mW.

Foram feitos ajustes gaussianos nos espectros obtidos, de modo a obter informações mais completas sobre as contribuições presentes no processo de emissão, análise das posições dos picos e largura média das curvas. A utilização de curvas gaussianas se deve ao fato de que para casos policristalinos, casos com muita desordem ou mesmo com rugosidade nas interfaces, em se tratando de materiais semicondutores, a gaussiana representa melhor os dados experimentais do que outras curvas.

A espectroscopia de catodoluminescência é uma técnica comumente acoplada em microscópios eletrônicos de varredura (MEV), pois o seu feixe de elétrons, ao interagir com a amostra, gera uma série de sinais diferentes, dentre eles, o sinal de catodoluminescência. Catodoluminescência (CL) é a emissão de fótons com energias variando de 1 eV a 5 eV (luz infravermelha, visível e ultravioleta) como resultado do espalhamento inelástico de um feixe de elétrons de alta energia em um material (Goldstein et al, 2018).

As medidas de Catodoluminescência foram realizadas nas dependências do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360-LV. Este instrumento possui resolução de 3 nm e permite magnificações de até 300 mil vezes. O detector que faz a captura do sinal de CL é da marca Gatan, e permite a obtenção de espectros entre 165 e 930 nm.

Para a realização das medidas, as amostras foram metalizadas com ouro, durante 5 segundos, em uma metalizadora operando com 30 mA. Os espectros obtidos na CL também foram ajustados por meio de gaussianas.

3. Resultados e Discussões

3.1. Fotoluminescência

Para avaliar as propriedades ópticas dos nanofios de CeO₂ feitos em nosso grupo, foram realizadas as medidas de fotoluminescência utilizando como comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 266$ nm, que está na faixa do ultravioleta, e também foi utilizado um laser azul, de $\lambda_{ex} = 476$ nm. Segundo a literatura, tais espectros apresentam de forma majoritária, uma contribuição de uma banda de defeitos na região de baixas energias, abaixo de 2,5 eV (aproximadamente 500 nm), e também algumas indicações do que seria o gap do material, na região do UV (3,0 a 3,2 eV ou, 385 a 415 nm aproximadamente). Como o óxido de cério possui um gap largo, optou-se por realizar as medidas a temperatura ambiente. O sinal obtido é pouco intenso, principalmente na região do UV, mas representaria a condição de trabalho destes nanofios em alguma eventual aplicação.

Os espectros de PL de cada amostra apresentam-se em duas partes devido às condições de instrumentação que dispomos em nosso laboratório. O espectrômetro não é capaz de realizar uma varredura de 300 a 1100 nm de uma só vez, então para se realizar uma medida completa neste intervalo primeiramente utiliza-se uma rede holográfica de 2400 linhas/mm para varrer o intervalo de 300 a 600 nm, em seguida foi usada uma rede de difração de 600 linhas/mm para varrer o espectro na faixa de 450 a 1100 nm. Por convenção, chamaremos o espectro obtido na primeira varredura (300 a 600 nm) de cada medida de parte 1, e o espectro obtido na segunda varredura (450 a 1100 nm) de parte 2.

Optou-se por analisar os espectros de PL das amostras da seguinte maneira: a parte 1 do espectro é obtida utilizando o laser UV e a parte 2 é obtida utilizando o laser azul. Para que se possa obter informações relevantes e detalhes sobre os espectros de cada amostra, as partes 1 e 2 do espectro de cada amostra serão apresentadas em figuras separadas, sendo que na parte 2 de cada espectro, foram utilizadas duas gaussianas, de modo a realizar o ajuste das curvas. Não foi possível ajustar curvas de modo apropriado para a parte 1 dos espectros, devido ao término abrupto das curvas em 600 nm, o que dificulta muito a reprodutibilidade dos parâmetros de ajuste das gaussianas. Os espectros obtidos pela técnica de PL podem ser observados nas figuras 3 a 9.

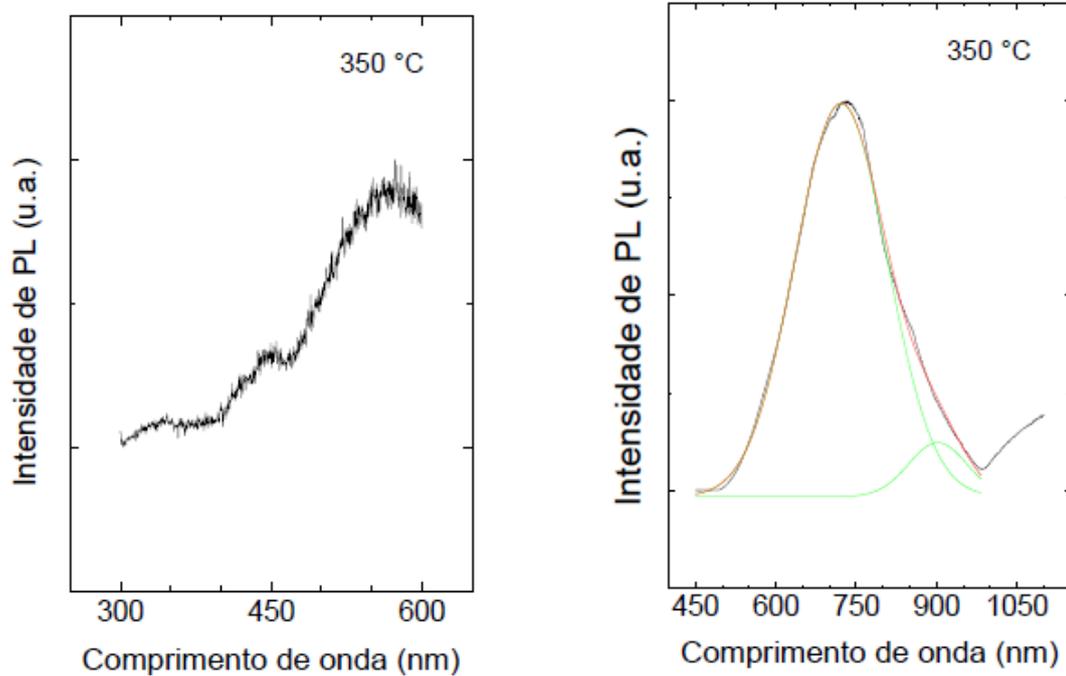


Figura 3. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 350 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm.

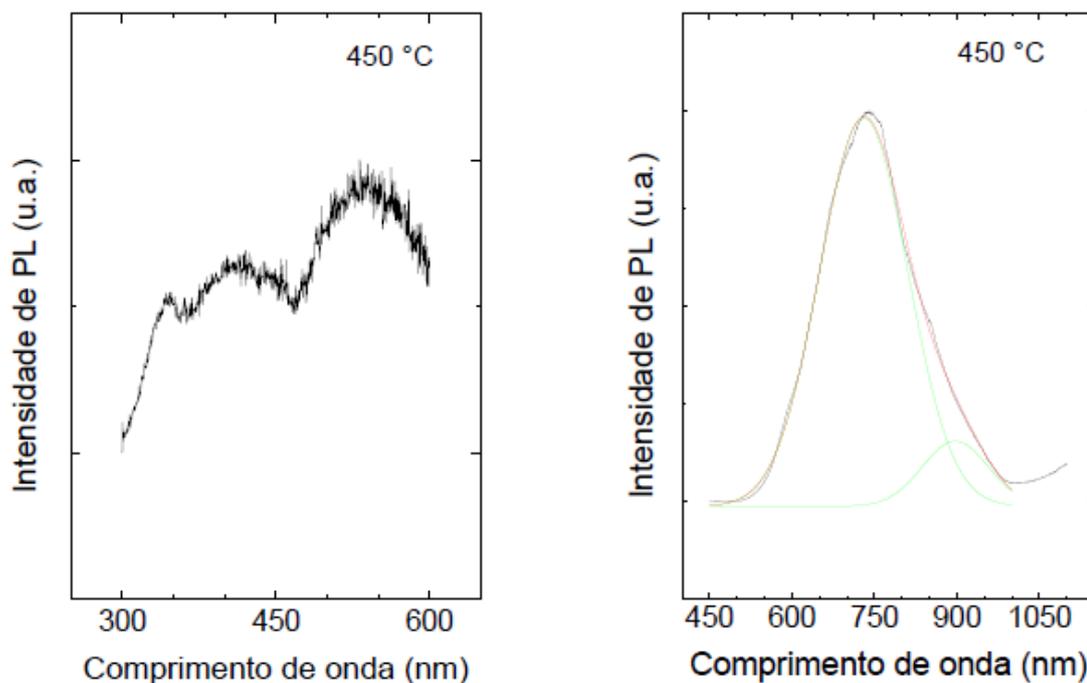


Figura 4. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 450 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm.

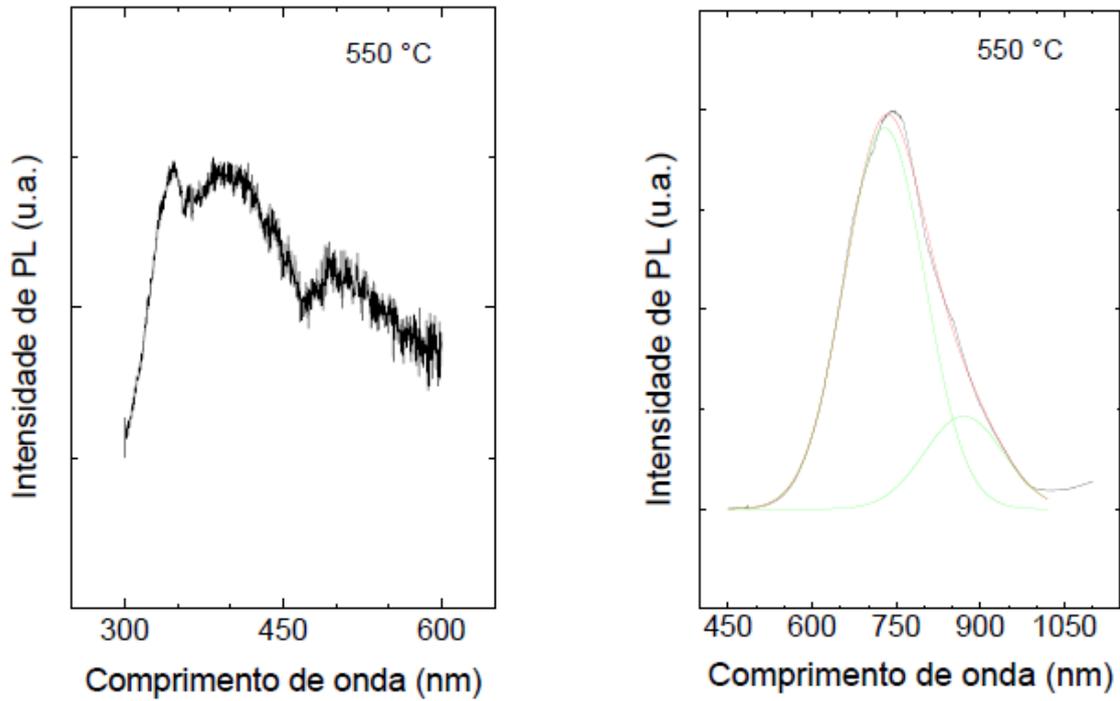


Figura 5. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 550 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{exc} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

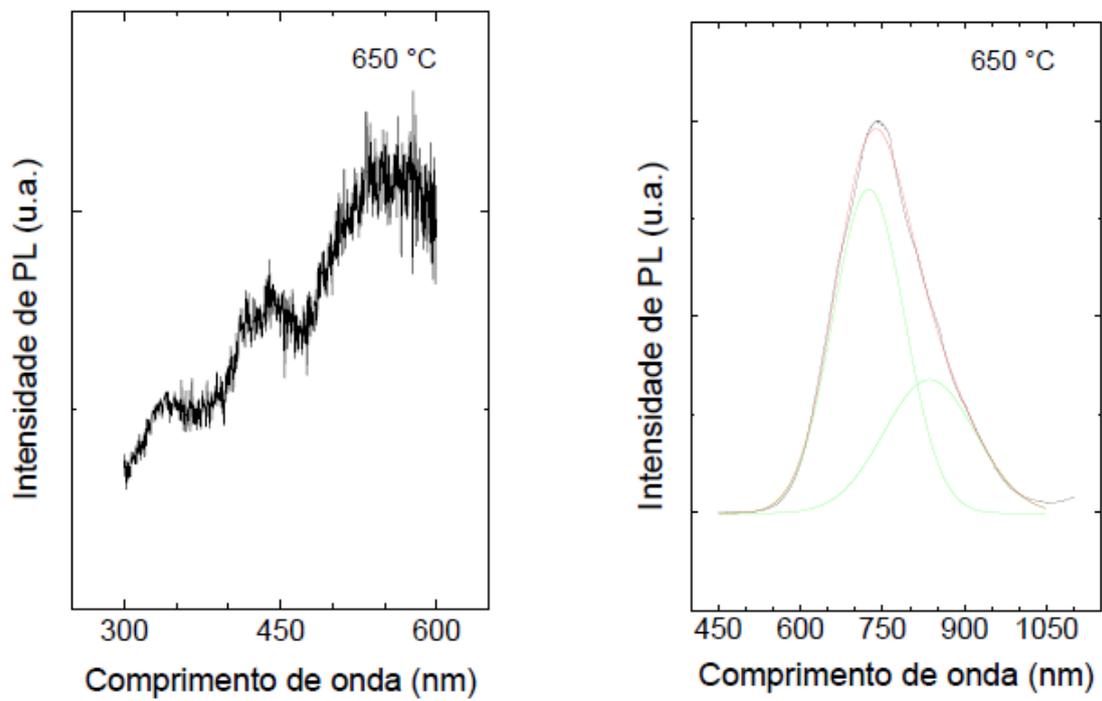


Figura 6. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 650 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{exc} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

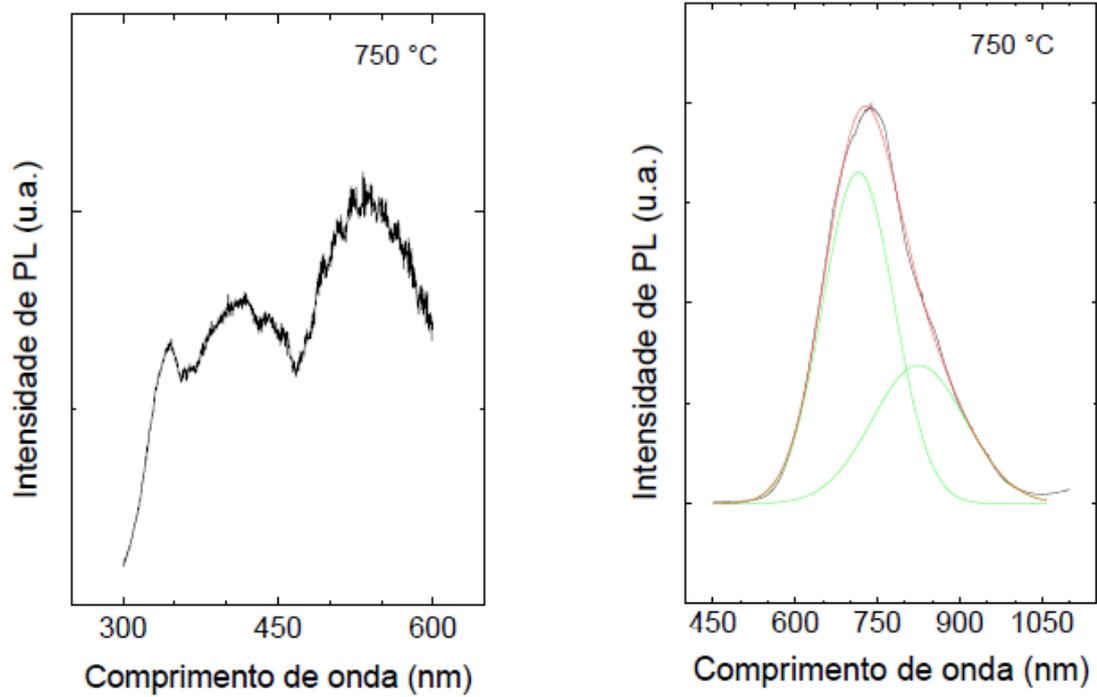


Figura 7. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 750 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{exc} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

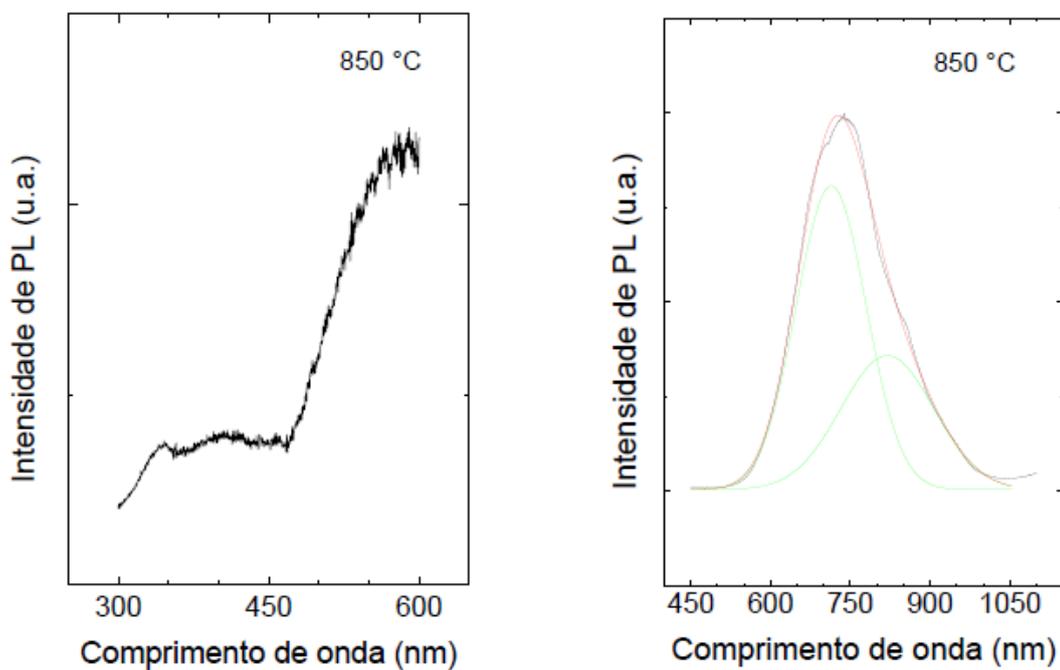


Figura 8. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 850 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{exc} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{exc} = 476$ nm.

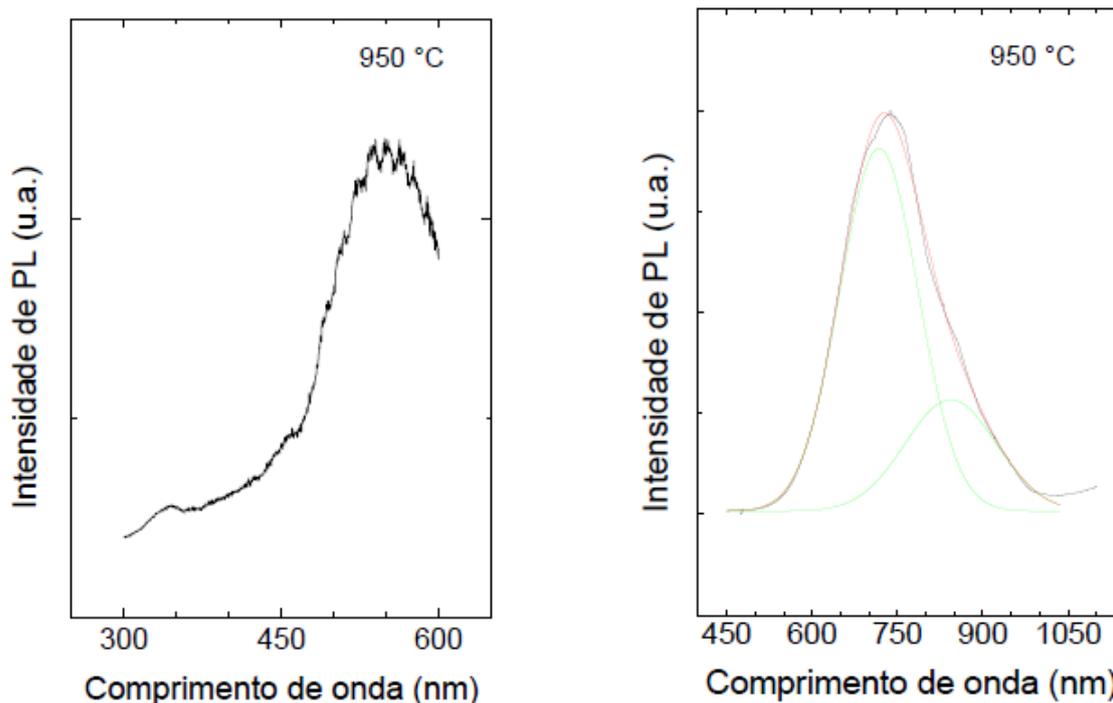


Figura 9. Espectros de fotoluminescência obtidos para a amostra de 950 °C: (a) Parte 1 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm; (b) Parte 2 do espectro, $\lambda_{\text{exc}} = 476$ nm.

É possível observar nas figuras 3 a 9 que os espectros de todas as amostras, de maneira geral são similares. A parte 1 de cada espectro consiste em um sinal ruidoso, devido à baixa intensidade de luminescência e também à baixa potência do laser UV. Na parte 2, o sinal é mais intenso, o que resulta numa melhor relação sinal/ruído. Para início de análise deve-se observar que na parte 1 do espectro de todas as amostras existe a presença de um pico em 345 nm, o qual aparentou ser novamente algo relacionado à instrumentação de medida, e não à alguma característica física da amostra. Portanto, a análise será realizada deste comprimento de onda em diante.

Foram observadas contribuições em regiões de menores comprimentos de onda, e, portanto, maior energia, em todas as amostras, sendo que estas contribuições possivelmente estão associadas a transições no nível do gap do material.

O óxido de cério é um dielétrico com um band gap real em cerca de 6 eV, sendo que a sua banda de valência é formada pelos estados de energia 2p do oxigênio, e sua banda de condução é formada pelos níveis 5d e 6s dos átomos de cério (Masalov et al, 2014). Entretanto, entre as bandas de valência e de condução, existe uma sub-banda formada pelos estados 4f do Ce^{4+} (Masalov et al, 2014). Esta sub-banda é responsável pelo gap óptico do óxido de cério na faixa de $\sim 3,0$ eV, que é comumente adotado e aceito pela literatura como sendo seu gap quando tratamos a céria como um semicondutor. Sendo assim, as propriedades ópticas do CeO_2 nesta faixa de energia ocorrem devido à transferência de carga dos níveis 2p do oxigênio para o nível 4f incompleto do Ce^{4+} (Masalov et al, 2014).

Nas amostras de 450 °C, 550 °C, 850 °C e 950 °C não foi possível identificar picos localizados que dessem indícios destas transições, mas constatou-se a formação de bandas nesta região. É provável que isto se deva à formação de níveis de defeito muito próximos da região do gap, que acabaram por encobrir a transição fundamental. Além disso, a parte 1 do espectro de todas as amostras possui uma intensidade muito baixa, de modo que por vezes o ruído do sinal impede a identificação detalhada de estruturas.

Nas amostras de 350 °C, 650 °C e 750 °C foi possível distinguir picos com posições variando entre 418 e 422 nm (2,94 a 2,96 eV), de acordo com cada amostra. Atribuímos estes picos a transições relacionadas ao gap da céria, ressaltando que o trabalho recente de Desouky et al. (2020) relatou a presença de desta transição fundamental na posição de 419 nm em medidas de PL em amostras de filmes finos nanocristalinos de CeO_2 .

Podemos observar que a parte 2 de todos os espectros apresentados apresentam características semelhantes, consistindo majoritariamente em largas bandas que podem se estender desde 465 nm até 1060 nm (2,66 e 1,17 eV). Segundo a literatura estas bandas são atribuídas a defeitos na estrutura cristalina do óxido de cério durante o seu tratamento térmico no processo de síntese, sendo estes defeitos nada menos que vacâncias de oxigênio. Segundo Mochizuki et al. (2009), muitos óxidos metálicos apresentam largas bandas de luminescência entre 2 e 3 eV devido a deficiências de oxigênio. Estas vacâncias de oxigênio criam níveis localizados na região proibida do material, sendo responsáveis pela emissão óptica em energias mais baixas, como mostram os trabalhos de Mochizuki et al. (2009 e 2009); Masalov et al. (2014); Seminko et al. (2016) e Choudhury et al. (2013).

De modo geral, a parte 1 da PL indicou uma pequena variação nas propriedades ópticas dos nanofios em relação a suas temperaturas de tratamento térmico, principalmente quando estas temperaturas são elevadas, o que aparentemente favoreceu um aumento da intensidade das bandas de defeito em detrimento a contribuições relacionadas ao gap do oxido de cério. Porém isto não é conclusivo devido à baixa potência do laser UV disponível no laboratório.

A figura 10 mostra o gráfico da posição dos centros das gaussianas ajustadas em função das temperaturas de calcinação das amostras.

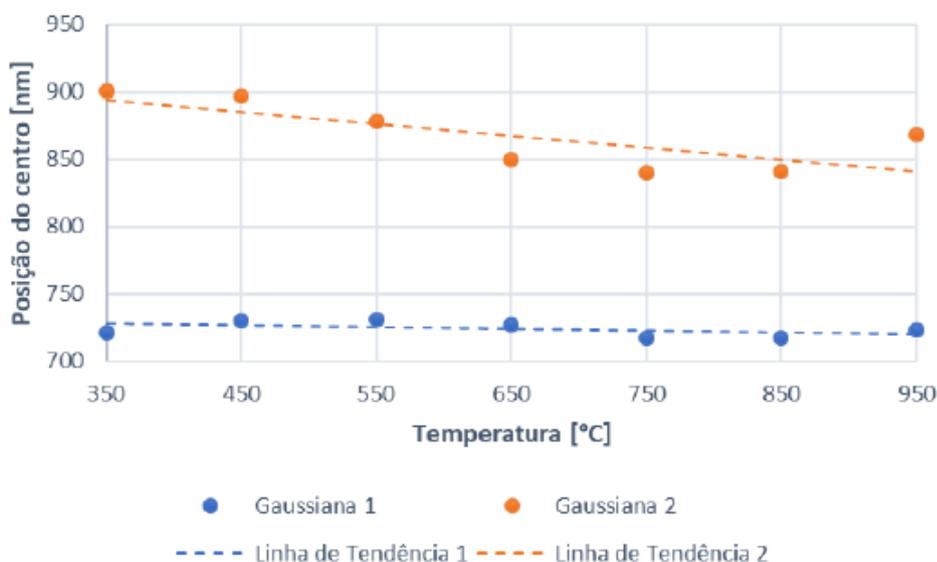


Figura 10. Posição dos centros das gaussianas de PL em função da temperatura de calcinação. As linhas tracejadas não são ajustes lineares, apenas um indicador de possível tendência.

No gráfico acima podemos observar que a gaussiana 1 possui uma tendência em permanecer constante para todas as amostras, uma vez que a diferença máxima entre as posições dos centros da gaussiana 1 de duas amostras é de apenas 14 nm. Podemos observar nos espectros de todas as amostras que a gaussiana 1 é predominante na composição do sinal de PL obtido, sendo que a posição média do centro desta banda para nossas amostras está em (724 ± 6) nm e sua largura média está em (140 ± 20) nm.

Já na gaussiana 2 é possível observar uma variação maior entre as posições dos centros, chegando a uma diferença máxima de 61 nm. Acredita-se que isto ocorra devido ao modelo matemático adotado pelo Origin 8, que ao realizar o fitting das curvas, o software daria prioridade de ajuste à primeira gaussiana, fazendo com que a gaussiana 2 esteja mais sujeita a variações de posição para minimizar o qui-quadrado do ajuste, e frequentemente isto não possui significado físico. A banda que é representada pela gaussiana 2 possui uma intensidade muito menor que a gaussiana 1, tendo como posição média do seu centro em (870 ± 30) nm e sua largura média em (130 ± 20) nm.

3.1.1. Medidas em função da potência do laser

Com o intuito de investigar as bandas de defeito observadas, foram realizadas medidas da parte 2 do espectro de todas as amostras variando a potência do laser de $\lambda_{ex} = 476 \text{ nm}$. As potências utilizadas foram $100 \mu\text{W}$, $500 \mu\text{W}$, 5 mW e 50 mW . Nas figuras 11 e 12 é possível observar o comportamento de todas as amostras para cada potência utilizada.

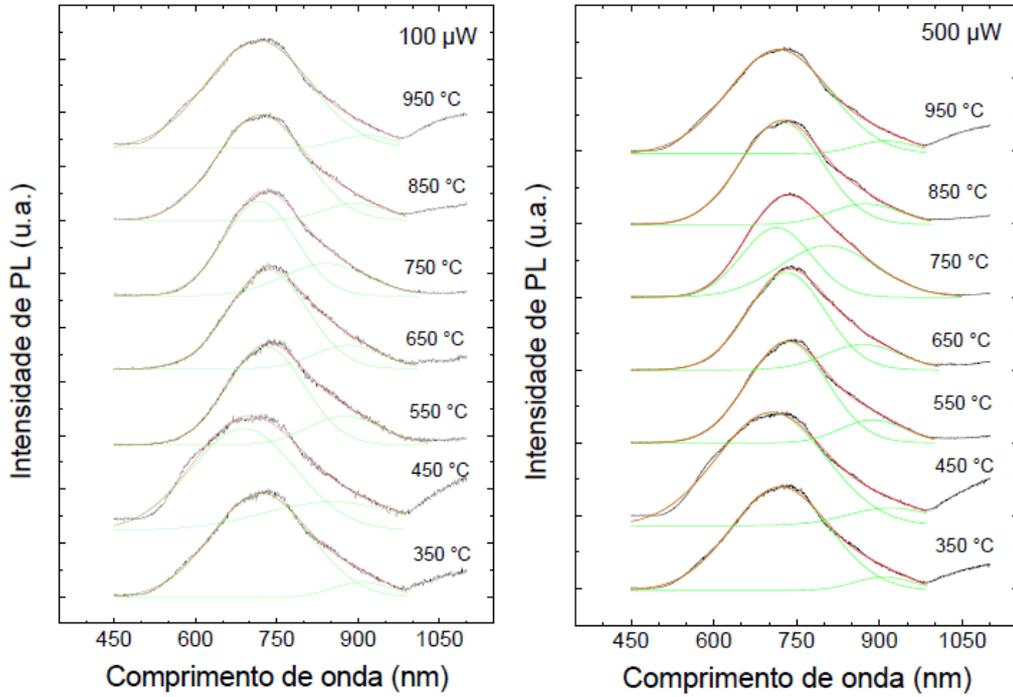


Figura 11. Espectros de fotoluminescência de todas as amostras: (a) Potência do laser em $100 \mu\text{W}$; (b) Potência do laser em $500 \mu\text{W}$.

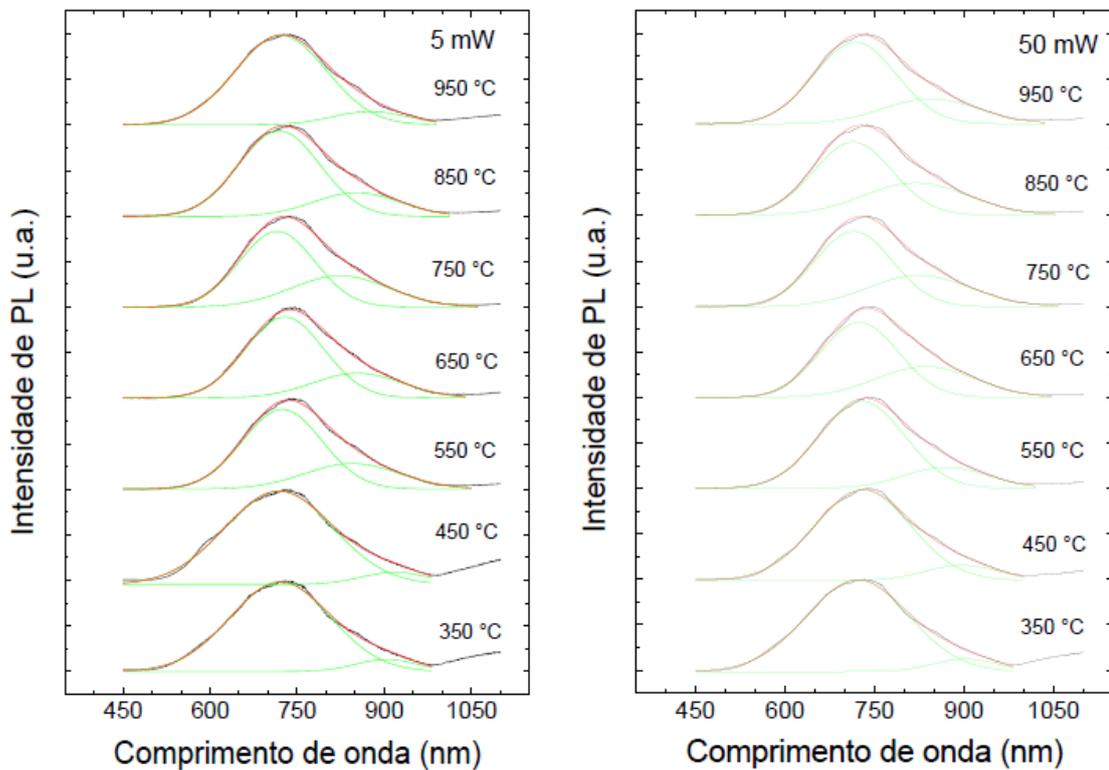


Figura 12. Espectros de fotoluminescência de todas as amostras: (a) Potência do laser em 5 mW ; (b) Potência do laser em 50 mW .

Na figura 11 podemos notar que os espectros obtidos com a potência de 100 μ W são relativamente ruidosos, e na medida em que se aumenta a potência do laser os espectros tentem a apresentar um ruído menor, como pode ser observado nos espectros da figura 12 (a direita) onde a potência utilizada foi de 50 mW, 500 vezes maior do que na primeira. Isto ocorre devido ao aumento da relação sinal/ruído, uma vez que o aumento da potência do laser faz com que as amostras emitam um sinal mais intenso de PL, devido ao maior número de fótons que interagem com os elétrons da amostra, de modo que se tenha uma quantidade maior de portadores excitados. É possível observar nos espectros de todas as amostras que a variação da potência do laser não altera o formato do espectro, tampouco as gaussianas ajustadas variam de posição conforme se aumenta a potência do laser. Este é um indício de que as bandas apresentadas realmente representam defeitos na estrutura cristalina do óxido de cério, cuja característica principal é a formação de níveis de energia localizados.

3.2. Catodoluminescência

Para complementar a caracterização óptica de nossas amostras foram realizadas medidas de catodoluminescência. Foram realizados ajustes das curvas utilizando duas gaussianas para todos os espectros. Os espectros de CL podem ser observados nas figuras 13 a 16.

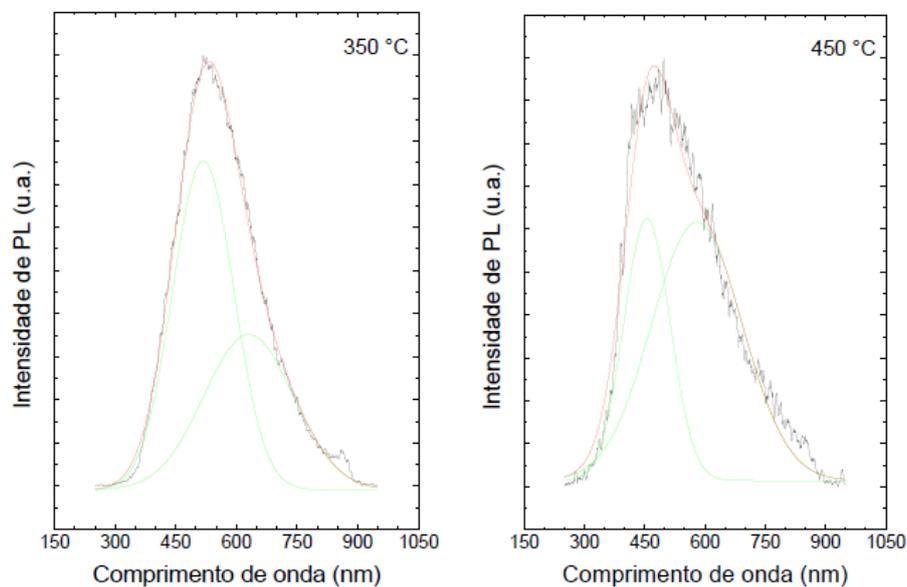


Figura 13. Espectros de catodoluminescência: (a) Amostra de 350 °C; (b) Amostra de 450 °C.

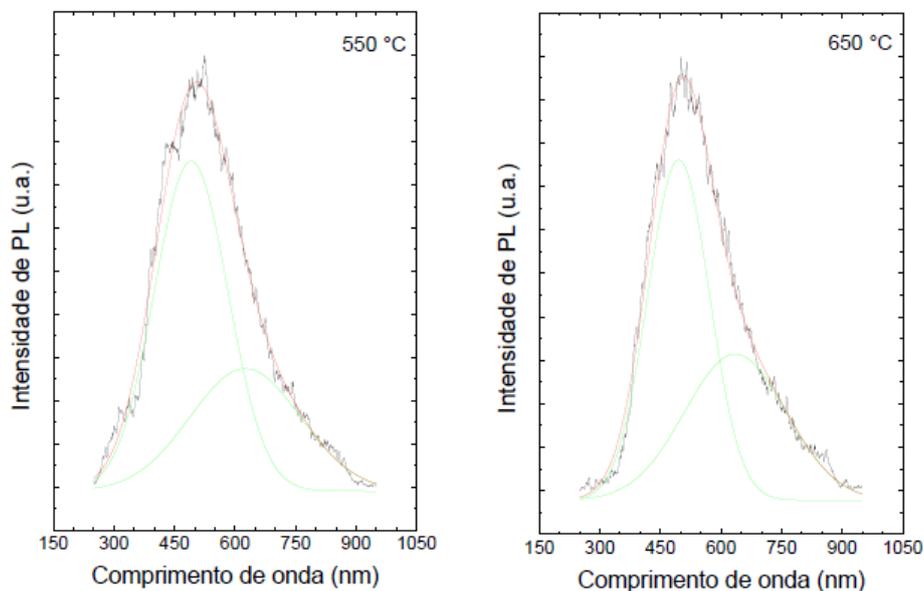


Figura 14. Espectros de catodoluminescência: (a) Amostra de 550 °C; (b) Amostra de 650 °C.

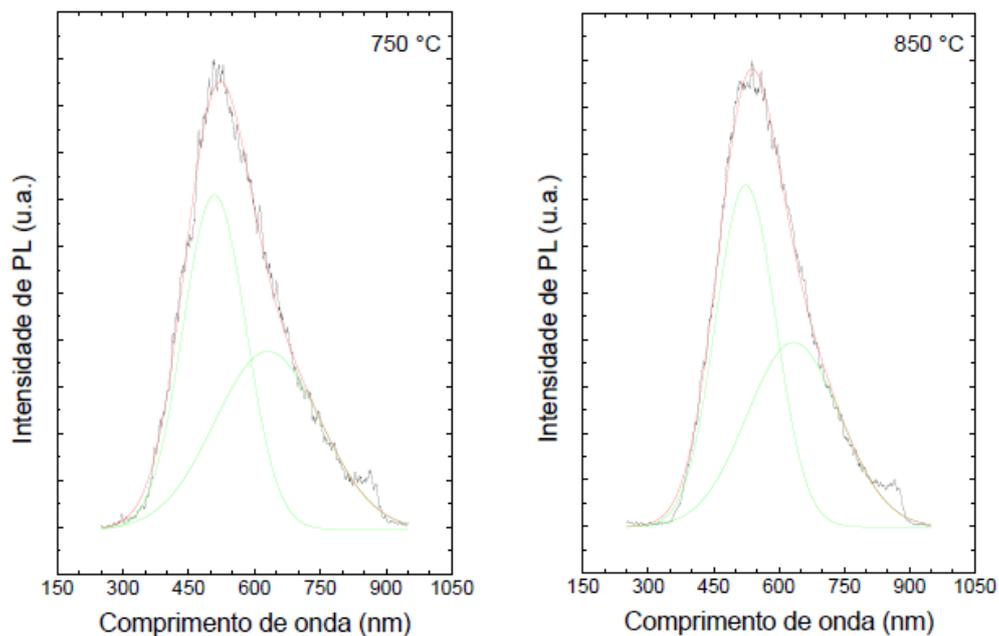


Figura 15. Espectros de catodoluminescência: (a) Amostra de 750 °C; (b) Amostra de 850 °C.

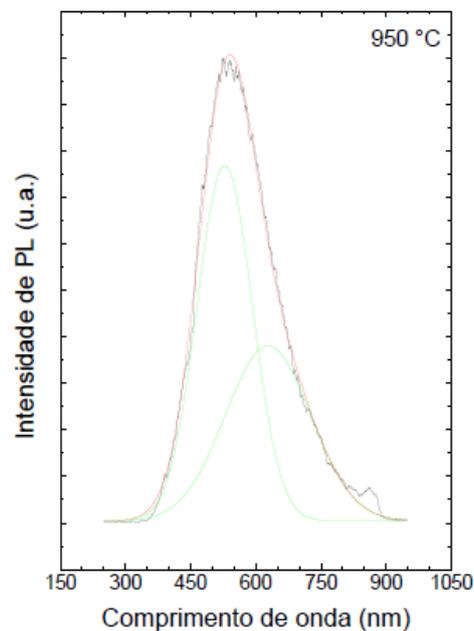


Figura 16. Espectro de catodoluminescência da amostra de 950 °C.

É possível observar nas figuras 13 a 16 que os espectros de catodoluminescência são de maneira geral, semelhantes. Todos os espectros consistem em uma larga e intensa banda que se estende por basicamente toda a faixa medida. Devemos ressaltar que a aparente contribuição em altos comprimentos de onda, por volta de 860 nm ocorre devido ao corte do detector de CL, que no caso da instrumentação utilizada trata-se de uma fotomultiplicadora de Arseneto de Gálio (GaAs).

De maneira geral não foi possível distinguir picos relacionados a transições do gap do óxido de cério, muito embora seja nítida a presença de sinal intenso de CL na região em que se esperaria observar estas estruturas, por volta de 420 nm conforme os dados de PL.

Podemos perceber que os espectros de CL de todas as amostras estão deslocados para regiões de mais alta energia (menor comprimento de onda) quando comparados com os espectros obtidos nas medidas de PL. Isto ocorre devido ao fato de que a CL favorece a excitação de estados de mais alta energia devido à alta energia de excitação proveniente do feixe de elétrons. Além disso, a eficiência quântica do feixe de elétrons é ordens de grandeza maior do que a eficiência quântica de um feixe de laser. Isto resulta na excitação de estados ligados à estrutura de bandas do óxido de cério, que possuem uma densidade de estados muito superior à densidade de estados de níveis de defeitos presentes nas amostras.

Apesar dos espectros de CL estarem deslocados para regiões de maior energia, é possível constatar uma consistência global entre os resultados obtidos com as técnicas de CL e PL, de modo os espectros de todas as amostras possuem características semelhantes. Para ilustrar esta consistência, a figura 17 apresenta os resultados das medidas de PL e CL em uma única composição, tomando como exemplo a amostra de 350 °C.

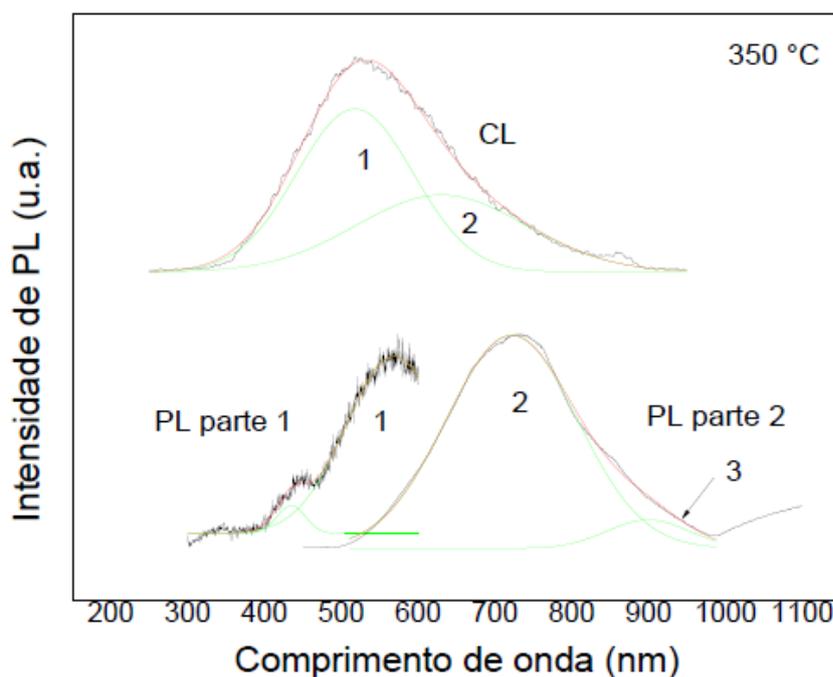


Figura 17. Correlação entre os espectros de CL e PL para a amostra de 350 °C.

Na figura 17 podemos observar o espectro de CL na parte superior da figura, e logo abaixo os espectros de PL parte 1 e parte 2. No espectro de CL foram atribuídos os números (1) e (2) para as gaussianas centradas em 517 nm (2,39 eV) e 630 nm (1,97 eV) respectivamente. No espectro de PL parte 1 foi atribuído o número (1) para a banda observada centrada em 568 nm (2,19 eV), e na parte 2 do espectro de PL foram atribuídos os números (2) e (3) para as gaussianas ajustadas centradas em 722 nm (1,72 eV) e 901 nm (1,37 eV) respectivamente.

Acredita-se que as estruturas (1) e (2) no espectro de CL sejam correspondentes às estruturas (1) e (2) no espectro de PL, pois as diferenças em energia entre estruturas análogas são de 0,20 eV para (1); 0,25 eV para (2).

Esta discrepância entre as medidas de PL e CL pode ser explicada devido aos fenômenos que geram as excitações serem diferentes, tanto em origem de interação, quanto em energia, uma vez que o feixe de elétrons da CL é capaz de excitar tanto elétrons de valência quanto elétrons de caroço nas amostras, ao passo que o laser da PL é capaz de excitar apenas elétrons de valência. Além disso, o fato de que é necessário realizar as medidas de PL em duas etapas pode contribuir para que os ajustes gaussianos realizados sejam levemente diferentes do que seriam caso fosse possível realizar esta medida abrangendo o espectro completo de uma só vez.

Quanto à correlação apresentada na figura 17, acredita-se que a mesma análise seja válida para as demais amostras, devido à similaridade entre dados obtidos tanto nos experimentos de PL quanto na CL.

Por fim, a figura 18 apresenta um gráfico da posição dos centros das gaussianas ajustadas nas medidas de CL em função da temperatura de calcinação das amostras.

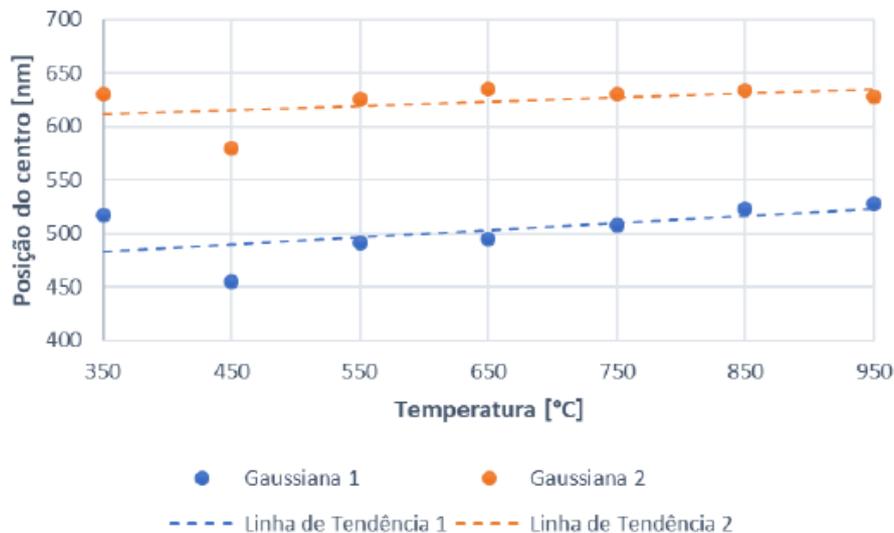


Figura 18. Posição dos centros das gaussianas de CL em função da temperatura de calcinação. As linhas tracejadas não são ajustes lineares, apenas um indicador de possível tendência.

Podemos observar na figura 18 que tanto a gaussiana 1 quanto a gaussiana 2 aparentam ter tendência a permanecerem relativamente constantes, quando desconsiderada a amostra de 450 °C, que por algum motivo desconhecido apresenta-se deslocada em relação as demais. Assim como nas medidas de PL, a gaussiana 1 é predominante no sinal de CL, ou seja, mais intensa. A posição média do centro da gaussiana 1 é de (500 ± 30) nm, sendo que sua largura média é de (140 ± 30) nm. Já para a gaussiana 2 a posição média do centro é de (630 ± 20) nm e sua largura média é de (230 ± 30) nm.

4. Conclusões

Neste trabalho foi realizada a caracterização óptica de amostras de nanofios de óxido de cério através das técnicas de fotoluminescência e catodoluminescência. Observou-se que apesar das dificuldades encontradas na montagem da técnica e na realização das medidas de PL, foi possível obter informações relevantes e reproduzíveis sobre as amostras, como contribuições atribuídas ao gap do material, e também à sua estrutura de defeitos gerada sobretudo devido a vacâncias de oxigênio, sendo estes resultados consistentes com a literatura encontrada sobre o CeO₂.

Nas medidas de CL foi observado que os espectros apresentam uma tendência a estarem deslocados para regiões de maiores energias, quando comparados aos espectros de PL. No entanto foi explicado que esse deslocamento dos espectros se deve tanto ao fato de que o feixe de elétrons, devido a sua alta energia e eficiência quântica, tende a favorecer a excitação de estados de altas energias ligados à estrutura de bandas do material; quanto à questão do modo como foram realizadas as medidas de PL, que pode ter influenciado os ajustes matemáticos das gaussianas. Mesmo assim, foi possível verificar que há uma correlação consistente entre as técnicas de PL e CL.

Portanto observou-se que as técnicas de PL e CL podem ser utilizadas de maneira complementar entre si. Para obtenção de informações sobre a resposta óptica do material na faixa visível do espectro recomenda-se a PL, ao passo que para a obtenção de informações sobre o comportamento óptico do material em altas energias, a CL é mais recomendada.

No âmbito de ciência básica, acredita-se que este trabalho venha suprir a carência de literatura acerca das propriedades ópticas do óxido de cério, quando este material se encontra na forma de nanofios.

Financiamento: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. Yang, C., Li, Q., Xia, Y., Lv, K., & Li, M. (2019). Enhanced visible-light photocatalytic CO₂ reduction performance of ZnIn₂S₄ microspheres by using CeO₂ as cocatalyst. *Applied Surface Science*, 464, 388-395. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.099395.
2. Aysu, T., Feroso, J., & Sanna, A. (2018). Ceria on alumina support for catalytic pyrolysis of *Pavlova* sp. microalgae to high-quality bio-oils. *Journal of Energy Chemistry*, 27(3), 874–882. doi:10.1016/j.jechem.2017.06.014.
3. Fu, Z., Yu, Y., Li, Z., Han, D., Wang, S., Xiao, M., & Meng, Y. (2018). Surface Reduced CeO₂ Nanowires for Direct Conversion of CO₂ and Methanol to Dimethyl Carbonate: Catalytic Performance and Role of Oxygen Vacancy. *Catalysts*, 8(4), 164. doi:10.3390/catal8040164.
4. Da Silva, A. G. M., Batalha, D. C., Rodrigues, T. S., Candido, E. G., Luz, S. C., de Freitas, I. C., ... Fajardo, H. V. (2018). Sub-15 nm CeO₂ nanowires as an efficient non-noble metal catalyst in the room-temperature oxidation of aniline. *Catalysis Science & Technology*, 8(7), 1828–1839. doi:10.1039/c7cy02402a.
5. ZHOU, K., WANG, X., SUN, X., PENG, Q., & LI, Y. (2005). Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *Journal of Catalysis*, 229(1), 206–212. doi:10.1016/j.jcat.2004.11.004.
6. Lin, K.-S., & Chowdhury, S. (2010). Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(9), 3226–3251. doi:10.3390/ijms11093226.
7. Lu, X., Zhai, T., Cui, H., Shi, J., Xie, S., Huang, Y., ... Tong, Y. (2011). Redox cycles promoting photocatalytic hydrogen evolution of CeO₂ nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15), 5569. doi:10.1039/c0jm04466k.
8. Tang, Z.-R., Zhang, Y., & Xu, Y.-J. (2011). A facile and high-yield approach to synthesize one-dimensional CeO₂ nanotubes with well-shaped hollow interior as a photocatalyst for degradation of toxic pollutants. *RSC Advances*, 1(9), 1772. doi:10.1039/c1ra00518a.
9. Huang, M., Yao, Q., Feng, G., Zou, H., & Lu, Z.-H. (2020). Nickel–Ceria Nanowires Embedded in Microporous Silica: Controllable Synthesis, Formation Mechanism, and Catalytic Applications. *Inorganic Chemistry*. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c00600.
10. Li, S., Lu, X., Shi, S., Chen, L., Wang, Z., & Zhao, Y. (2020). Europium-Doped Ceria Nanowires as Anode for Solid Oxide Fuel Cells. *Frontiers in Chemistry*, 8. doi:10.3389/fchem.2020.00348.
11. Karl Chinnu, M., Vijai Anand, K., Mohan Kumar, R., Alagesan, T., & Jayavel, R. (2013). Formation and characterisation of CeO₂ and Gd:CeO₂ nanowires/rods for fuel cell applications. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(7), 520–531. doi:10.1080/17458080.2013.845916.
12. Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Uppadhya, S., & Parkash, O. (2018). A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.015.
13. Steele, B. (2000). Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, 129(1-4), 95–110. doi:10.1016/s0167-2738(99)00319-7.
14. Liao, L., Mai, H. X., Yuan, Q., Lu, H. B., Li, J. C., Liu, C., ... Yu, T. (2008). Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24), 9061–9065. doi:10.1021/jp7117778.
15. Li, Z., Niu, X., Lin, Z., Wang, N., Shen, H., Liu, W., ... Wang, Z. (2016). Hydrothermally synthesized CeO₂ nanowires for H₂ S sensing at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 647–653. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.311.
16. Li, X., Liu, K., Wang, W., & Bai, X. (2019). Atomic-scale imaging of the defect dynamics in ceria nanowires under heating by in situ aberration-corrected TEM. *Science China Chemistry*. doi:10.1007/s11426-019-9624-x.
17. Prabakaran, D. M. D. M., Sadaiyandi, K., Mahendran, M., & Sagadevan, S. (2016). Structural, Optical, Morphological and Dielectric Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Materials Research*, 19(2), 478–482. doi:10.1590/1980-5373-mr-2015-0698.
18. Li, H., Meng, F., Gong, J., Fan, Z., & Qin, R. (2017). Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 489–498. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.156.
19. HE, L., SU, Y., Lanhong, J., & SHI, S. (2015). Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. *Journal of Rare Earths*, 33(8), 791–799. doi:10.1016/s1002-0721(14)60486-5.
20. Caron, R.F. (2017). *Fabricação e Caracterização de Nanofios de Óxido de Cério*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p. 80. 2017.

21. Moos, R. (2018). Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como idéias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.64. 2018.
22. Goldstein et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Fourth Edition, Springer, 2018.
23. Masalov, A., Viagin, O., Maksimchuk, P., Seminko, V., Bespalova, I., Aslanov, A., ... Zorenko, Y. (2014). Formation of luminescent centers in CeO₂ nanocrystals. *Journal of Luminescence*, 145, 61–64. doi:10.1016/j.jlumin.2013.07.020.
24. El Desouky, F. G., Saadeldin, M. M., Mahdy, M. A., Wahab, S. M. A. E., & El Zawawi, I. K. (2020). Impact of calcination temperature on the structure, optical and photoluminescence properties of Nanocrystalline Cerium oxide thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 111, 104991. doi:10.1016/j.mssp.2020.10499.
25. Mochizuki, S., & Fujishiro, F. (2009). The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 246(10), 2320–2328. doi:10.1002/pssb.200844419.
26. Mochizuki, S., Fujishiro, F., & Kano, S. (2009). Photo-induced spectral change in CeO₂ and CeO₂-based solid solution at room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 404(23-24), 4858–4861. doi:10.1016/j.physb.2009.08.180.
27. Seminko, V., Maksimchuk, P., Bespalova, I., Masalov, A., Viagin, O., Okrushko, E., ... Malyukin, Y. (2016). Defect and intrinsic luminescence of CeO₂ nanocrystals. *Physica Status Solidi (b)*, 254(4), 1600488. doi:10.1002/pssb.201600488.
28. Choudhury, B., Chetri, P., & Choudhury, A. (2013). Annealing temperature and oxygen-vacancy-dependent variation of lattice strain, band gap and luminescence properties of CeO₂ nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(2), 103–114. doi:10.1080/17458080.2013.801566.