



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Nagyla Alves de Oliveira

BaAl₂O₄:Eu³⁺ monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado:
Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas
visando aplicação em dispositivos ópticos

São José do Rio Preto
2018

Nagyla Alves de Oliveira

BaAl₂O₄:Eu³⁺ monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado:
Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas
visando aplicação em dispositivos ópticos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto
2018

Oliveira, Nagyla Alves de .

BaAl₂O₄:Eu³⁺ monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado: avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas visando aplicação em dispositivos ópticos. / Nagyla Alves de Oliveira. -- São José do Rio Preto, 2018

128 f. : il.

Orientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Terras raras. 3. Luminescência. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 535.377

Nagyla Alves de Oliveira

**BaAl₂O₄:Eu³⁺ monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado:
Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas
visando aplicação em dispositivos ópticos**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Marian Rosaly Davolos
UNESP – Araraquara

Prof. Dr. Eduardo José Nassar
UNIFRAN – Franca

Presidente Prudente
22 de junho de 2018

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por todas as coisas, pelo dom da vida, por ter me capacitado e por ter colocado em minha vida pessoas maravilhosas que me ajudaram a trilhar este caminho.

Aos meus pais Carlito e Sílvia, por terem me apoiado em todas as minhas decisões, por estarem presentes em todos os momentos, por me reerguerem quando precisei, por comemorarem comigo, por todas as loucuras que vivemos juntos, por todas as noites mal dormidas para ir me visitar aos fins de semana, por “adotarem” meus amigos, por abdicarem de tantas coisas em prol da minha felicidade e do meu irmão Guilherme. Vocês são minha base e a razão da minha vida, peço a Deus todos os dias ter pelo menos 1% da sua garra e força, pois só isso já seria o suficiente para me tornar uma pessoa incrível. Muito obrigada por tudo! EU AMO VOCÊS.

Ao meu irmão Guilherme, por ter me ensinado que na vida o importante são as aventuras que vivemos em busca dos nossos sonhos, para isto é preciso ter coragem pra enfrentar todas as adversidades, mesmo que no fim das contas os nossos sonhos se alterem e os caminhos mudem de direção. Obrigada Gui! Saiba que estarei sempre aqui por você! TE AMO!

A toda a minha família, meus avós Jerolino, Lindolfo, Maria e Tereza, meus tios Antônio, Márcio, Zezinho, minha tias Dina, Gi, Neide, aos meus primos Alice, Diovani, Gabriely, Jhenifer, Raul, Ru, e também aos outros tios e primas que não são citados aqui mas são pessoas maravilhosas as quais sempre estiveram presentes em minha vida, me ajudaram como podiam e nunca esqueceram de mim. Muito obrigada!

Ao meu namorado João Fernando, por toda a compreensão, a paciência nos momentos de dificuldade, por me mostrar que a calma sempre nos ajuda a resolver qualquer problema. Obrigada por trazer (ou tentar) sua serenidade pra minha vida. Obrigada por me amar desde sempre, e mesmo seguindo caminhos distintos, por me esperar e voltar pra me resgatar. EU TE AMO, mesmo com sua extrema falta de memória.

Aos presentes que Sud me deu, Ester, Vanderlei, Gustavo, Igor, Canjica, Ro, Pedro, Edivaldo, Nete, Adriano, Ana, Valéria, Vanessa, Cleuza, tia Zilda, Irene, e tantas outras pessoas que se mantiveram presentes dando apoio. Muito Obrigada!

Aos meus amigos de sempre pra sempre, Adriano, Carol, Dani, Eme, Le, Jaine, Victor, Nayana, Thamara os quais compartilhamos juntos as dificuldades e os desafios da faculdade mesmo a distância, mas a cada reencontro anual nossas baterias eram recarregadas para seguirmos a jornada.

As minhas amigas de república, Ariane, Jéssica, Mônica e Samara, a geógrafa e as químicas mais maravilhosas que tive o prazer de conviver. Muito obrigada por todo o apoio e carinho que tiveram comigo durante todos esses anos, a relação que criamos é de uma família e espero que dure a vida toda.

Aos companheiros do LLuMeS desde o início, Alessandra, Alessandro, Airton, André, Camila, Edy, Felipe, João Antônio, Luiz. Vocês são muito mais que colegas de profissão, são presentes que ganhei na vida, que tornaram minha vida muito mais alegre, mais engraçada, mais simples. Muito obrigada por todas as gargalhadas (que foram muitas), por todas as fofocas, as caronas, as idas a companhia do brigadeiro, os lanches no João da cantina, enfim por tornarem minha vida mais feliz!

Ao Airton, a criatura mais doida e mais maravilhosa que eu tenho o prazer de ter em minha vida. Você é espetacular e todo mundo sabe o quanto sou sua fã. A pessoa mais inteligente e humilde que conheço. Muito obrigada por me deixar fazer parte da sua vida, por todas as cervejas geladas, as “bads” no fim do dia, pelas quedas na festas alheias, pelas festas no apartamento, pelas comidas deliciosas, pelas viagens à Franca e Araraquara (menos a estória do portão), enfim por todas as loucuras que vivemos juntos e que ainda vamos viver. Obrigada por todas as nossas parcerias irmão! Saudades!

Ao Edy que se tornou um amigo essencial em minha vida, obrigada por todas as ajudas, as conversas, as caronas, as “cervejadas”, as loucuras de balancê. Muito obrigada por me permitir fazer parte da sua vida! *Hello darkness my old Friend!*

A Elizabeth, uma irmã que a Unesp me deu, enfrentar tantas dificuldades juntas nos tornaram mais fortes. Muito obrigada Lizi, por ter sido o meu apoio durante todos esses anos, minha amiga, minha parceira, meu conforto. Obrigada pelas noites de estudos, pelas conversas na biblioteca, por me contar as suas loucuras, pelos almoços deliciosos, por me ensinar a pegar ônibus e pelos lanchinhos da madrugada, espero que essa amizade dure a vida toda, pois pelo que depender de mim durará.

A Nayana, uma irmã desde criança, nunca me abandonou mesmo estando tão longe uma da outra. Muito obrigada por todos os parabéns a meia noite, as

ligações que duravam toda a madrugada, por cuidar de mim (até em momentos desagradáveis) enfim por estar sempre comigo. Obrigada a sua família que me acolheu como filha e por sempre torcerem por mim. Saiba que estarei sempre aqui por você, de sempre pra sempre.

A Samara, a melhor pessoa que Deus poderia ter colocado em minha vida, a mais paciente, mais calma, mais correta e trabalhadora (até demais). Muito obrigada por ter sido meu exemplo, por estar sempre ao meu lado, me apoiando, me ajudando a superar as minhas paranoias, por todos os conselhos, por tudo. As, não existem palavras o suficiente para representar o que sinto por você, um anjo que Deus permitiu entrar na minha vida com o único intuito de torná-la melhor. Foça para o seu restinho de batalha pois ela está terminando e você finalizará tudo com sucesso!

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Maria Pires por ter sido uma mãe durante todo o período, desde a iniciação científica até o mestrado, por ter sempre acreditado em mim mesmo quando nem eu acreditava, por me ajudar de todas as formas possíveis mesmo eu as vezes não assumindo que precisava de ajuda, por todo o apoio e empenho para a realização deste e de todos os nossos outros trabalhos juntas. Professora, a senhora é uma pessoa maravilhosa, desejo tudo de melhor pra sua vida e mais uma vez muito obrigada por ter me aceitado como sua aluna e me permitir fazer parte dessa família chamada LLuMeS que a senhora construiu.

Ao Prof. Dr. Sergio Antônio Marques de Lima por toda ajuda e colaboração, por todos os momentos de descontração, pela nossa amizade, pelas caçadas de tatu (rsrs) por todo o carinho, só não pelos sustos constantes, isso não tem perdão.

Aos professores titulares da banca de exame qualificação Prof. Dr. Eduardo Jose Nassar e Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira por terem aceito o convite para colaborar para a melhoria trabalho.

Aos professores titulares da banca de defesa Prof. Dr. Eduardo Jose Nassar e Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos por terem aceito o convite e contribuírem para o meu crescimento profissional, foi uma honra tê-los comigo neste momento tão importante.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Este estudo propõe a produção de BaAl_2O_4 dopado ou não com Eu^{3+} a partir dos métodos sol-gel com alcóxido metálico (SG) e Pechini modificado (PM). Uma investigação sistemática inicial estabeleceu as condições de síntese dos precursores, gel e resina polimérica, respectivamente, que resultassem no sistema monofásico, sendo definido pré-calcinação a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinação a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. Variou-se a concentração do dopante de 0 a 7% em mol, caracterizando-se todas as amostras do ponto de vista estrutural, morfológico, e fotoluminescente. Independentemente do método e porcentagem de dopante, a fase majoritária BaAl_2O_4 hexagonal, grupo espacial $\text{P6}_3\text{22}$, com Ba^{2+} em dois sítios distintos de número de coordenação 9 foi obtida. O método SG resultou em pós com maiores tamanhos de cristalito sendo que no caso do método PM houve diminuição com o aumento da dopagem, mantendo a média de 4,85 nm. Por MEV verificou-se que o método PM resulta em partículas também menores e coalescidas na forma de bulk e as via método SG possuem perfil esferoidal. Os valores de band gap dos pós foram similares, independentemente do método, mantendo uma média de 4,30 eV. A partir do monitoramento das transições do Eu^{3+} nos dois sítios de Ba^{2+} , foram avaliados tempo de vida de estado excitado, eficiência quântica, parâmetros de intensidade, além do diagrama de cromaticidade. A matriz apresenta emissão intrínseca. Um mecanismo de transferência de energia envolvendo íon ativador e rede hospedeira foi proposto. A rota SG produziu luminóforos vermelhos com maior intensidade relativa de emissão que aumenta com o aumento da porcentagem de dopante. Os valores de eficiência quântica foram acima de 50% para os luminóforos via ambos os métodos, mais elevados do que os reportados na literatura. Entretanto, $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ via método PM sob atmosfera oxidante apresentou emissão anômala de Eu^{2+} , embora instável, a qual é discutida e associada ao efeito dos precursores e à carga de íons da rede. Com base em todos os resultados, ambos métodos resultam na fase desejada com sucesso, e produziram luminóforos vermelhos promissores para serem aplicados em dispositivos ópticos.

Palavras-chave: Luminóforo vermelho; aluminatos de alcalinos terrosos; terras raras; estudo sistemático de metodologia; Eu^{2+} anômalo.

ABSTRACT

The purpose of this study is the production of BaAl₂O₄ doped or not with Eu³⁺ from the sol-gel with metal alkoxide (SG) and the modified Pechini (MP) methods. An initial systematic investigation established the synthesis conditions of the precursors, gel and polymer resin, respectively, that resulted in the single-phase system, being defined pre-calcination at 300 °C/2h and calcination at 1000 °C/2h. The concentration of the dopant was varied from 0 to 7 mol%, and all samples were structurally, morphologically and optically characterized. Regardless of the method and percentage of dopant, the BaAl₂O₄ hexagonal major phase, spatial group P₆322, with Ba²⁺ at two distinct sites of coordination number 9 was obtained. The SG method resulted in powders with higher crystallite sizes and in the case of the MP method there was decrease with increasing doping, maintaining the mean of 4.85 nm. By SEM it was found that the MP method also yields in smaller coalesced particles in the bulk form and the SG method generates particles with spheroidal profile. The band gap values of the powders were similar regardless of the method, keeping an average of 4.30 eV. From the monitoring of the Eu³⁺ transitions in the two sites of Ba²⁺, the excited state lifetime, quantum efficiency, intensity parameters, and the chromaticity diagram were evaluated. It was also detected the intrinsic emission of the matrix, and a mechanism of energy transfer involving activator ion and host network was proposed. The SG route produced red phosphors with a higher relative emission intensity that increases with increasing dopant percentage. The quantum efficiency values were above 50% for the phosphors via both methods, much higher than those reported in the literature. However, BaAl₂O₄:Eu³⁺ (1%) via MP method under oxidizing atmosphere exhibited anomalous emission of Eu²⁺, although unstable, which is discussed and associated to the effect of the precursors and the ion charge of the network. Based on all results, both methods result in the desired phase successfully, and produced promising red phosphors to be applied on optical devices.

Keywords: Red phosphor; alkaline earth aluminate phosphors; rare earth; systematic study of methodology; anomalous Eu²⁺.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Representação da estrutura cristalina da matriz $BaAl_2O_4$ sendo a $P6_3/mmc$ a conformação ideal, a $P6_3$ formada a temperatura ambiente e a $P6_322$ obtida a altas temperaturas. As esferas nos centros dos anéis representam os cátions Ba^{2+} , os quais cada anel contém 6 membros de oxigênios derivados dos vértices dos tetraedros que circundam os íons Al^{3+}27
- Figura 2:** Representação da estrutura cristalina da matriz $BaAl_2O_4$ $P6_3$28
- Figura 3:** (a) Estruturas do ácido cítrico e do etilenoglicol, respectivamente; (b) Complexos formados de ácido cítrico e metais; (c) Representação do citrato metálico formado.31
- Figura 4:** Representação esquemática das reações genéricas de hidrólise e condensação ocorridas no processo sol-gel. (onde M equivale a um metal de valência 4, OR os grupos alcóxidos e ROH um álcool.)34
- Figura 5:** Fluxograma geral de obtenção dos $BaAl_2O_4$ e $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ através do método Pechini modificado.43
- Figura 6:** Imagens representativas das principais etapas do método Pechini modificado.(a) Solução com os íons metálicos e ácido cítrico onde seu volume já está reduzido pela metade aguardando a adição do polimerizante sorbitol. (b) Início da formação da resina polimérica através da liberação de gases como NO_x advindo do $Al(NO_3)_3$; (c) e (d) Resina polimérica formada com aspecto característico do método Pechini realizado com sorbitol. (d) “Puff”, resultado da pré calcinação da resina polimérica, material inteiriço de aspecto sólido esponjoso que dá origem ao carvão precursor; (e) Material calcinado final $BaAl_2O_4/BaAl_2O_4:Eu^{3+}$44
- Figura 7:** Fluxograma geral de obtenção dos $BaAl_2O_4$ e $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ através do método Sol-gel.46
- Figura 8:** Imagens representativas das principais etapas do método Sol-gel.(a) Solução com os íons metálicos e o ácido acético (b) Adição do isopropóxido de

alumínio para início da formação do gel; (c) Gel formado preparação para o processo de secagem (d) Xerogel obtido através do processo de secagem em estufa; (d) Xerogel pré-calcinado; (e) Material calcinado final BaAl₂O₄/BaAl₂O₄:Eu³⁺ 47

Figura 9: Ilustração dos sistemas utilizados na obtenção das atmosferas de (a) ar circulante (1CAR); (b) e (c) CO (1CO). 51

Figura 10: Curva de eventos térmicos (TG) e sua primeira derivada (DTG) referente à resina polimérica precursora de BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) obtida via método Pechini utilizando ácido acético glacial e relação SB/M = 2. 55

Figura 11: Curva de eventos térmicos (TG) e sua primeira derivada (DTG), referente ao xerogel precursor de BaAl₂O₄: Eu³⁺(1%) obtida via método sol-gel. 57

Figura 12: Difrátogramas das primeiras amostras de BaAl₂O₄: Eu³⁺(1%) sintetizadas via sol-gel e Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1. Na Figura estão também representados em preto os padrões relativos às fases BaAl₂O₄ (JCPDS 17-0306) e BaCO₃ (JCPDS 45-1471). O * indica o plano de maior intensidade da fase carbonato, identificada nos difratogramas das amostras. 58

Figura 13: Difrátogramas das amostras de BaAl₂O₄: Eu³⁺(1%) sintetizadas via método Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1 com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação. Todas as pré-calcinações foram realizadas pelo período de 2h e as calcinações na temperatura de 1000 °C. 60

Figura 14: Difrátogramas das amostras de BaAl₂O₄: Eu³⁺(1%) sintetizadas via método sol-gel com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação. Todas as pré-calcinações foram realizadas pelo período de 2h e as calcinações na temperatura de 1000 °C. 61

Figura 15: Difrátogramas das amostras de BaAl₂O₄ pura ou dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu³⁺ sintetizadas via método PECHINI modificado com ácido nítrico e

proporções de AC:SB:M igual a 3:4:1 na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h. 63

Figura 16: Difrátogramas das amostras de BaAl₂O₄ pura ou dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu³⁺ sintetizadas via método sol-gel modificado. na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h (a) completos e (b) aproximação da região entre 20 e 30 ° para melhor visualização dos difratogramas no ângulo de 24 °, onde localiza-se o pico relativo ao BaCO₃. 64

Figura 17: Gráfico dos valores de tamanho médio de cristalito em função das condições de calcinação e pré-calcinação relativas às amostras de BaAl₂O₄:Eu³⁺ (1%) apresentadas na Tabela 5. 66

Figura 18: Gráfico dos valores de tamanho médio de cristalito em função da concentração de Eu³⁺ das amostras de BaAl₂O₄ dopadas ou não, listadas na Tabela 7. 68

Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) obtidas via método Pechini modificado utilizando ácido acético glacial e com proporção de AC:SB:M equivalente a 3:2:1, variando as temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação 69

Figura 20: Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras BaAl₂O₄:Eu³⁺ (1%) obtidas via método Sol-gel, variando as temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação. 70

Figura 21: Imagens de MEV da amostra de BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) obtida via método Pechini modificado com ácido acético glacial, pré-calcinada a 300°C e calcinada a 1000°C ambos por 2 horas, AC:SB:M equivalente a 3:2:1, magnificações de (a) 1000 vezes e (b) 25.000 vezes. 71

Figura 22: Imagens de MEV de amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico 1mol/L, pré-calcinadas a 300°C/2h e calcinadas a 1000°C/2h, AC:SB:M equivalente a 3:4:1. Sendo BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) com magnificação de (a) 1000 vezes e

(b) 25.000 vezes e também $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$ com magnificação de (c) 1000 vezes e (d) 25.000 vezes. 73

Figura 23: Imagens de MEV de amostras dopadas representativas obtidas via método sol-gel, pré-calcinadas a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. Sendo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ com magnificação de (a) 1000 vezes e (b) 25000 vezes e também $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(5\%)$ com magnificação de (c) 1000 vezes e (d) 25000 vezes..... 74

Figura 24: $(ah_\nu)^n \times h_\nu$ das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(3\%)$ obtida via método (a) Sol-gel e (b) Pechini Modificado..... 76

Figura 25: Espectros de excitação com emissão fixada em 616,7 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado (a) variando-se a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 %, com ácido acético glacial e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 sendo a última amostra (representada em verde bandeira) o teste realizado com a substituição do CH_3COOH pelo HNO_3 (b) variando a porcentagem de Eu^{3+} na condição de pré-calcinação a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinação a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$; com ácido nítrico 1 mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 e também daqueles obtidos via método sol-gel (c) variando a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1% e (d) variando a porcentagem de Eu^{3+} na condição de pré-calcinação a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinação a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$. Fenda de excitação de 2 nm e de emissão de 3 nm. Filtro de 550 nm. 79

Figura 26: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado (a) (a) variando-se a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 %, com ácido acético glacial e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 sendo a última amostra (representada em verde bandeira) o teste realizado com a substituição do CH_3COOH pelo HNO_3 , (b) variando a porcentagem de Eu^{3+} com ácido nítrico 1mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 e também daqueles obtidos via método sol-gel (c) variando a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 % e (d) variando a porcentagem de Eu^{3+} na condição de pré-calcinação a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinação a

1000°C/2h. Filtro de banda de excitação de 3 nm e de emissão de 2 nm. Filtro de 300 nm. 81

Figura 27: Espectros de (a) excitação com emissão fixada em 400 nm e (b) emissão com excitação fixada em 310 nm para a matriz BaAl₂O₄ não dopada obtida pelo métodos sol-gel e Pechini. Filtros de banda de excitação e emissão de 8 nm. Nitidamente nota-se uma banda mais bem definida e intensa para as amostras sintetizadas pelo método Pechini e o caráter mais difuso da banda de emissão para a amostra sintetizada pelo método sol-gel. 82

Figura 28: Desativação não radiativa causada pelos níveis gerados por defeitos e/ou armadilhas na rede cristalina da matriz. O processo de desativação não-radiativa causada pelos defeitos da matriz é representado pela seta curva pontilhada. Este processo compete com a desativação radiativa do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺, representada por uma seta preenchida vermelha..... 85

Figura 29: Representação da desativação da luminescência do íon Eu³⁺ causada pelos defeitos estruturais na rede da matriz. Em (a), devido à alta concentração de dopagem, a distância entre os ativadores é pequena, favorecendo a transferência de energia. Entretanto, quando o processo encontra defeitos na rede, processos não radiativos ocorrem, suprimindo a emissão do ativador. Já em (b), a distância entre os dopantes é relativamente grande, pois sua concentração na rede é baixa e o processo de transferência de energia entre íon Eu³⁺ vizinhos não é favorecida. Assim, um leve aumento em relação a concentrações um pouco maiores é esperado. 87

Figura 30: Espectros de (a) excitação fixando emissão em 616 nm e (b) emissão fixando a excitação em 393 nm dos luminóforos dopados com 1 e 5 % sintetizados pela rota sol-gel e método Pechini medidos a 77 K. Filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm, filtro na excitação de 550 nm e na emissão de 300 nm. Passo de 0,1 nm e tempo de integração de 1,6 s..... 88

Figura 31: Espectros de excitação seletiva fixando a emissão em algumas componentes da transição 0-2. Filtro de banda de excitação de 1 nm, incremento de 0,03 nm e tempo de integração de 1,6 s.(a) Luminóforo dopado com 1% de Eu³⁺ obtido pelo método Pechini, (b) luminóforo dopado com 5% de Eu³⁺ obtido pelo método

Pechini, (c) luminóforo dopado com 1 % de Eu^{3+} obtido pelo método sol-gel, (d) luminóforo dopado com 5 % de Eu^{3+} obtido pelo método sol-gel..... 90

Figura 32: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado com dopagem fixa em 1 % variando as atmosferas de calcinação..... 92

Figura 33: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado com dopagem fixa em 1 % variando as atmosferas de calcinação (1CAR – ar circulante, 1CO – atmosfera de CO, 1SAR – ar estático) em comparação com as amostras as quais apresentaram a banda de emissão relativa ao íon Eu^{2+} nas etapas anteriores, ou seja, 1% de Eu^{3+} com ácido nítrico 1 mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 (1Eu2SB) e a temperatura de pré-calcinação 300 °C e tempo de calcinação de 2 h com dopagem fixa em 1 %, com ácido nítrico e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 (P300C2hHNO3)..... 93

Figura 35: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos em novembro de 2017 e posteriormente em fevereiro de 2018, a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga, do luminóforo 1Eu2SB obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1..... 94

Figura 35: Espectros de emissão monitorando a excitação no íon Eu^{3+} em (a) 393 nm, transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e (b) 465 nm, transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, medidos a temperatura ambiente de amostras do luminóforo obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1 variando atmosfera de preparação, todos medidos em Fev 2018. 95

Figura 36: Espectros de excitação com emissão fixada em (a) 400 nm, emissão da matriz; (b) 520 nm, região de emissão de Eu^{2+} e (c) 616 nm, emissão relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , medidos a temperatura ambiente de amostras do luminóforo obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico

na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1 variando atmosfera de preparação, todos medidos em Fev 2018. 96

Figura 37: Diagrama de cromaticidade para os luminóforos sintetizados pelo método Pechini variando (a) as condições de síntese, (b) concentração de dopante e sintetizados pelo método sol-gel variando (c) as condições de síntese e (d) a concentração de dopante. Os espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm foram selecionados para obtenção dos diagramas. 98

Figura 38: Gráfico representativo dos valores de Ω_2 e Ω_4 mostrados na tabela 11, onde na em (a) estão os valores de ômegas obtidos para as amostras em que variou-se as temperaturas de pré calcinação para os métodos Pechini mdificado e sol-gel e em (b) tem-se os valores de ômegas obtidos para as amostras em variou-se a porcentagem de dopagem também para ambos os métodos. 102

Figura 39: Curva de decaimento de emissão do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} obtidas a temperatura ambiente, excitação em 250 nm, emissão em 616,7 nm e filtros de banda de excitação e emissão de 8 nm para a amostra obtida via método Pechini com ácido nítrico e proporção de AC:SB:M igual a 3:4:1. 105

Lista de Tabelas

Tabela 1: Algumas transições relativas ao íon Eu^{3+} e suas principais características.	26
Tabela 2: Reagentes utilizados e algumas de suas propriedades.	38
Tabela 3: Porcentagem de dopagens de íons Eu^{3+} nas matrizes BaAl_2O_4 relativas aos diferentes métodos de cálculos.	40
Tabela 4: Amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) sintetizadas pelo método Pechini modificado e sol-gel para avaliação da influência dos parâmetros temperatura de pré calcinação e tempo de calcinação.	48
Tabela 5: Amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelo métodos Pechini modificado e sol-gel com variação da porcentagem de dopagem do íon Eu^{3+}	50
Tabela 6: Amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelo métodos Pechini modificado e sol-gel com variação da porcentagem de dopagem do íon Eu^{3+}	50
Tabela 7: Tamanhos de cristalito das amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) sintetizadas via métodos Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1 e sol-gel com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação.	65
Tabela 8: Valores de tamanho de cristalito das amostras de BaAl_2O_4 dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu^{3+} , sintetizadas via métodos Pechini modificado com ácido nítrico e proporções de AC:SB:M igual a 3:4:1 e sol-gel na condição de pré-calcinação a 300 °C /2h e calcinação a 1000°C/2h.	67
Tabela 9: Valores de bandgap dos BaAl_2O_4 não dopados e dopados com as diferentes porcentagens de Eu^{3+} , obtidos via método Sol-gel e Pechini Modificado.	77
Tabela 10: Coordenadas X e Y, temperatura de cor correlata (CCT), comprimento de onda dominante e pureza de cor para os luminóforos sintetizados.	99
Tabela 11: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 calculados a partir dos espectros de emissão fixando a excitação em 250 nm.	101
Tabela 12: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 calculados a partir dos espectros de emissão fixando a excitação em 250 nm.	103
Tabela 13: Nomenclatura prática e significado das amostras estudadas	106
Tabela 14: Tempo de vida (τ) do estado excitado $^5\text{D}_0$ obtidos considerando um ajuste monoexponencial, tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponencial e qualidade dos ajustes (R^2).	107

Tabela 15: Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_0 obtidos considerando ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponencial, e qualidade dos ajustes (R^2), obtidos para as amostras com variação das atmosferas de calcinação.....	107
Tabela 16: Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}	108
Tabela 17: Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+}	109

Lista de Abreviações

SG	Método Sol-gel
PM	Método Pechini modificado
NC	Número de coordenação
TR	Terras Raras
TR³⁺	Cátion trivalente de uma elemento terra rara
SB	Sorbitol
UV – VIS	Ultravioleta visível
Ln	Lantanóides
SN₂	Substituição nucleofílica bimolecular
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
PMMA	Polimetilmetacrilato
AC	Ácido cítrico
M	Metal
TG/DTG	Termogravimetria/Termogravimetria derivada
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IV	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho
FL	Espectroscopia de Fotoluminescência
TC	Transferência de carga
Sc	Símbolo do elemento Escândio
Y	Símbolo do elemento Ítrio

Sumário

1. Introdução	23
1.1 Luminescência	23
1.1.1 Íons Terras Raras.....	24
1.1.2 O Európio	25
1.2 A matriz BaAl ₂ O ₄	26
1.3 Método Pechini	29
1.4.1 Modificação do método Pechini	32
1.4 Método Sol-gel.....	33
2. Objetivos	37
2.1 Objetivo geral.....	37
2.2 Objetivos específicos	37
3. Materiais e Métodos	38
3.1 Relação de reagentes utilizados	38
3.2 Preparo das soluções estoque utilizadas na síntese dos materiais	38
3.2.1 Soluções de nitrato e acetato de európio(III).....	38
3.2.2 Determinação da concentração das soluções de terras raras	39
3.3 Cálculos de dopagem	40
3.4 Procedimentos experimentais.....	40
3.4.1 Etapa 1: Obtenção das fases BaAl ₂ O ₄ e BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1%).....	41
3.4.2 Etapa 2: Variação das temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação das amostras BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1%).....	47
3.4.3 Etapa 3: Variação da porcentagem de dopagem de íon Eu ³⁺ na matriz BaAl ₂ O ₄ usando os métodos Pechini modificado e Sol-gel	48
3.4.4 Etapa 4: Tentativa de reprodução da amostra BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ /Eu ²⁺ obtida usando o método Pechini modificado	50
4. CARACTERIZAÇÃO	52
4.1 Análise térmica – TG/DTG.....	52
4.2 Difração de Raios X - DRX	52
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	52
4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho - IV	53

4.5 Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa - RD	53
4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência - PL	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Análise Termogravimétrica – TG/DTG	55
5.2 Difração de Raios X – DRX	57
5.2.1 Tamanho de cristalito	64
5.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho – IV.....	69
5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura – MEV.....	71
5.5 Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa - RD	75
5.5.1 Estimativa do valor de <i>bandgap</i>	75
5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência – FL	78
5.5.1 Espectros de excitação e de emissão	78
5.5.2 Diagrama de cromaticidade	97
5.5.3 Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt	100
5.5.4 Tempo de vida do estado excitado 5D_0 e eficiência quântica	104
6. Considerações Finais	110
Perspectivas	113
Referências Bibliográficas	116

Estado da arte

O desenvolvimento da tecnologia baseia-se principalmente no fato de propiciar melhor qualidade de vida aos seres humanos. Desta forma, instaura-se uma incessante busca por produtos mais eficazes, levando sempre em consideração características fundamentais como custo-benefício, alta qualidade e respeito ao meio ambiente.

Neste contexto encontra-se a nanotecnologia, a qual seu desenvolvimento é resultado do estudo e obtenção de materiais com excelência em suas características específicas. Uma destas características, atualmente muito estudadas, são as propriedades ópticas de compostos luminescentes. Isto se dá devido ao fato de tais materiais apresentarem uma gama de aplicações em dispositivos ópticos em geral ^{1,2,3}.

Existem muitos estudos que relatam a obtenção e aplicação de materiais luminescentes, sendo grande parte destes materiais sólidos inorgânicos dopados com íons ativadores e/ou sensibilizadores terras raras (TR). Tais sólidos, denominados matrizes hospedeiras, incorporam estes íons ativadores os quais são responsáveis pelo fenômeno de emissão que é característico de cada íon e quando há presença de sensibilizadores a emissão dos íons ativadores pode ser favorecida através de um processo de transferência de energia ^{1,4,5}.

Inúmeras matrizes são encontradas na literatura, cada uma apresenta características químicas e físicas que tornam únicas as propriedades dos luminóforos obtidos. Uma das mais estudadas atualmente são os aluminatos de metais alcalino-terrosos, por apresentarem excelentes propriedades como a alta eficiência quântica e luminescência de longa persistência ⁶.

Na maioria dos estudos relacionados às matrizes contendo aluminatos, um dos íons dopantes mais frequentemente citados é o Eu^{2+} resultando em excelentes luminóforos de luminescência persistente, com melhor desempenho ao serem comparados ao $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ que é o composto de luminescência persistente mais comumente utilizado. Desta forma, aluminatos e uma série de compostos desta natureza são dopados ou codopados com um íon TR^{3+} , visto que isto favorece a propriedade de emissão destes luminóforos ⁶. Dentre estes compostos tem-se o $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ o qual é facilmente encontrado na literatura dada a igualdade de carga quanto aos íons Ba^{2+} , o que facilita a substituição destes pelos íons Eu^{2+} . Este é um

dos motivos que justificam a menor frequência de relatos sobre $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, emissor na região vermelho, sendo este quase sempre obtido para posterior redução dos íons Eu^{3+} para Eu^{2+} devido ao grande interesse da emissão na região do azul, associada a característica de luminescência persistente deste material ⁷. A menor intensidade de emissão do luminóforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ comparada a outras matrizes semelhantes também é um fator que explica o menor número de estudos envolvendo este sistema. Entretanto tais características podem ser modificadas de acordo com o método e condições de síntese, como poderá ser observado neste trabalho, o que faz os estudos sobre estes compostos merecerem mais atenção. ⁸

Além de uma matriz hospedeira com características adequadas e uma combinação promissora de íons ativadores e/ou sensibilizadores, a utilização de um método de síntese eficaz, capaz de fornecer um material quimicamente homogêneo, com bom controle de tamanho de partícula, se faz necessário. Desta forma, os métodos escolhidos neste presente trabalho foram sol-gel e Pechini modificado, largamente aplicados devido, entre outros fatores, a utilização de temperaturas de síntese mais baixas comparados a métodos mais tradicionais, além da possibilidade de gerarem partículas na escala nanométrica ou pós nanoestruturados ⁹.

Na sequência são introduzidos alguns tópicos relacionados aos sistemas estudados neste presente trabalho de forma a facilitar as discussões dos resultados.

1. Introdução

1.1 Luminescência

A conversão de parte de um determinado tipo de energia, de origem não térmica, em emissão de luz em um material caracteriza o fenômeno de luminescência¹⁰. Dentre as diversas classificações existentes relacionadas ao fenômeno de luminescência, a mais comum usa o tipo de fonte de excitação para sua diferenciação. Neste trabalho, segundo esta classificação, será dado enfoque à fotoluminescência¹¹ cuja fonte de excitação são fótons na região do UV-Vis-Infravermelho próximo.

Na fotoluminescência, geralmente, a emissão da luz resulta da excitação com comprimento de onda de maior energia do que a luz emitida, ou seja, seguindo o princípio de Stokes. Entretanto, existem também processos que são contrários ao princípio de Stokes, nos quais a excitação ocorre através de um comprimento de onda de menor energia e a emissão ocorre com energia maior, fenômeno este denominado conversão ascendente ou *up-conversion*¹².

Em luminóforos como os que estão sendo desenvolvidos neste trabalho, a emissão de radiação está relacionada a um íon ativador, como os íons Eu^{3+} e Er^{3+} , que são os responsáveis pela emissão, e muitas vezes também por um íon sensibilizador, como o Yb^{3+} , o qual absorve a radiação incidida e transfere-a para o ativador resultando então na emissão. Estes íons são dispostos em uma matriz, a qual além de acomodar tais íons, também pode atuar como receptora da energia incidida transferindo-a posteriormente aos ativadores¹¹.

Existe também um tipo de luminescência onde a emissão persiste após cessar a fonte de excitação por minutos até horas. Este tipo de luminescência de longa duração é denominada fosforescência ou luminescência persistente e é comumente usada em dispositivos ópticos de segurança na sinalização de saída de ambientes, por exemplo ¹³.

1.1.1 Íons Terras Raras

São denominados Terras Raras (TR) os elementos que compõem a série dos lantanóides (Ln), com a inclusão dos metais escândio (Sc) e ítrio (Y). Tais elementos têm grande destaque devido às suas propriedades ópticas, as quais podem ser utilizadas para diversas aplicações^{11,14}.

Com exceção dos elementos Sc e Y que são metais de transição, os íons lantanóides apresentam preenchimento gradual da camada $4f$, a qual é blindada pelas mais externas, fazendo com que os seus íons sofram influência mínima do campo cristalino do meio em que se encontram, resultando assim em estados de energia que são pouco afetados pelo campo cristalino¹⁵.

Desta forma, as propriedades ópticas dos íons TR de forma geral derivam do semi-preenchimento do orbital $4f$, visto que tal semi-preenchimento permite transições eletrônicas do tipo $f-f$, as quais não ocorrem nos íons Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} por não terem nenhum elétron no orbital f e no Lu^{3+} por tê-lo totalmente preenchido. Desta forma, o fato dos elétrons dos orbitais f serem protegidos do ambiente químico em que se encontram, suas propriedades ópticas quase não sofrem alterações mantendo as transições geralmente finas¹⁵.

É válido ressaltar que tais transições são regidas pelas regras de seleção de Laporte e de Spin, sendo geralmente proibidas por estas, visto que a regra de Laporte determina que transições só são permitidas entre estados de paridades opostas, ou seja, se ocorrerem entre subníveis com diferentes números quânticos l , como por exemplo transições entre os subníveis $s-p$, $d-f$. Enquanto que, pela regra de seleção de spin a transição só é permitida se ocorrer sem variação de multiplicidade entre os estados¹⁶. Desta forma, uma das transições de emissão mais comuns do íon Eu^{3+} , a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, é proibida pelas duas regras visto que ocorre entre estados de multiplicidade distintas (proibida por spin) e entre os subníveis $f-f$ (proibida por Laporte)¹¹.

Além disso, estas propriedades podem ser aperfeiçoadas com a inserção destes íons em um material inorgânico, ou seja, numa matriz hospedeira, resultando num material luminescente ou luminóforo, como já mencionado anteriormente. Assim o luminóforo converte uma dada excitação não térmica em radiação emitida na forma de fótons, ou seja, emissão de luz. A energia absorvida pelo luminóforo pode ser

promovida tanto pela matriz hospedeira e posterior transferência de energia aos centros emissores como também pelas próprias espécies ativadoras¹⁷.

1.1.2 O Európio

O európio é o sétimo elemento da série lantanídica, com número atômico 63 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Tornou-se um dos elementos terras raras mais utilizados devido a sua grande aplicabilidade principalmente como emissor na região do vermelho, quando seu estado de oxidação é o trivalente, sendo então a base de diversos compostos com emissão nesta região. É também um dos mais estudados por apresentar características ideais para a investigação do comportamento de íons lantanóides em diferentes sítios aos quais possa ser inserido, sendo por este motivo denominado de sonda espectroscópica. Na forma de Eu^{3+} , suas principais transições são as ocorridas entre os estados $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, onde J varia entre 0 e 4. Cada uma dessas transições se manifesta em regiões específicas e através de mecanismos típicos; a seguir são apresentadas tais transições e suas principais características^{11,11,17}.

Entretanto, o estado de oxidação +3 não é o único do európio, este também se apresenta na forma de Eu^{2+} , o qual é obtido devido a sua configuração eletrônica resultante ser semipreenchida, $[\text{Xe}]4f^7$ estabilizada por energia de troca¹⁸; dada tal característica há uma tendência de redução da espécie Eu^{3+} de acordo com o meio de síntese em que é submetido, ou seja, a utilização de uma atmosfera inerte ou redutora levará à obtenção do íon reduzido Eu^{2+} se a matriz o estabilizar^{11,12}.

As propriedades ópticas do Eu^{2+} são devido à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ a qual, por envolver subníveis *d* e *f*, é permitida pela regra de Laporte, o que a torna mais intensa do que as transições do Eu^{3+} , em uma faixa de emissão que vai de 390 a 580 nm, podendo ser modulada de acordo com as características do meio em que íon se encontra^{19,20}. Além dessas, em raros casos, transições do tipo *f-f* são observadas entre 354 e 376 nm as quais têm tempos de vida em torno de 1 ms²¹. Na Tabela 1 são apresentadas algumas das transições mais importantes relativas ao íons Eu^{3+} e suas principais características.

Tabela 1: Algumas transições relativas ao íon Eu^{3+} e suas principais características.

Transição	Região (nm)	Mecanismo: Dipolo	Principais Características
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	570-585	Proibida por Dipolo Elétrico	Sugere a presença de pelo menos um sítio sem centro de inversão; Desloca-se para região do vermelho com o aumento do grau de covalência da ligação metal-ligante; Uma única linha é esperada para esta transição ($2J + 1$), caso mais linhas sejam observadas é um indicativo que o íon Eu^{3+} está ocupando diferentes tipos de sítios de simetria.
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	585-600	Permitida por dipolo Magnético	Sensibilidade ao ambiente químico irrelevante; Aumento da intensidade relativa com a presença de sítios sem centro de inversão; Máximo de três linhas são esperadas para esta transição considerando um sítio.
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	610-630	Permitida por dipolo elétrico	Alta sensibilidade ao ambiente químico em torno do centro metálico (hipersensitiva), o que afeta sua intensidade e número de linhas em que 5 é o máximo esperado, considerando um sítio.
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	640-660	Permitida por Dipolo elétrico	Transição de baixa intensidade; O número máximo de linhas esperado é 7, considerando um sítio.
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	680-710	Permitida por dipolo elétrico	Tendência de aumento da intensidade com o aumento da simetria do sítio; O número máximo de linhas esperado é 9, considerando um sítio.

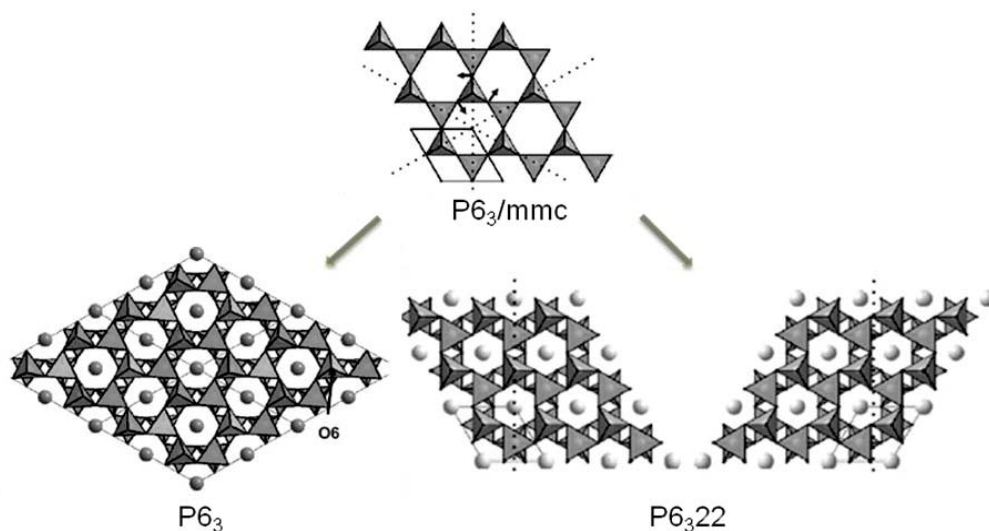
Fontes: Baseada em ²² e ²³.

1.2 A matriz BaAl_2O_4

O aluminato de bário de estrutura do tipo AB_2O_4 , onde A é representado pelo íon Ba^{2+} , um cátion relativamente grande ($r = 1,33 \text{ \AA}$)²⁴, cuja característica contribuiu para sua classificação na literatura como pertencente ao grupo da β -tridimita, uma das estruturas polimórficas derivadas do SiO_2 .²⁴ Este composto apresenta um alto ponto de fusão, 1820°C ²⁵ além de propriedades dielétricas e piroelétricas consideradas adequadas para aplicações diversas.²⁰ Em sua estrutura os tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{5-}$, onde ânions O^{2-} são compartilhados entre dois cátions Al^{3+} , de forma que dois tetraedros são conectados por um vértice, ficam dispostos em sentidos opostos em relação ao eixo z ²⁶. Com a repetição destes conjuntos, perpendicularmente ao eixo z , obtêm-se camadas, as quais sobrepostas formam canais, Figura 1, onde os cátions Ba^{2+} ficam dispostos e rodeados por ânions O^{2-} , garantindo a compensação de carga e a menor distorção da estrutura, devido ao seu grande raio.²⁶ Esse preenchimento dos canais pelos íons Ba^{2+} justifica o termo muitas vezes encontrado na literatura

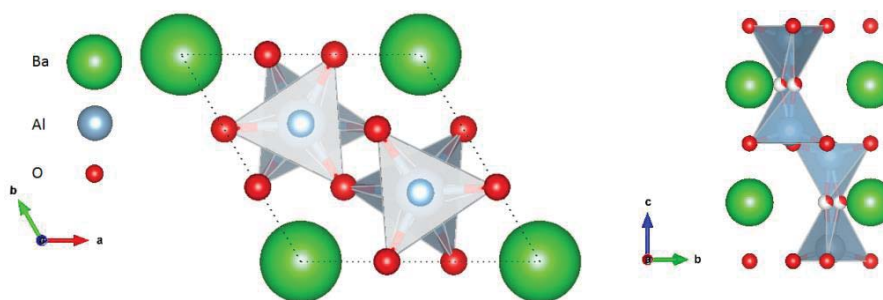
“stuffed β -tridimit”, ou β -tridimita preenchida da conformação hexagonal do BaAl_2O_4 obtida da cristalização a altas temperaturas a qual foi estudada por Huang, et. al., 1994²⁷. Para esta, são observadas a estrutura ferroelétrica P6_3 , a temperatura ambiente e a estrutura paraelétrica P6_322 a altas temperaturas.²⁷ Devido ao avanço da tecnologia quanto às técnicas de caracterização novas características sobre estas estruturas foram obtidas, entretanto ainda não são totalmente consenso. Os íons Ba^{2+} estão dispostos em dois sítios distintos de número de coordenação 9, onde a distância média de ligação Ba-O para o primeiro sítio (Ba1), está entre 2,86 Å e 2,87 Å e para o segundo sítio (Ba2) é de 2,69 Å²⁸. Além disso, o sítio Ba1 tem simetria C_3 , ocorrendo cerca de três vezes mais que o sítio Ba2, o qual tem simetria C_1 . Quanto aos íons Al^{3+} , apresentam-se em quatro sítios tetraédricos, onde as distâncias entre Al-O variam entre 1,72, 1,74, 1,77 e 1,83 Å. Nas Figuras 1 e 2 têm-se as representações das estruturas do aluminato de bário.

Figura 1: Representação da estrutura cristalina da matriz BaAl_2O_4 sendo a $\text{P6}_3/\text{mmc}$ a conformação ideal, a P6_3 formada a temperatura ambiente e a P6_322 obtida a altas temperaturas. As esferas nos centros dos anéis representam os cátions Ba^{2+} , os quais cada anel contém 6 membros de oxigênios derivados dos vértices dos tetraedros que circundam os íons Al^{3+} .



Fonte: Adaptada de.²⁹

Figura 2: Representação da estrutura cristalina da matriz BaAl₂O₄ P6₃.



Fonte: Reproduzida de³⁰

Embora na literatura haja relatos sobre matrizes de aluminatos desde 1960⁶, o artigo publicado por Matsuzawa, em 1996³¹, reportando a maior intensidade e persistência da luminescência do luminóforo SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ quando comparado ao composto fosforescente mais utilizado até então ZnS:Cu⁺,Co²⁺, foi a motivação para a intensificação dos estudos sobre estes compostos e consequentemente as matrizes de aluminatos de alcalinos terrosos¹⁷.

Dentre as diversas propriedades dos aluminatos de alcalinos terrosos uma das mais relevantes é a já mencionada luminescência persistente, obtida a partir da dopagem desses compostos com metais de transição e/ou terras raras. No entanto, estes compostos têm chamado atenção também devido a sua gama de aplicações como em lâmpadas fluorescentes³², tubos de raios catódicos³³, amplificadores ópticos³⁴ e além destas, suas aplicações estão sendo expandidas para optoeletrônicos no armazenamento de imagens e detectores de radiação de energia³⁵.

Devido estas características o aluminato de bário, BaAl₂O₄, é um material muito utilizado no campo da eletrônica e comunicações ópticas, assim como na produção de lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos e até telas de plasma³⁶. Há também na literatura estudos sobre o poder catalítico deste composto no processo de oxidação do CO₂ com a redução do NO_x nos filtros de diesel, devido à grande capacidade de armazenamento de óxidos de nitrogênio³⁷.

Desta forma, na literatura são encontrados vários estudos sobre BaAl₂O₄ dopado com diferentes íons metálicos obtidos por diversos métodos de síntese e diferentes combinações de ativadores, dentre estes trabalhos, na maior parte o Eu²⁺ é o íon ativador presente na matriz. Em muitos casos, como relatado por Peng e Hong³⁵, as amostras inicialmente dopadas com Eu³⁺ são convertidas para Eu²⁺.

De acordo com Xing et al.³⁸, BaAl₂O₄:Eu²⁺ apresenta emissão verde-azulada de alta eficiência, sendo muitas vezes codopado com Dy³⁺ como demonstrado nos

estudos de Roh et al.³⁹ utilizando a síntese no estado sólido e Sun e Junwu⁴⁰ com o método da combustão combinada com irradiação de micro-ondas, mostrando o aumento da eficiência luminescente destes luminóforos. Desta forma, a presença de codopantes terras raras influenciam na emissão verde azulada deste sistema, como foi relatado por Lephoto, M. A. et al.⁴¹ com os íons Dy^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , e Tb^{3+} , onde a maior intensidade de emissão foi observada com o codopante Er^{3+} , e a luminescência de longa persistência mais duradoura com os codopantes Nd^{3+} e Dy^{3+} . Íons de metais de transição também são aplicados neste sistema como dopante tal qual é o caso do emissor na região do vermelho obtido via método de combustão⁴², $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, sendo que íon Cr^{3+} também pode atuar como codopante de acordo com o estudo de Ryu e Bartwal⁴³, onde foi analisada principalmente sua influência na morfologia dos sistemas, apresentada na forma de fibras cristalinas.

Poucos são os estudos sobre os $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, dentre os mais relevantes está o de Rezende et al.⁴⁴ em que foram interpretadas as propriedades ópticas deste luminóforo por métodos computacionais e experimentais. Este estudo permitiu a previsão de sítios de dopagem e esquemas de compensação de carga, que ampararam os resultados experimentais obtidos confirmando que o método sol-gel proteico (utiliza água de coco) é válido para síntese deste material. Wiglusz e Grzyb⁴⁵ também relatam a obtenção via método sol-gel de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, com uma importante diferença, este apresentou conformação ortorrômbica e não hexagonal que é a mais comumente obtida. Além disso, um estudo da influência do tratamento térmico sobre as propriedades do material foi realizado e observou-se maior intensidade relativa de emissão com aumento da porcentagem de dopagem e temperatura de calcinação; já a eficiência quântica sob estas condições foi correlacionada ao aumento da simetria do sítio de ocupação do dopante. Desta forma, fica evidente que o conhecimento da estrutura da matriz como um todo, considerando as características eletrônicas, morfológicas e a presença de defeitos, é fundamental para a interpretação das propriedades ópticas do luminóforo.

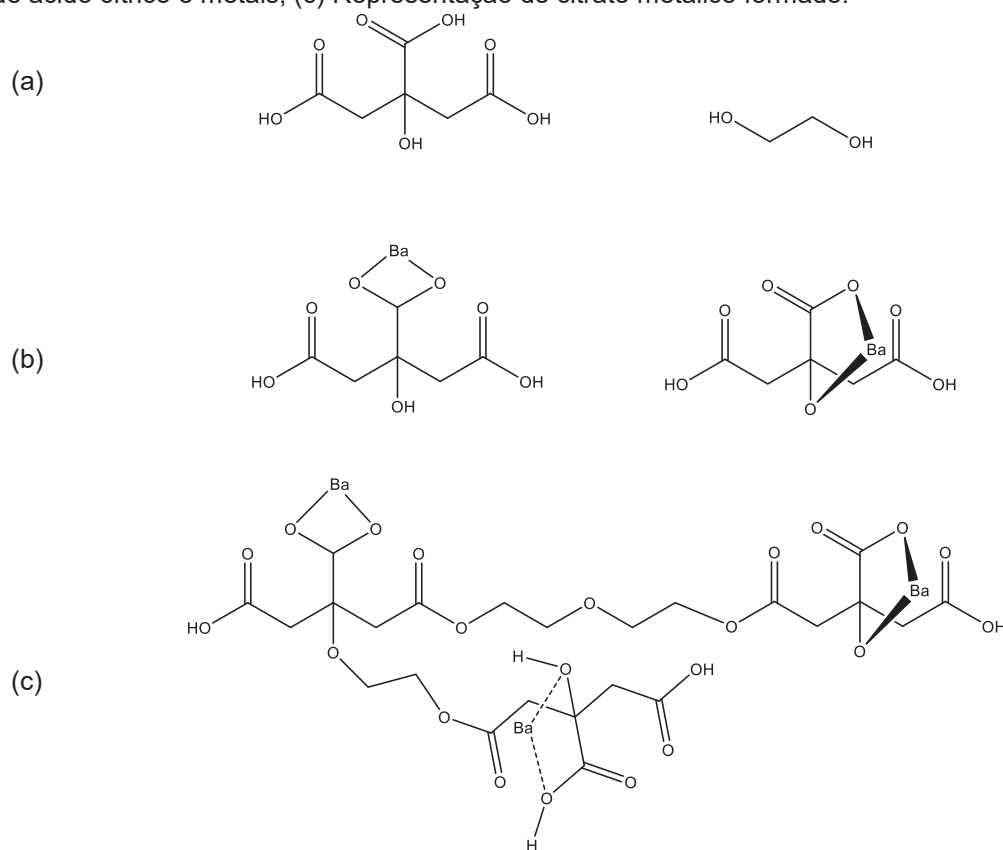
1.3 Método Pechini

Originalmente desenvolvido e patenteado por Maggio Pechini em 1967⁴⁶ para a produção de titanatos e niobatos; o método Pechini, também conhecido como *In-*

Situ Polymerizable Complex Method,⁴⁷ tornou-se uma das rotas sintéticas mais utilizadas e estudadas devido a sua simplicidade e eficiência na obtenção de pós nanométricos de óxidos de variadas estequiometrias, elevada pureza e homogeneidade química obtidos a partir de temperaturas de reação relativamente baixas^{48,49} A mistura dos metais com uma proporção ideal de ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (como os ácidos cítrico e málico) e um álcool polihidroxicarboxílico (como o etilenoglicol), sob aquecimento, possibilitou a Pechini a obtenção de um gel, onde os íons metálicos ficaram aprisionados, o qual foi posteriormente submetido a um tratamento térmico para obtenção da fase de interesse⁴⁶.

A fundamentação química do método inicia-se na formação de complexos, onde o ácido cítrico, o agente quelante, “aprisiona” os íons metálicos por meio de ligações covalentes, formando estruturas denominadas citratos metálicos⁵⁰Erro! Indicador não definido. Dentre as principais vantagens de se utilizar o ácido cítrico está o fato de que comparado a outros ácidos carboxílicos apresenta formação de complexos mais estáveis devido à forte coordenação com cátions metálicos, exceto monovalentes.^{50,51} Tal coordenação envolve dois grupos carboxílicos nas extremidades e um em um carbono central o qual também está ligado a um grupo hidroxila, sendo este último o de maior acidez (pKas 3,13, 4,76 e 6,39), o que propicia alta estabilidade dos complexos, devido seu baixo grau de protonação⁵². O ácido cítrico age como ligante tri dentado, podendo formar anéis de 5 ou 6 membros em torno do metal. A Figura 3 mostra as possibilidades de coordenação de metais e a representação básica do processo de polimerização.

Figura 3: (a) Estruturas do ácido cítrico e do etilenoglicol, respectivamente; (b) Complexos formados de ácido cítrico e metais; (c) Representação do citrato metálico formado.



Fonte: Baseada em ⁵⁰.

Os complexos formados estabilizam-se em etilenoglicol, visto que este possui dois grupos funcionais hidroxilo alcoólicos com fortes afinidades de complexação para íons metálicos.⁵⁰ Além disso, a interação do poliálcool etilenoglicol com o ácido carboxílico e as espécies formadas no meio, origina processos de esterificação, que em cadeia leva a formação de uma estrutura polimérica (resina polimérica), onde os íons metálicos ficam homoganeamente dispersos, reduzindo a segregação e garantindo a obtenção de materiais com composição homogênea.⁵⁰ Estas características tornam o método vantajoso para síntese de óxidos mistos.

Estudos mostraram^{53,54} que as reações de esterificação do etilenoglicol com os complexos citratos metálicos, são promovidas sob temperaturas em torno de 100-150°C. Sob estas condições ocorre a evaporação do excesso de etilenoglicol para formação do precursor polimérico, o qual deve ser homogêneo e ter a mesma estequiometria metálica que os óxidos de interesse ⁵⁰.

Com o usual excesso de etilenoglicol, há uma tendência à formação de aglomerados rígidos durante a calcinação da resina, fazendo-se necessário um tratamento térmico da mesma antes da calcinação. Quando submetida a tratamento

térmico com temperaturas acima de 300 °C, há o rompimento das cadeias poliméricas na resina, com a decomposição da parte da matéria orgânica e eliminação de água, levando a um grande aumento de volume inicial, formando uma estrutura frágil, de aspecto esponjoso, muitas vezes denominada como “puff”.⁵⁵ O material esponjoso formado é desaglomerado e submetido a tratamento térmico o qual transforma um material metaestável em termodinamicamente estável.⁵⁶

Pechini em sua patente utiliza a proporção ácido cítrico para etilenoglicol equivalente a 20/80⁴⁶, entretanto um estudo detalhado sobre a formação do “puff” realizado por Tai e Lessing determinou que considerando apenas a poliesterificação simplificada a proporção ideal teórica seria de 40/60, ainda com excesso de etilenoglicol, isto porque além de agente polimerizante este também age como solvente aumentando a solubilidade dos sais metálicos, propiciando maior homogeneidade^{56,50}.

As reações de decomposição e cristalização ocorrem ao mesmo tempo dificultando a observação das suas temperaturas exatas. A temperatura de cristalização depende do material, existindo relatos de cristalizações a 400 °C, como por exemplo, na obtenção de ITO (óxido de índio dopado com estanho) para fabricação de filmes finos⁵⁷, onde ocorre devido à baixa temperatura de cristalização dos precursores. Entretanto na maioria das vezes são necessárias temperaturas um pouco maiores para oxidação completa e remoção do resíduo orgânico. O fato de este tratamento térmico ser realizado sob temperaturas não tão elevadas, faz com que a matéria orgânica seja eliminada lentamente, permitindo um maior controle do crescimento do material⁵⁷.

1.4.1 Modificação do método Pechini

A utilização do ácido cítrico como o agente quelante e do etilenoglicol como polimerizante vem desde a proposta original do método Pechini, sendo estes os principais precursores utilizados até os dias atuais. Entretanto alterações ao método original, como a substituição desses precursores, propiciou o desenvolvimento de uma nova classe denominada **método Pechini modificado**⁵⁰.

Algumas modificações são baseadas na substituição do ácido cítrico por outros agentes quelantes de maior poder complexante, estabilidade térmica como, por

exemplo, o EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), utilizado na síntese de supercondutores como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, resultando em fases com alto nível de pureza, na obtenção de luminóforos tais como $\text{BaGd}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ⁵⁸, superfinos, homogêneos e com intensa emissão vermelha. Além disso, há mudanças quanto ao agente polimerizante utilizado, sendo que alguns trabalhos substituíram o etilenoglicol por polímeros já conhecidos como PMMA⁵⁹, o qual garante um alto grau de polimerização além de boa morfologia.

O sorbitol é um dos poliálcoois utilizados como agente polimerizante e tem mostrado bons resultados na síntese de materiais diversos materiais⁶⁰, apresentando bons resultados incluindo a intensificação da emissão de matrizes dopadas com íons terras raras, sistemas estes os quais têm sido estudados por nosso grupo de pesquisa e por este motivo foi o agente polimerizante escolhido para sínteses via método Pechini modificado desenvolvidas neste estudo⁶¹.

1.4 Método Sol-gel

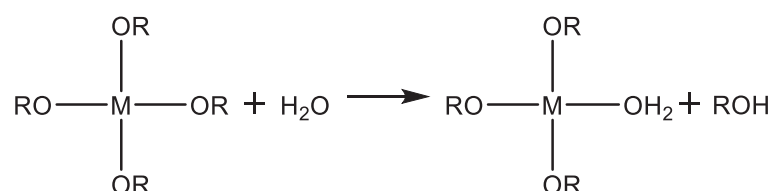
Existem relatos da química sol-gel desde o século 19, onde se observou a formação de um gel a partir de um alcóxido de sílcio exposto ao ar⁶² sendo que em 1864, Thomas Graham já obtinha géis de sílica. No entanto, a primeira aplicação deste método em escala industrial se deu em 1939 pela Schott Glass, com a deposição de camadas delgadas de óxidos em vidros. Ainda assim, este método foi negligenciado por muito tempo, ganhando destaque praticamente a partir dos anos 1980, pois até então sua aplicabilidade se limitava a obtenção de sílica e silicatos.⁶²

Em termos gerais, o método sol-gel é uma técnica de obtenção de materiais cristalinos ou não-cristalinos partindo de precursores em solução e utilizando baixas temperaturas de síntese.⁶³ Sua denominação é derivada das etapas básicas que o compõe, primeiramente a formação de uma suspensão coloidal, fase “sol”, com posterior formação de uma estrutura semirrígida denominada “gel”⁶². De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um sistema coloidal é uma fase dispersa em outra, onde a espécie dispersas têm dimensão entre 1 nm e 1 μm ^{Erro! Indicador não definido.}. No caso, ambas as fases, sol e gel, são suspensões de partículas sólidas em uma fase líquida, porém o gel se difere por manter o líquido armazenado nos espaços vazios de sua estrutura polimérica⁶².

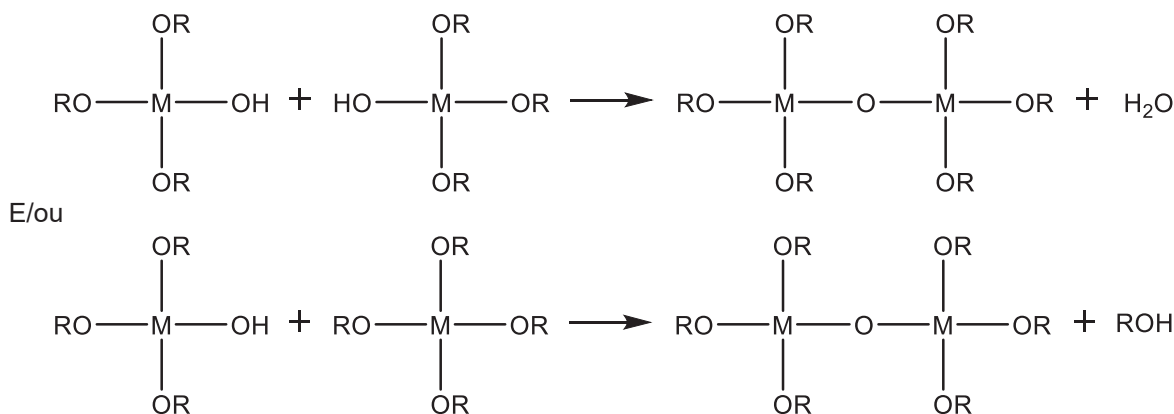
O processo sol-gel pode apresentar algumas vertentes que resultam em métodos distintos de acordo com os precursores utilizados. A utilização de água como solvente e ligante leva a reações inorgânicas de polimerização, as quais transformam uma solução precursora em um sólido inorgânico, origina o “método sol-gel aquoso”. Os precursores deste processo podem ser sais metálicos inorgânicos ou compostos organometálicos do tipo alcóxidos, os quais são tradicionalmente utilizados por sofrerem reações de hidrólise e condensação para a formação das fases sol e gel, ⁶⁴ como mostradas no esquema da Figura 4:

Figura 4: Representação esquemática das reações genéricas de hidrólise e condensação ocorridas no processo sol-gel. (onde M equivale a um metal de valência 4, OR os grupos alcóxidos e ROH um álcool.)

a) Hidrólise



b) Condensação



Fonte: Reproduzido de Avci, 2012⁶⁵

Na hidrólise um grupo OR do alcóxido é substituído por um grupo OH através de um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular, SN₂, que ocorre em uma única etapa, não havendo formação de intermediário carregado. Nesta fase o metal central sofre uma adição nucleofílica por um grupo OH, resultando em um aumento do seu número de coordenação no estado de transição. O grupo OR é então

protonado sendo transformado em um álcool, um bom grupo de saída, o que viabiliza o mecanismo.⁶⁶

As reações de condensação ocorrem simultaneamente entre moléculas parcialmente e/ou não hidrolisadas, produzindo ligações onde um oxigênio é compartilhado por dois metais tendo como produtos água e/ou álcool (como visto na Figura 4). Estas se processam por **oxolação**, quando não há ligantes aqua na esfera de coordenação, a qual quando saturada ocorre via adição nucleofílica, de forma rápida sem a remoção de grupos ligantes. Entretanto, se a esfera de coordenação está completamente saturada, o mecanismo tende a substituição nucleofílica.^{67,62} Além disso, a condensação também pode ocorrer através de um fenômeno denominado **olação**, o qual envolve a reação de espécies hidroxos e aqua íons com a espécie M-OH sendo nucleófilo de uma reação de substituição, com a remoção lenta de um ligante aqua da esfera de coordenação. A polimerização ocorre por reações contínuas de condensação denominada policondensação.^{62,67.}

Posteriormente à formação do gel ocorre a *syneresis* ou "envelhecimento", onde persiste o processo de condensação concomitante à eliminação de solvente. O gel obtido então é seco, para a obtenção do xerogel, através do colapso da rede porosa, o qual passa pela última etapa, a calcinação, para obtenção do material final, a partir da remoção dos grupos M-OH da superfície.⁶²

Fatores tais como o teor de água em relação à quantidade de alcóxido, escolha do solvente, temperatura e pH do meio afetam diretamente estas reações. Ou seja, a velocidade, a substituição dos grupos OR são alterados de acordo com os parâmetros ajustados podendo-se formar géis poliméricos lineares ou reticulados⁹.

Além disso, a reatividade dos alcóxidos metálicos perante a hidrólise e condensação depende do impedimento estérico em seu entorno, da carga do cátion metálico e do seu número de coordenação. Isto está diretamente relacionado a eletronegatividade e o tamanho desses cátions, visto que com a diminuição da eletronegatividade, o raio do cátion aumenta e quanto maiores esses cátions maior o número de coordenação, ou seja, maior é a permissividade de entrada de grupos na etapa de adição, fazendo-o um ácido de Lewis mais forte. Assim, o aumento da reatividade dos alcóxidos metálicos se dá ao descer na tabela periódica. Esta é a justificativa para a baixa reatividade dos alcóxidos de silício.⁶⁸

Os alcóxidos de alumínio apresentam uma química estrutural rica, cujas estruturas dependem de diversos fatores, como temperatura, solvente ou concentração. O grau de oligomerização é influenciado principalmente pelas propriedades estéricas e eletrônicas dos grupos alcóxidos. Os mesmos parâmetros governam as estruturas de seus derivados organicamente substituídos, mas adicionalmente o tipo e o número de ligantes modificadores também influenciam as estruturas. Isso muitas vezes leva a estruturas complexas e nem sempre previsíveis⁶⁸.

O método sol-gel tornou-se largamente utilizado devido à sua eficiência na obtenção de diversos compostos inorgânicos, principalmente óxidos, utilizando para isto temperaturas muito mais baixas que as dos métodos convencionais. Além disso, permite a produção de materiais com alta pureza e homogeneidade química, sendo estas características fundamentais para compostos luminescentes, principalmente em materiais dopados e codopados, dada que as propriedades ópticas destes são devido a estas “espécies” inseridas na estrutura. Desta forma o método sol-gel pode ser aplicado para a síntese de materiais com propriedades luminescentes geradas pela inserção de um íon dopante em sua estrutura⁶⁸.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de luminóforos baseados na matriz BaAl_2O_4 não dopada e dopada com Eu(III) , avaliando a possibilidade de formação do íon Eu(II) e suas demais propriedades, visando aplicação em dispositivos ópticos. Para tal, os métodos de síntese escolhidos para a produção dos luminóforos são o método sol-gel, e o método Pechini modificado, o qual utiliza o sorbitol como agente polimerizante. Desta forma, faz parte dos objetivos gerais a investigação da influência destes métodos de síntese e também do dopante nas propriedades ópticas e estruturais dos luminóforos produzidos.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos têm-se:

- I. Adaptação dos métodos sol-gel e Pechini modificado para síntese da matriz de BaAl_2O_4 não dopada e dopada com 1%mol de Eu(III) como padrão inicial.
- II. Determinação dos parâmetros ditos ótimos de ambos os métodos de síntese como proporções dos reagentes, tempos e temperaturas dos tratamentos térmicos.
- III. Caracterização estrutural, morfológica e óptica dos materiais produzidos por ambos os métodos e comparação das suas propriedades, tais como cristalinidade, pureza de fase e desempenho óptico.
- IV. A partir dos resultados da etapa anterior produzir os demais luminóforos com a variação das porcentagens de dopagens com o íon Eu(III) .
- V. Caracterização estrutural, morfológica de todos os luminóforos produzidos para avaliar o efeito da dopagem nas propriedades ópticas e estruturais.
- VI. A partir da análise de todos os resultados avaliar a potencialidade de aplicação dos materiais luminescentes produzidos de acordo com suas especificidades.

3. Materiais e Métodos

3.1 Relação de reagentes utilizados

Na Tabela 2 são apresentados todos os reagentes utilizados no processo de síntese dos materiais em ambos os métodos Pechini modificado e sol-gel.

Tabela 2: Reagentes utilizados e algumas de suas propriedades.

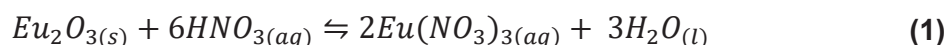
Reagentes utilizados	Fórmula	Marca	Pureza (%)	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)
Ácido Acético Glacial	CH ₃ COOH	Cinética	99,7	60,05
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	Fluka Analytical	99,5	192,12
Ácido Nítrico	HNO ₃	FMaia	65	63,01
Acetato de Bário	C ₄ H ₆ O ₄ Ba	Vetec	99	255,42
D – Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	Aldrich	99	182,17
Isopropóxido de Alumínio	C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	Across	98	204,25
Nitrato de Alumínio	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Across	98	375,13
Óxido de Európio(III)	Eu ₂ O ₃	Aldrich	99,99	351,92

Fonte: Autoria própria.

3.2 Preparo das soluções estoque utilizadas na síntese dos materiais

3.2.1 Soluções de nitrato e acetato de európio(III)

Foi preparado 100 mL de solução 0,08 mol/L Eu(NO₃)₃, cujo valor de concentração foi previamente determinado, a partir da dissolução de 1,4079 g de óxido de európio(III) em ácido nítrico, conforme a Equação 1.



A massa de Eu₂O₃ foi então dissolvida em cerca de 4 mL de uma solução 50% de HNO₃, sob agitação e aquecimento constantes. Posteriormente, o volume de água foi aumentado em mais 15 mL, para remoção do excesso de ácido, procedimento este realizado cerca de quatro vezes. Na sequência o pH foi elevado entre 5 e 6 com a

adição de solução diluída de hidróxido de amônio, NH_4OH , sendo então estas soluções transferidas para balões de 100 mL completando-se o volume com água deionizada para o preparo das solução estoque.

O mesmo procedimento foi realizado para o preparo de 100 mL de solução 0,05 mol/L de acetato de európio(III), cuja relação proporcional está descrita abaixo, Equação (2). Neste caso foram dissolvidos 0,6450 g do óxido em excesso de ácido acético glacial, em cerca de 20mL de uma solução de 50% de HCl, com posterior adição de 25 mL de água, para remoção do excesso de ácido, etapa esta realizada por três vezes. Em seguida a adição da solução diluída de NH_4OH para a elevação do pH entre 5 e 6. A equação 2 a seguir representa a reação entre o óxido de európio(III) te o ácido acético glacial, para determinação das quantidades de reagentes e produtos através das proporções dos mesmos.



3.2.2 Determinação da concentração das soluções de terras raras

Para determinação das concentrações reais das soluções de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, realizou-se uma titulação complexométrica, utilizando como titulante solução de EDTA e indicador o alaranjado de ortoxilenol, utilizando um procedimento baseado nos métodos desenvolvidos por LYLE; RAHAMAN, 1963⁶⁹ e PRIBIL, 1967⁷⁰.

Para cada uma das soluções três alíquotas de 1 mL foram retiradas e transferidas para erlenmeyers, os quais já continham 10 mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio com pH equivalente a 5,8. Posteriormente, imediatamente antes de cada titulação, um pequena quantidade do indicador sólido era adicionada ao sistema. O ponto de viragem dava-se com a mudança de coloração de violeta para amarela.

As concentrações determinadas foram de 0,079 mol/L para solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e 0,050 mol/L para a solução de $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

3.3 Cálculos de dopagem

Os cálculos de dopagem foram inicialmente realizados baseados em uma metodologia utilizada em nosso grupo de pesquisa a qual considera a dopagem (Dp%) a partir da compensação de carga dos íons inseridos na matriz pura, desconsiderando a quantidade de metal que deve ser removida para a dopagem ser realizada. Desta forma, a fim de evitar possíveis equívocos, os cálculos foram refeitos para a representação das dopagens realizadas pelos métodos mais comuns como a dopagem por compensação de carga (Ch%), a qual é dada pela relação percentual entre a carga do cátion inserido e a carga positiva total do sistema, e a dopagem atômica (At%), baseada na proporção molar do cátion inserido com a quantidade total de cátions na matriz dopada. Os resultados relativos aos cálculos de dopagens são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3. Porcentagem de dopagens de íons Eu^{3+} nas matrizes BaAl_2O_4 relativas aos diferentes métodos de cálculos.

Amostras		$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{x}\%)$		
Pechini	Sol-gel	xDp%	xCh%	xAt%
1		1,0	1,5	1,0
2		3,0	4,5	3,0
3		5,0	7,5	5,1
4		7,0	10,5	7,2

Fonte: Autoria própria.

Dp%: dopagem a partir da compensação de carga dos íons inseridos na matriz pura, desconsiderando a quantidade de metal que deve ser removida para a dopagem ser realizada.

Ch%: dopagem com compensação de carga, a qual é dada pela relação percentual entre a carga do cátion inserido e a carga positiva total do sistema.

At%: dopagem atômica baseada na proporção molar do cátion inserido com a quantidade total de cátions na matriz dopada, sem compensação de carga.

3.4 Procedimentos experimentais

As sínteses das amostras foram realizadas através dos métodos Pechini modificado e sol-gel em três etapas distintas: na primeira, foi feita a adaptação das condições de síntese para cada metodologia tendo como meta a obtenção da fase de interesse, no caso aluminato de bário; na segunda foram variados sistematicamente

parâmetros tais como temperatura e tempo dos tratamentos térmicos visando eliminar fases espúrias; e na terceira realizou-se um estudo para obtenção da amostra dopada com maior intensidade relativa de emissão considerando cada método individualmente e também se comparando entre os dois, sendo introduzida uma nova adaptação no método Pechini modificada relacionada a uma adversidade ocorrida, o que será apresentado a seguir.

3.4.1 Etapa 1: Obtenção das fases BaAl_2O_4 e $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)

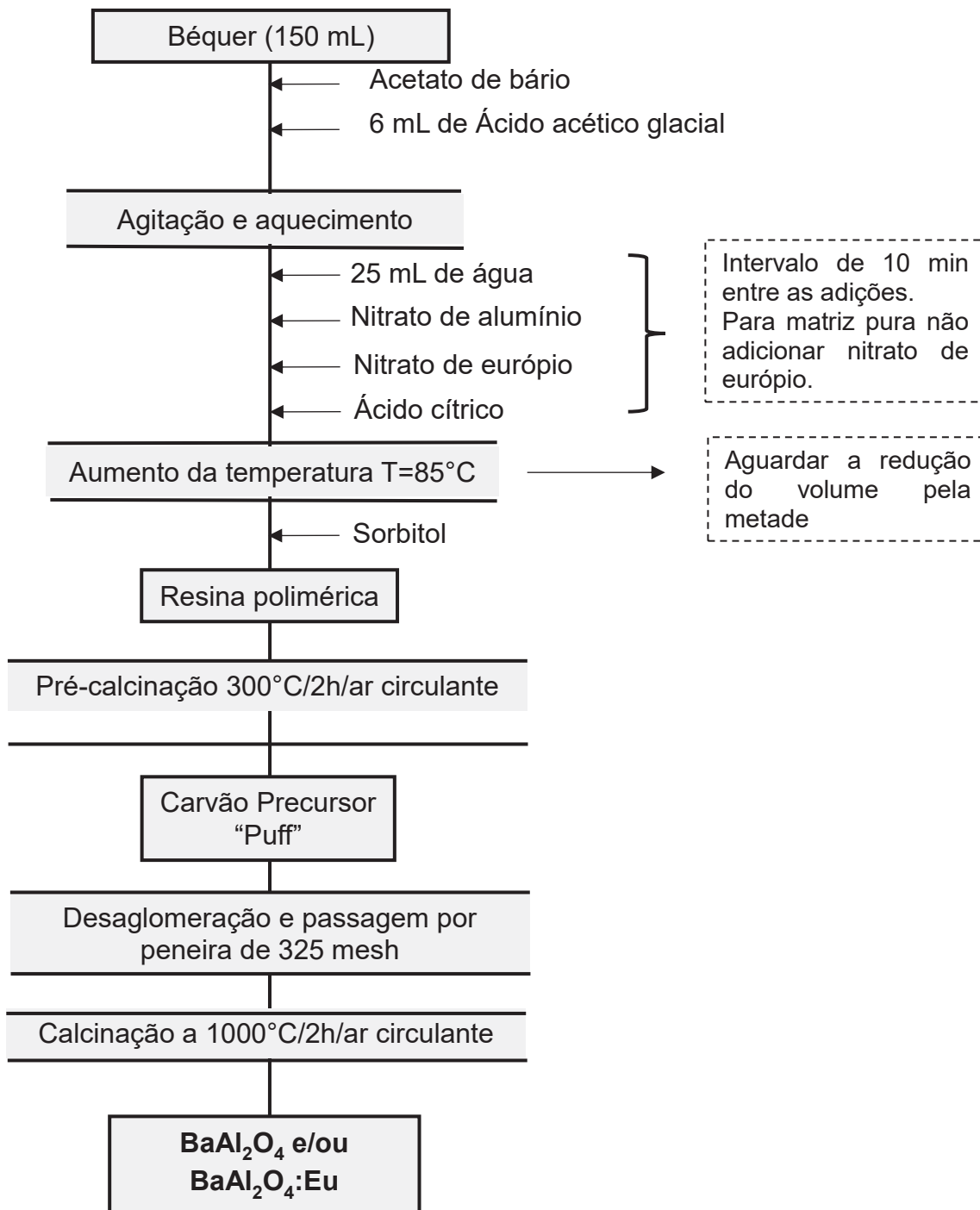
3.4.1.1 Via método Pechini modificado

O método Pechini aplicado aqui é o modificado, onde se fez a troca do agente polimerizante etileno glicol pelo poliálcool sorbitol. Estas modificações já têm sido adotadas pelo grupo de pesquisa (CAMACHO et al., 2012)⁷¹, inclusive com outros agentes polimerizantes, e têm apresentado ótimos resultados quanto às propriedades ópticas e estruturais dos compostos obtidos.

Nesta etapa a preparação do aluminato de bário dopado ou não se iniciou com a inserção da massa de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,5053 g para o caso do preparo da matriz não dopada BaAl_2O_4 e 0,4988 g para o caso de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)) em um béquer de 150 mL, onde posteriormente foram adicionados 6 mL de CH_3COOH glacial, sob agitação e aquecimento brandos (aproximadamente 50°C), até a total solubilização do sal de bário. A seguir, foi adicionado 25 mL de H_2O , a fim de se ter um volume fixo de reação capaz de receber adequadamente as quantidades de reagentes sólidos das etapas seguintes. Em seguida, são adicionados com intervalos de 10 min o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, (1,4994 g para BaAl_2O_4 e 1,5025 g para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)), o $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0,25 mL da solução de concentração 0,079 mol/L, para a amostra dopada) e o ácido cítrico (AC) (3,3819 g para BaAl_2O_4 e 3,4050g para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)); neste ponto todos os metais estão disponíveis no sistema, ocorrendo então o processo de formação dos complexos de citratos metálicos. A quantidade de AC veio de uma proporção previamente determinada em relação à quantidade de metais (M) no sistema como sendo de 3 mols de AC para cada mol de metal do sistema, sendo a razão proporcional representada por $\frac{AC}{M} = 3$. Nesta etapa, a temperatura do sistema é elevada acerca de 85°C e aguarda-se 1 hora até que o volume inicial de reação

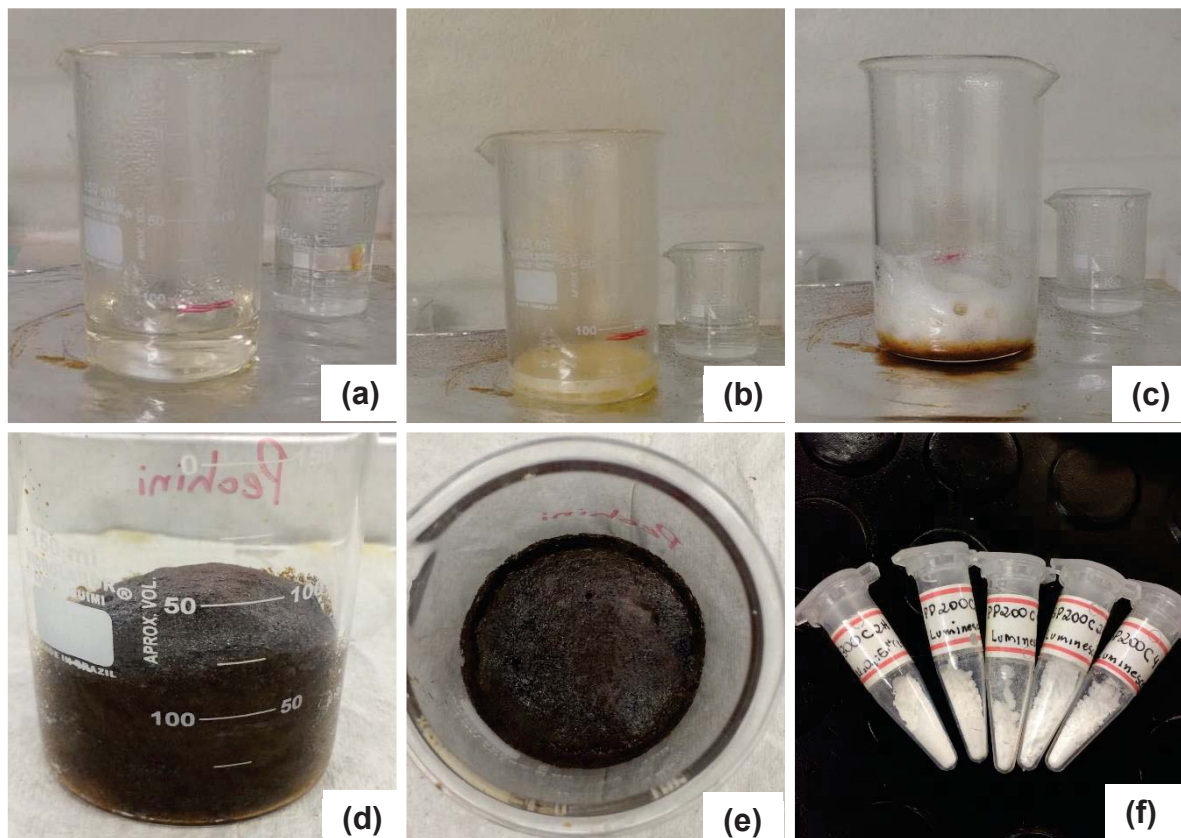
reduza pela metade para que se adicione o agente polimerizante sorbitol (SB) (2,1624 g para BaAl₂O₄ e 2,1633 g para BaAl₂O₄:Eu³⁺ (1%)), o qual teve sua quantidade também previamente determinada em relação à quantidade de metais (M) no sistema como sendo de 2 mols de AC para cada mol de metal do sistema, sendo a razão proporcional representada por $\frac{SB}{M} = 2$. Posteriormente, manteve-se o sistema sob constante agitação e aquecimento até a formação de uma resina polimérica clara de aspecto espumoso, a qual foi pré-calcinada a 300°C por 2 horas em ar estático. Obteve-se então um aglomerado esponjoso, denominado *puff* o qual foi desaglomerado e peneirado a 325 Mesh para obtenção do carvão precursor, o qual foi calcinado a 1000°C por 2 horas condição determinada por medidas de análise térmica como será apresentado mais a frente para obtenção do material de interesse. O procedimento descrito está resumido no fluxograma da Figura 5 e as imagens de cada etapa são apresentadas na Figura 6.

Figura 5: Fluxograma geral de obtenção dos BaAl_2O_4 e $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ através do método Pechini modificado.



Fonte: Autoria própria.

Figura 6: Imagens representativas das principais etapas do método Pechini modificado. (a) Solução com os íons metálicos e ácido cítrico onde seu volume já está reduzido pela metade aguardando a adição do polimerizante sorbitol. (b) Início da formação da resina polimérica através da liberação de gases como NO_x advindo do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; (c) e (d) Resina polimérica formada com aspecto característico do método Pechini realizado com sorbitol. (d) “Puff”, resultado da pré calcinação da resina polimérica, material inteiriço de aspecto sólido esponjoso que dá origem ao carvão precursor; (e) Material calcinado final $\text{BaAl}_2\text{O}_4/\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria.

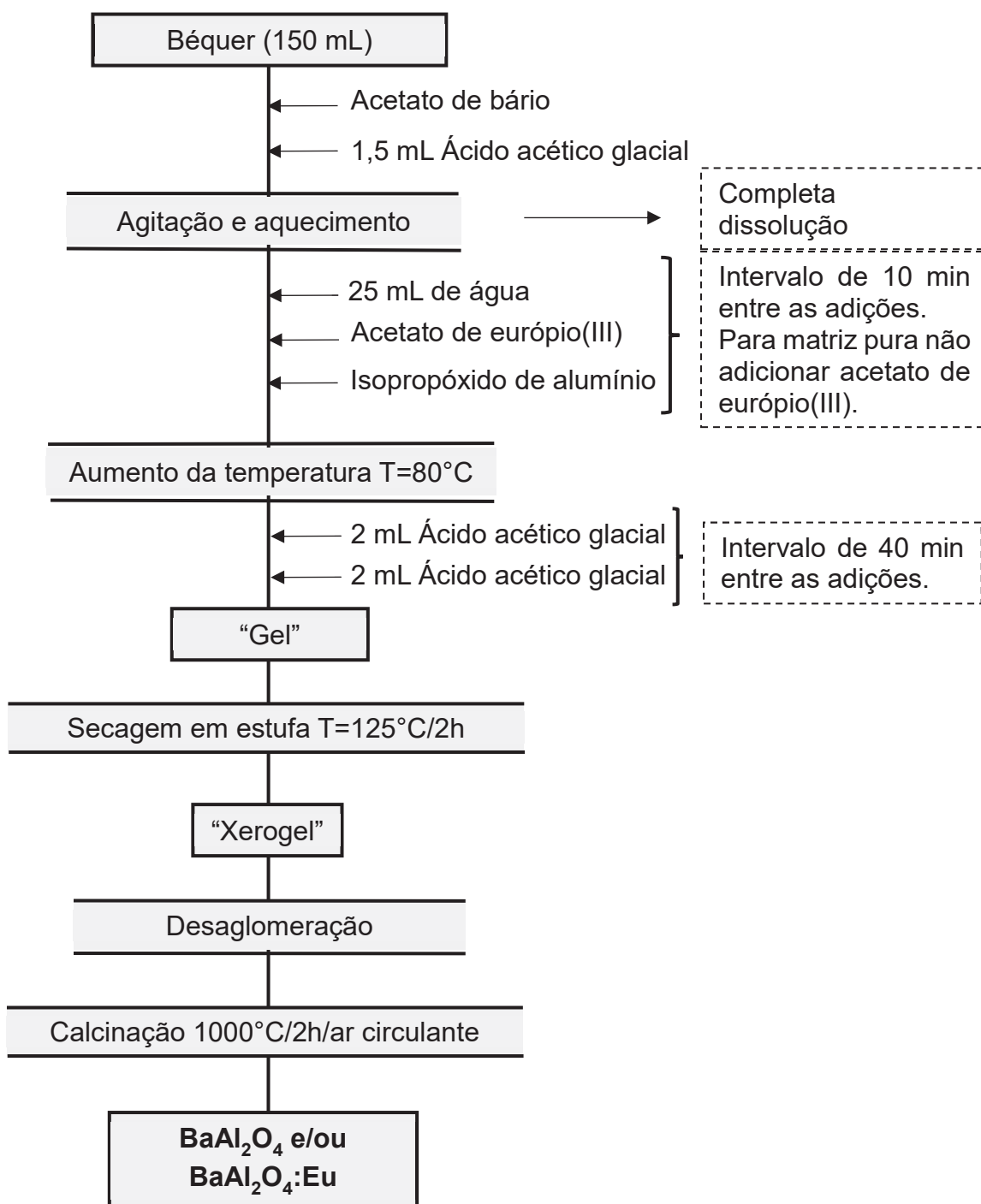
3.4.1.2 Via método Sol-gel

Uma das formas mais convencionais do método sol-gel é a que utiliza como precursor principal alcóxidos metálicos, neste procedimento o precursor principal é um alcóxido de alumínio, mais especificamente o isopropóxido de alumínio. O procedimento de síntese foi inicialmente baseado no método de obtenção da mesma matriz reportado por KURIHARA em 1993⁷². Entretanto devido à grande dificuldade encontrada quanto à solubilidade do alcóxido, testada exaustivamente em meios aquosos, alcoólicos com e sem aquecimento e/ou refluxo, algumas alterações foram propostas. Utilizou-se como base o estudo feito por Yoldas⁷³ sobre a formação de géis em um sistema semelhante onde se utilizou um grande excesso de água para a

solubilização do alcóxido e indução aos processos de hidrólise além de uma quantidade considerável de ácido acético visando a diminuição do pH de forma controlada aproveitando a capacidade quelante do ácido acético. Neste caso há a possibilidade de formação de complexos com os metais do meio diminuindo a reatividade dos alcóxidos e aumentando a estabilidade dos sistemas.

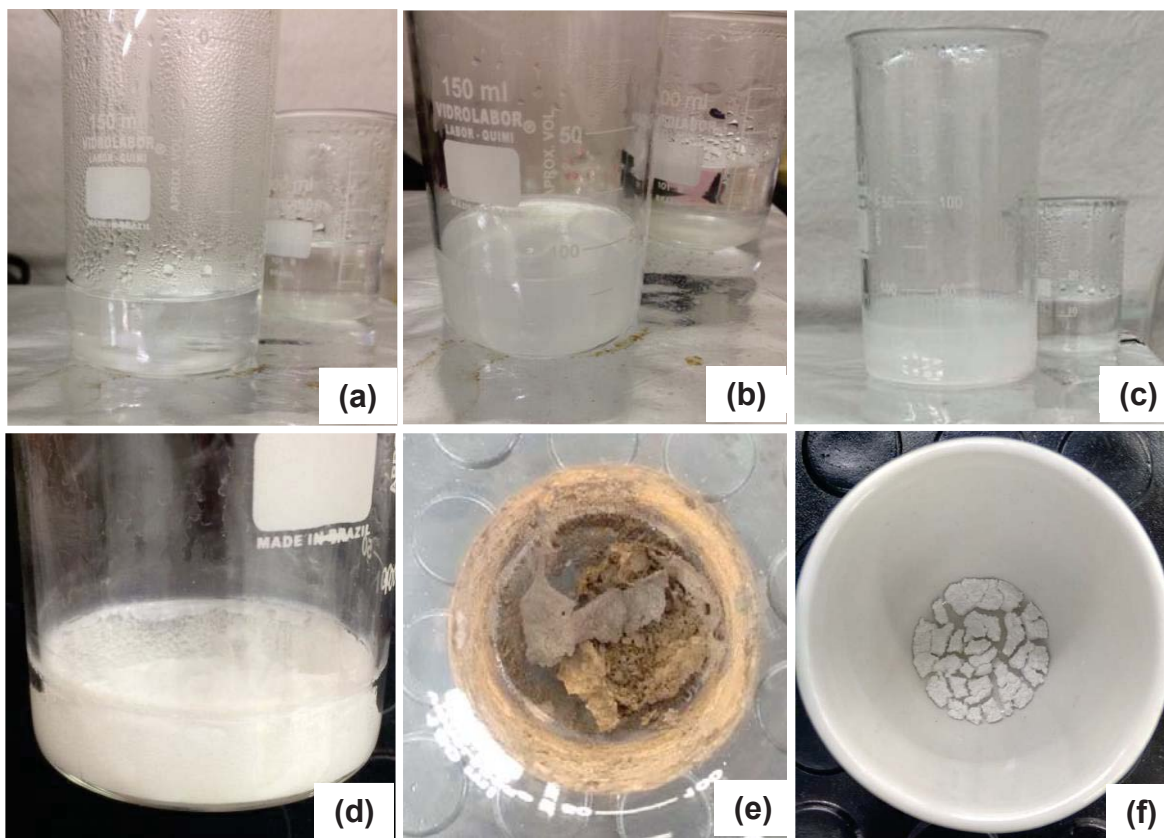
Desta forma, definiu-se um procedimento para a síntese da matriz BaAl_2O_4 e $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) através do método sol-gel, onde partiu-se da adição de 1,5 mL de ácido acético sobre uma determinada massa de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,5054 g para BaAl_2O_4 e 0,4988 g para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)) em um béquer de 150 mL, o qual foi mantido sob agitação e aquecimento brandos (aproximadamente 50°C) até a completa dissolução do sal. Na sequência, adicionou-se um volume de 25 mL de água deionizada seguida da adição de acetato de európio(III) (0,39 mL da solução de concentração 0,05 mol/L, para as amostra dopada), após um intervalo de 10 minutos. Posteriormente, já com os íons metálicos presentes em solução, com exceção do Al^{3+} , o isopropóxido de alumínio é inserido ao sistema (0,8164 g para BaAl_2O_4 e 0,8181 g para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)), onde a agitação passa a ser vigorosa e a temperatura do sistema é aumentada para aproximadamente 80°C . Nesta fase, inicialmente observa-se uma solução com elevada turbidez a qual vai se esvaindo com o tempo, principalmente após a segunda adição de ácido acético equivalente a 5 mL, adicionadas em duas porções, uma 10 minutos após a adição do isopropóxido e a outra após 40 minutos. Em sequência a reação ganha um aspecto de suave viscosidade e enquanto o volume de reação diminui, esta readquire uma leve turbidez. Além disso, há a formação de uma camada gelatinosa ao fundo do béquer, o denominado “gel”, enquanto na parte superior ainda há sobrenadante. Duas horas após a adição do isopropóxido de alumínio a reação é interrompida e o sistema é submetido a um processo de secagem onde é inserido em estufa a 125°C por 2 horas. Após a secagem, o material obtido tem aspecto de aglomerados brancos em partes e em outras se apresenta escamoso, em folhas, fase denominada “xerogel”. Posteriormente esse material foi desaglomerado e submetido a uma calcinação a 1000°C por 2 horas para a obtenção do composto de interesse. Todo o procedimento pode ser visto no fluxograma da Figura 7 e as imagens de suas principais etapas são mostradas na Figura 8.

Figura 7: Fluxograma geral de obtenção dos $BaAl_2O_4$ e $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ através do método Sol-gel.



Fonte: Autoria própria.

Figura 8: Imagens representativas das principais etapas do método Sol-gel. (a) Solução com os íons metálicos e o ácido acético (b) Adição do isopropóxido de alumínio para início da formação do gel; (c) Gel formado preparação para o processo de secagem (d) Xerogel obtido através do processo de secagem em estufa; (e) Xerogel pré-calcinado; (f) Material calcinado final $\text{BaAl}_2\text{O}_4/\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Autoria própria.

3.4.2 Etapa 2: Variação das temperaturas de pré-calцинаção e tempos de calcinação das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%)

Utilizando as informações da etapa anterior realizou-se as sínteses das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ dopadas com 1% de európio(III). Nesta fase, tinha-se como principal interesse o estudo da influência da temperatura de pré-calцинаção e o tempo de calcinação nos compostos sintetizados, permitindo então a determinação dos melhores parâmetros de síntese das amostras para os métodos Pechini modificado e sol-gel.

Para o método Pechini apenas a síntese com a utilização do ácido acético glacial foi desenvolvida, da mesma forma que apresentada anteriormente; já para o método sol-gel adicionou-se uma etapa a mais, ou seja, após a parte de desaglomeração foi inserido o processo de pré-calцинаção. Para ambos os métodos, variou-se as temperaturas de pré-calцинаção em 200, 300 e 400°C todas realizadas

por um período de 2 horas; além disso, variou-se também o tempo de calcinação em 2 e 4 horas mantendo a temperatura fixa de 1000°C. O planejamento experimental desta etapa está representado a seguir, Tabela 4:

Tabela 4: Amostras de BaAl₂O₄:Eu³⁺ (1%) sintetizadas pelo método Pechini modificado e sol-gel para avaliação da influência dos parâmetros temperatura de pré calcinação e tempo de calcinação.

Amostras		Pré-Calcinação		Calcinação	
Método Pechini	Método Sol-gel	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	2	200	2h	1000	2h
3	4	200	2h	1000	4h
5	6	300	2h	1000	2h
7	8	300	2h	1000	4h
9	10	400	2h	1000	2h
11	12	400	2h	1000	4h

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados das análises de difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência, as quais serão apresentadas mais a frente, realizadas para as amostras obtidas nesta etapa, a melhor condição de síntese para ambos os métodos foi pré-calcinação 300°C por 2 horas e calcinação a 1000°C também por 2 horas.

3.4.3 Etapa 3: Variação da porcentagem de dopagem de íon Eu³⁺ na matriz BaAl₂O₄ usando os métodos Pechini modificado e Sol-gel

Para o método Pechini nesta etapa houve a ocorrência de uma adversidade, com a troca de marca dos reagentes utilizados na primeira etapa, mais precisamente o nitrato de alumínio, houve a turbidez da solução durante o início do processo de polimerização, quando o volume de síntese é bem reduzido, levando o aparecimento de um precipitado fino branco, observado antes da formação da resina, o que não havia sido verificado anteriormente.

Situações como esta são relatadas na literatura quanto à utilização de sais de bário em sínteses, inclusive na patente de Pechini (Pechini, 1967)⁴⁶. Nesta patente foi abordado que acetato de bário apresenta solubilidade em solução alcoólica de citrato de titânio, entretanto a evaporação do solvente levava à formação de cristais de acetato de bário e ao ser submetida a queima, esta segregação induzia a formação de carbonato de bário e óxido de titânio, o que aumentava a temperatura de calcinação

para a conversão completa para titanato de bário. Isto ocorre porque metais alcalinos terrosos formam complexos de baixa estabilidade com ácido cítrico levando a segregação. A fim de aumentar a estabilidade desses complexos é relatada a utilização agentes quelantes mais fortes, aumento do pH do sistema (com amônia ou uréia) tudo para prevenir a precipitação destes metais. Entretanto pHs maiores desfavorecem o processo de esterificação, que ocorre por catálise ácida, prejudicando a formação do gel, além de que os complexos destes metais em pHs baixos apresentam maior mobilidade podendo migrar pelo polímero favorecendo o processo de dopagem.⁵⁵

Considerando então manter os reagentes de partida, a medida alternativa tomada foi a alteração da proporção do agente polimerizante no sistema. Como já apresentado na descrição do método, utilizou-se um excesso de ácido cítrico, razão AC/M=3, visando à total formação dos complexos metálicos e a quantidade de sorbitol era de SB/M=2. Para evitar a precipitação durante a síntese a razão SB/M foi dobrada, passando de 2 para 4, o que propiciou a formação da resina antes de evaporação maior dos solventes, impedindo a formação de precipitado.

Verificando o resultado satisfatório para a obtenção do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) com o dobro de SB sem a formação de precipitado, resolveu-se testar tal proporção SB/M para a mesma síntese com uma diferença, substituindo a utilização do ácido acético glacial por ácido nítrico 1 mol/L. Comparou-se então os espectros de luminescência da amostra obtida por esta via e as demais e observou-se a manutenção do perfil de emissão com intensidade relativa muito superiorⁱ. Por este motivo este novo procedimento de síntese via método Pechini foi adotado, utilizando o ácido nítrico como catalisador e as mesmas condições de tratamento térmico estabelecidas anteriormente quando foi utilizado ácido acético. Optou-se por não realizar nova investigação das condições de tratamento térmico considerando este novo procedimento em função da escassez de tempo para finalização do trabalho. Ademais a manutenção das condições de tratamento térmico garantem a possibilidade de comparação das propriedades dos materiais preparados pelas diferentes metodologias.

ⁱ As medidas de espectros de emissão neste caso foram feitas no espectrofluorímetro LS55 da Perkin Elmer, disponível em nosso Laboratório de Pesquisa, tendo sido comparada a intensidade relativa de emissão entre as amostras obtidas utilizando as diferentes condições de síntese.

Dada as modificações envolvendo o método Pechini modificado e em posse dos resultados das etapas anteriores, iniciou-se o processo de investigação da porcentagem ótima de dopagem da matriz $BaAl_2O_4$ com o íon Eu^{3+} . Para isto realizou-se uma série de sínteses variando a porcentagem de dopagem do íon Eu^{3+} entre 1, 3, 5 e 7%. Estas sínteses estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 5: Amostras de $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ sintetizadas pelo métodos Pechini modificado e sol-gel com variação da porcentagem de dopagem do íon Eu^{3+} .

$BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ (x%)	Pré-Calcinação		Calcinação	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	300	2h	1000	2h
3				
5				
7				

Dadas as porcentagens de dopagem com Eu^{3+} das matrizes de $BaAl_2O_4$ a serem sintetizadas por ambos os métodos, além das modificações nas proporções do método Pechini modificado, tem-se as massas dos reagentes apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Amostras de $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ sintetizadas pelo métodos Pechini modificado e sol-gel com variação da porcentagem de dopagem do íon Eu^{3+} .

$BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ (x%)	Quantidades de reagentes método Pechini modificado					Quantidades de reagentes método Sol-gel		
	$Ba(CH_3COO)_2$	$Al(NO_3)_3$	AC	SB	$Eu(NO_3)_3$	$Ba(CH_3COO)_2$	Isopropóxido de alumínio	$Eu(CH_3COO)_3$
1	0,4988g	1,5025g	3,4050g	4,3266g	0,25mL	0,4988g	0,8181g	0,39mL
3	0,4856g	1,4937g	3,4081g	4,3306g	0,74mL	0,4856g	0,8216g	1,18mL
5	0,4724g	1,5001g	3,4113g	4,3788g	1,24mL	0,4724g	0,8251g	1,98mL
7	0,4590g	1,5066g	3,4144g	4,3828g	1,74mL	0,4590g	0,8287g	2,78mL

Fonte: Autoria própria.

3.4.4 Etapa 4: Tentativa de reprodução da amostra $BaAl_2O_4:Eu^{3+}/Eu^{2+}$ obtida usando o método Pechini modificado

Durante a caracterização espectroscópica da amostra de $BaAl_2O_4$ dopada com 1% de íon Eu^{3+} preparada pelo método Pechini modificado foi constatada a presença inesperada da emissão de íons Eu^{2+} , cujos resultados estão apresentados e discutidos no decorrer deste texto. Para um estudo mais aprofundado desta

manifestação, foi feita a tentativa de reprodução e possível controle da obtenção do íon reduzido. Manteve-se, portanto, os principais parâmetros de síntese da amostra em questão (1Eu2SB) como as proporções em relação a quantidade de metal e de ácido cítrico, AC/M=3, e de sorbitol, SB/M=4, utilizando o ácido nítrico como catalisador e as temperaturas de pré-calcinação a 300°C a 2h e calcinação de 1000°C por 2h. Entretanto, as atmosferas de calcinação foram variadas para a constatação de qual condição poderia ou não resultar na estabilização ou não de Eu^{2+} . Assim, utilizou-se três tipos de atmosferas, sendo elas:

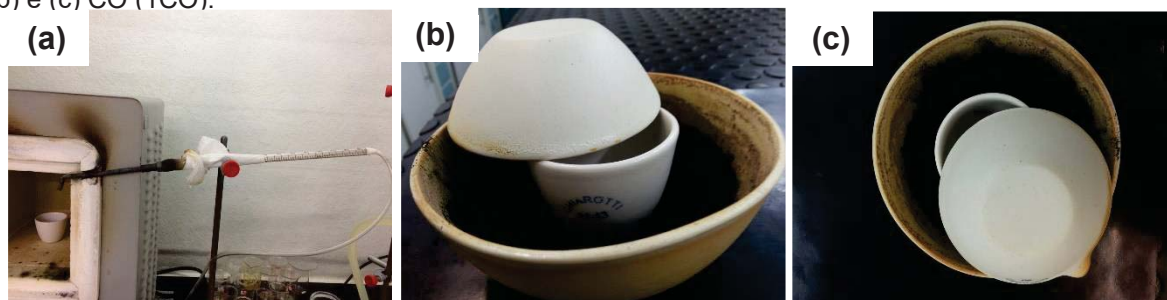
1ª - *atmosfera de ar estático* (1SAR), na qual não há interferência externa no processo de calcinação, sendo a atmosfera resultante neste processo dada pela combinação de gases liberados durante a decomposição dos compostos da síntese;

2ª - *atmosfera de ar circulante* (1CAR), onde há a injeção de ar durante todo o tratamento térmico através de uma adaptação feita ao forno. Nesta adaptação uma bomba elétrica injeta ar por meio de um bico metálico em uma abertura na lateral do forno, conforme é visto na Figura 9 (a).

3ª - *atmosfera de CO* (1CO), obtida através da queima de carvão ativo juntamente com o processo de calcinação.

Entre parênteses na descrição acima estão as siglas as quais serão utilizadas no decorrer do texto relativas a estas amostras. As diferentes condições de calcinação para cada atmosfera são representadas na Figura 9

Figura 9: Ilustração dos sistemas utilizados na obtenção das atmosferas de (a) ar circulante (1CAR); (b) e (c) CO (1CO).



Fonte: Autoria própria.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1 Análise térmica – TG/DTG

As curvas termogravimétricas foram obtidas em sistema de calorimetria exploratória DSC-TGA TA INSTRUMENTS, modelo SDT Q600, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min) e razão de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, em intervalo de temperatura de 25 a 1400 °C. As amostras foram pesadas e submetidas à análise em suporte de platina. Equipamento sob a responsabilidade do Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, disponível no Laboratório de Difração de Raios X localizado no Departamento de Física da FCT-UNESP.

4.2 Difração de Raios X - DRX

Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó utilizando difratômetro de raios X SHIMADZU, modelo XDR-6000, com radiação Cu K_{α1} ($\lambda_{11}=1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K_{α2} ($\lambda_2=1,5444 \text{ \AA}$), gerada com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com mecanismo de medida theta-2theta (varredura contínua). Intervalos de ângulos 2 θ de 10° a 80°, com fendas de divergência de 1,0° e de recepção de 1,0°, com velocidade de varredura de 2°/min, passo de 0,02° e tempo de integração de 0,60 s, em temperatura ambiente. Equipamento sob a responsabilidade da Profa. Dra. Silvânia Lanfred Nobre, disponível no Laboratório de Difração de Raios X localizado no Departamento de Química e Bioquímica da FCT-UNESP.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Técnica realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura CARLS ZEISS, modelo *EVO LS15* com ativação do detector de elétrons secundários (SE). A lamínula de vidro com a deposição prévia de uma suspensão das amostras em etanol sob ultrassom é fixada com fita condutora dupla face de carbono no *Stub*. Por fim, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca QUORUM, modelo Q 150R ES. As imagens foram feitas com aumento de 1.000 e 25.000 vezes. Equipamentos sob a responsabilidade do Prof. Dr. Neri Alves,

docente do Departamento de Física. Disponíveis no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da FCT – UNESP.

4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho - IV

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro SHIMADZU, modelo AR-Infinitiy, entre a região de 400 – 4000 cm^{-1} . O número de varreduras foi de 120 e resolução de 4,0 cm^{-1} . Utilizando um almofariz de ágata as amostras foram diluídas em KBr, o qual foi previamente seco em estufa à 120 °C por 24 horas, posteriormente colocadas em um pastilhador e submetidas a pressão de 6 toneladas durante 5 minutos, por uma prensa hidráulica. Equipamento multiusuário disponíveis na Central de Laboratórios Didáticos, do departamento de Química e Bioquímica da FCT– UNESP.

4.5 Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa - RD

A técnica de espectrometria eletrônica de reflectância difusa foi realizada através de um espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo *Lambda 1050 (UV-VIS-NIR Spectrophotometer)*, no intervalo de 200 a 1800 nm, com passo de 0,5 nm. Este equipamento está localizado no Laboratório de Multiusuários do IQ-UNESP. Antes de cada análise faz-se necessário a calibração do aparelho com um “branco”, ou seja, uma referência para 100% de Reflectância, neste caso foi utilizado o óxido de magnésio (MgO).

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência - PL

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro *Fluorolog* HORIBA JOBIN YVON, modelo *FL3-222*, lâmpada de xenônio contínua, *ozone free*, equipado com uma fotomultiplicadora HAMAMATSU, modelo R928, para detecção do sinal. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente. Este equipamento está disponível no Laboratório de Espectroscopia de Luminescência, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, docente do Departamento de Química Geral e Inorgânica, do IQ/UNESP.

As medidas foram realizadas em modo *front face*. À temperatura ambiente, para as amostras dopadas os espectros de excitação com emissão fixada em 616,7 nm foram realizados na região de 250-550 nm, com fenda de excitação de 2,0 nm, fenda de emissão de 3,0 nm, incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,2 s, com filtro de 550 nm. Já os espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm foram realizados na região de 320-750 nm, com fenda de excitação de 3,0 nm, fenda de emissão de 2,0 nm, incremento de 0,2 nm e tempo de integração de 0,4 s, com filtro de 300 nm. Para as amostras não dopadas os espectros de excitação com emissão fixada em 400 nm e de emissão com excitação fixada em 250 nm com fendas de emissão e excitação de 8 nm, passo de 0,2 nm e tempos de integração de 0,5 para excitação e 0,4 nm para emissão.

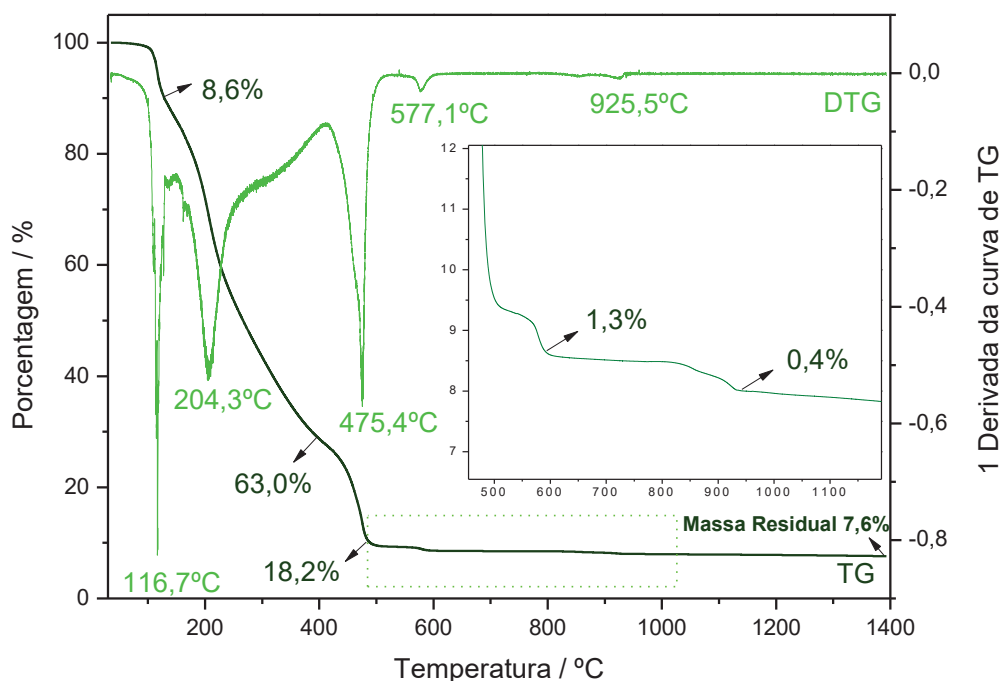
À a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) foram obtidos espectros de excitação também fixando a emissão em 616,7, em um intervalo de 250-550 nm com filtro de 550 nm e espectros de emissão, com excitação fixada em 393 nm, em um intervalo de 570-720 nm utilizando um filtro de 300 nm, fendas de 1 nm, passo de 0,1 nm e tempos de integração de 1,6 s. Todos os espectros foram corrigidos durante as medidas pelo equipamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Termogravimétrica – TG/DTG

O início deste estudo foi marcado pela investigação exaustiva das condições ditas “ideais” de síntese, como tempo e temperatura, que resultassem na obtenção na fase aluminato de bário sem a presença de fases secundárias. Para isto, a primeira técnica de caracterização empregada foi a análise termogravimétrica, TG, para o monitoramento dos intermediários de síntese obtidos nas duas metodologias utilizadas, xerogel para o método sol-gel e resina polimérica para o método Pechini. Na Figura 10, tem-se a curva termogravimétrica da resina polimérica precursora da amostra de BaAl_2O_4 dopada com 1% de Eu^{3+} , obtida via método Pechini modificado, lembrando que neste momento o procedimento ainda envolvia o uso de ácido acético glacial na preparação da resina e que a proporção SB/M era 2.

Figura 10: Curva de eventos térmicos (TG) e sua primeira derivada (DTG) referente à resina polimérica precursora de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) obtida via método Pechini utilizando ácido acético glacial e relação SB/M = 2.



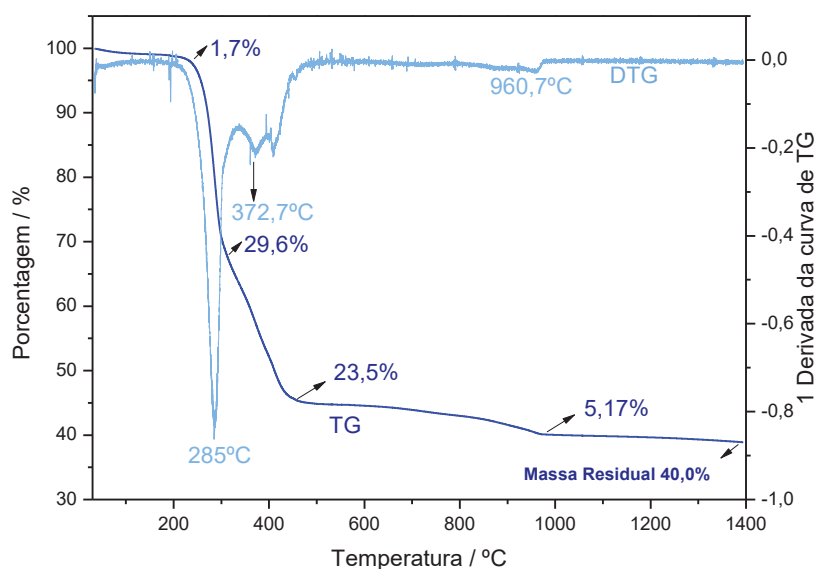
Fonte: Autoria própria.

Analisando os eventos térmicos na Figura 10, é possível observar que a primeira perda de massa é de 8,6% e ocorre na região entre a temperatura ambiente e 160°C, aproximadamente, com temperatura máxima em 116,7°C, dada pela primeira

derivação da curva. Devido a se localizar em uma região de temperatura relativamente baixa, pode estar associado à eliminação de água presente na estrutura da resina. O evento subsequente tem um intervalo de temperatura estreito, que se dá por volta de 395°C aproximadamente com uma temperatura máxima de 204,3°C, entretanto associado à grande perda de massa, 63,9%. Este evento deve corresponder ao início da eliminação de matéria orgânica derivada dos compostos utilizados para formação da rede polimérica. Sequencialmente, em 490°C aproximadamente, há a ocorrência de um evento bem definido com perda de massa de 18,2%, possivelmente relacionado ao término da decomposição da matéria orgânica e dos nitratos de alumínio e de európio utilizados como precursores⁷⁴. A partir deste ponto mais dois eventos de reduzida perda de massa são observados, melhor visualizados na magnificação do intervalo inserida acima da curva, onde se verifica o primeiro na região de 490°C até 600°C com perda de massa equivalente a 1,3% e o outro na região de 600°C a 950°C com perda de massa de 0,4%. Ambos os eventos podem estar relacionados com a decomposição do carbonato de bário formado devido à alta liberação de CO₂ advindo da queima da matéria orgânica⁷⁵. A partir de 950°C a massa se mantém constante até o término da medida, onde é estimado o valor de 7,6% de massa residual, provavelmente equivalente ao material de interesse. Desta forma a temperatura de calcinação adotada para as sínteses dos materiais via método Pechini modificado foi de 1000°C como apresentado na metodologia.

Na Figura 11, tem-se a análise termogravimétrica realizada para o xerogel precursor da amostra de BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) obtido aplicando-se o método sol-gel.

Figura 11: Curva de eventos térmicos (TG) e sua primeira derivada (DTG), referente ao xerogel precursor de BaAl₂O₄: Eu³⁺(1%) obtida via método sol-gel.



Fonte: Autoria própria.

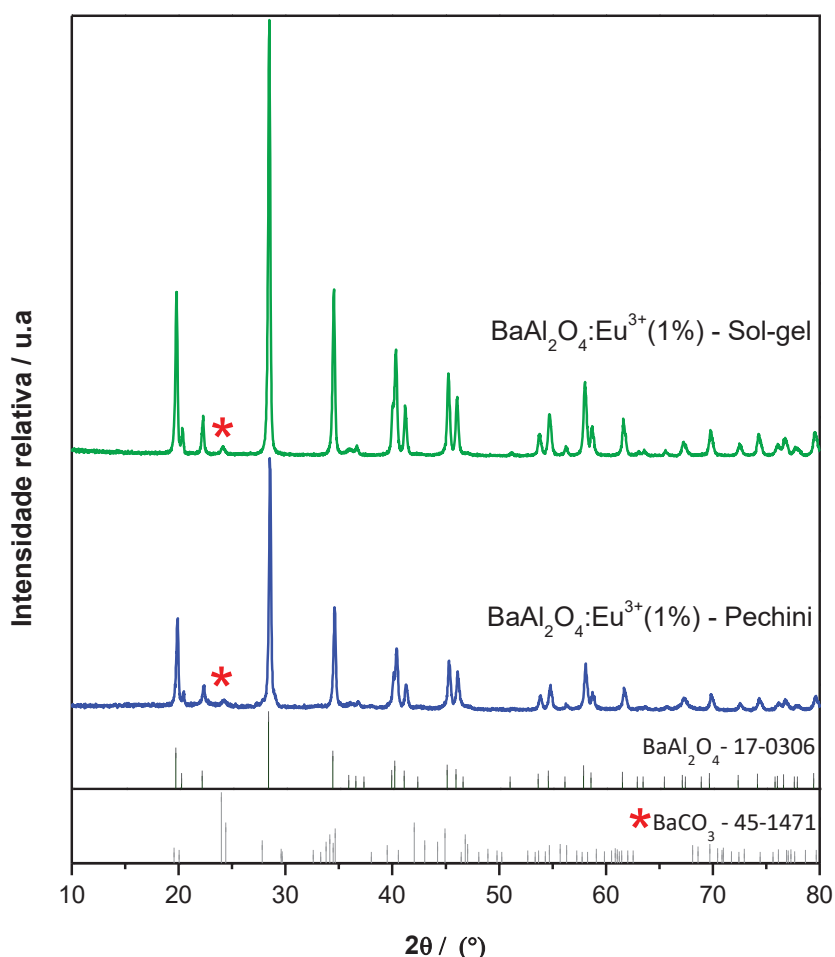
Nesta Figura 11 verifica-se um maior percentual de massa residual, 40,0%, comparada ao método Pechini modificado, devido à menor perda de matéria orgânica relativa à menor quantidade de compostos orgânicos inseridos no processo de síntese. Na região de temperatura ambiente até 227°C é observada uma perda de massa de 1,7% provavelmente relativa a algum resquício de água ou gases adsorvidos ao xerogel. Posteriormente há os eventos térmicos na região de até 310°C, com perda de massa de 29,6% e temperatura máxima de 285°C e outro até a região de 460°C, com perda de massa de 23,5% e temperatura máxima em torno de 372°C, ambos relacionados à decomposição da matéria orgânica presente no sistema⁷⁶. O último evento térmico ocorre até a temperatura de 980°C com perda de massa em torno de 5,17% e temperatura máxima de 960,7°C, o que pode estar relacionada à decomposição de BaCO₃⁷⁶. Após 980°C a massa mantém-se constante sendo um indício da formação da fase de interesse, o que mais uma vez serviu como base para determinar a temperatura de calcinação como sendo 1000°C.

5.2 Difração de Raios X – DRX

Na Figura 12 estão os difratogramas das duas primeiras amostras sintetizadas via métodos Pechini modificado e sol-gel, ambas planejadas para resultar na

composição $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$. A síntese via método Pechini foi realizada com uma pré-calcinação de 200°C e calcinação a 1000°C ambas pelo período de 2 horas, já a amostra obtida pelo método sol-gel foi submetida inicialmente a um tratamento térmico brando, a 125°C , para o processo de secagem do gel e posteriormente a uma calcinação a 1000°C , ambos os processos também realizados pelo período de 2 horas.

Figura 12: Difratogramas das primeiras amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ sintetizadas via sol-gel e Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1. Na Figura estão também representados em preto os padrões relativos às fases BaAl_2O_4 (JCPDS 17-0306) e BaCO_3 (JCPDS 45-1471). O * indica o plano de maior intensidade da fase carbonato, identificada nos difratogramas das amostras.



Fonte: Autoria própria.

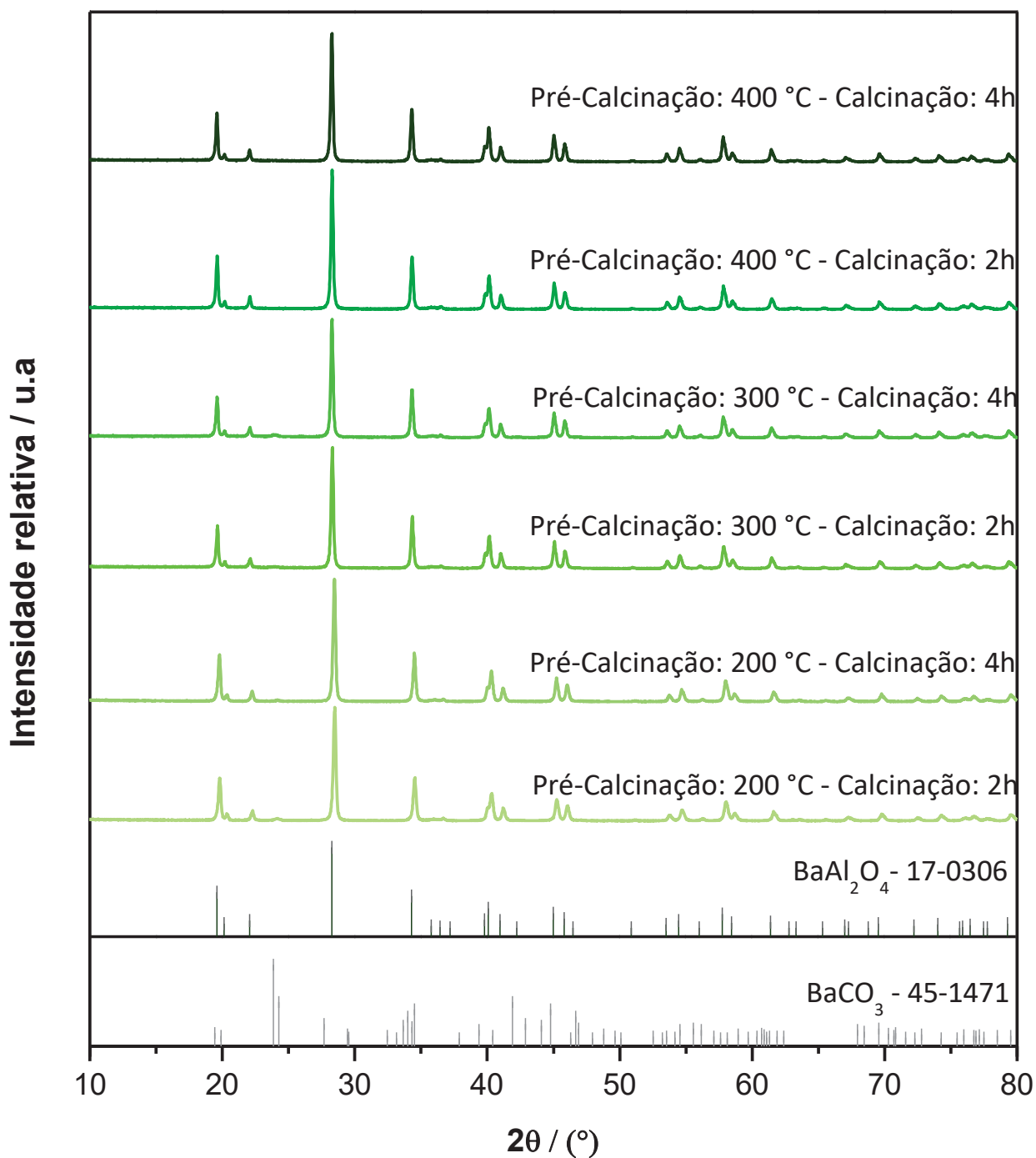
A análise dos padrões de difração de cada amostra indica alta compatibilidade com a ficha cristalográfica JCPDS 17-0306, de BaAl_2O_4 , estrutura hexagonal e grupo espacial $P6_322$, representada em preto logo abaixo dos difratogramas, o que comprova o sucesso em ambos os métodos de produzir a fase de interesse.

Entretanto, em ambas as amostras também é identificado um plano de difração característico da fase espúria de BaCO₃, (marcado com asterisco vermelho, ficha JCPDS 45-1471), de baixa intensidade relativa. Esta fase é comum para compostos com cátions de elevada basicidade como é o caso do Ba²⁺, onde os seus intermediários de reação em contato com o CO₂ disponível no meio levam à formação de carbonato, como relatado na literatura, por exemplo, na síntese de matrizes de BaTiO₃^{77,78}.

Desta forma, com o intuito da eliminação ou redução da formação de BaCO₃ durante as sínteses, foi proposta a variação das temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação baseada nos resultados de análise térmica onde verificou-se que a partir de 900°C, em ambos os métodos, não são observados eventos térmicos relevantes. Este fato indica que provavelmente a fase de interesse foi alcançada acima desta temperatura, justificando a escolha da calcinação em 1000 °C para ambos os métodos modificando apenas o tempo de duração do tratamento térmico. Além disso, alguns testes já foram realizados no grupo de pesquisa os quais mostraram bons resultados para diminuição da formação de fases espúrias apenas modificando as temperaturas de pré-calcinação o que nos levou à variação destas em 200, 300 e 400 °C fixando-se o tempo de 2h em todos os casos.

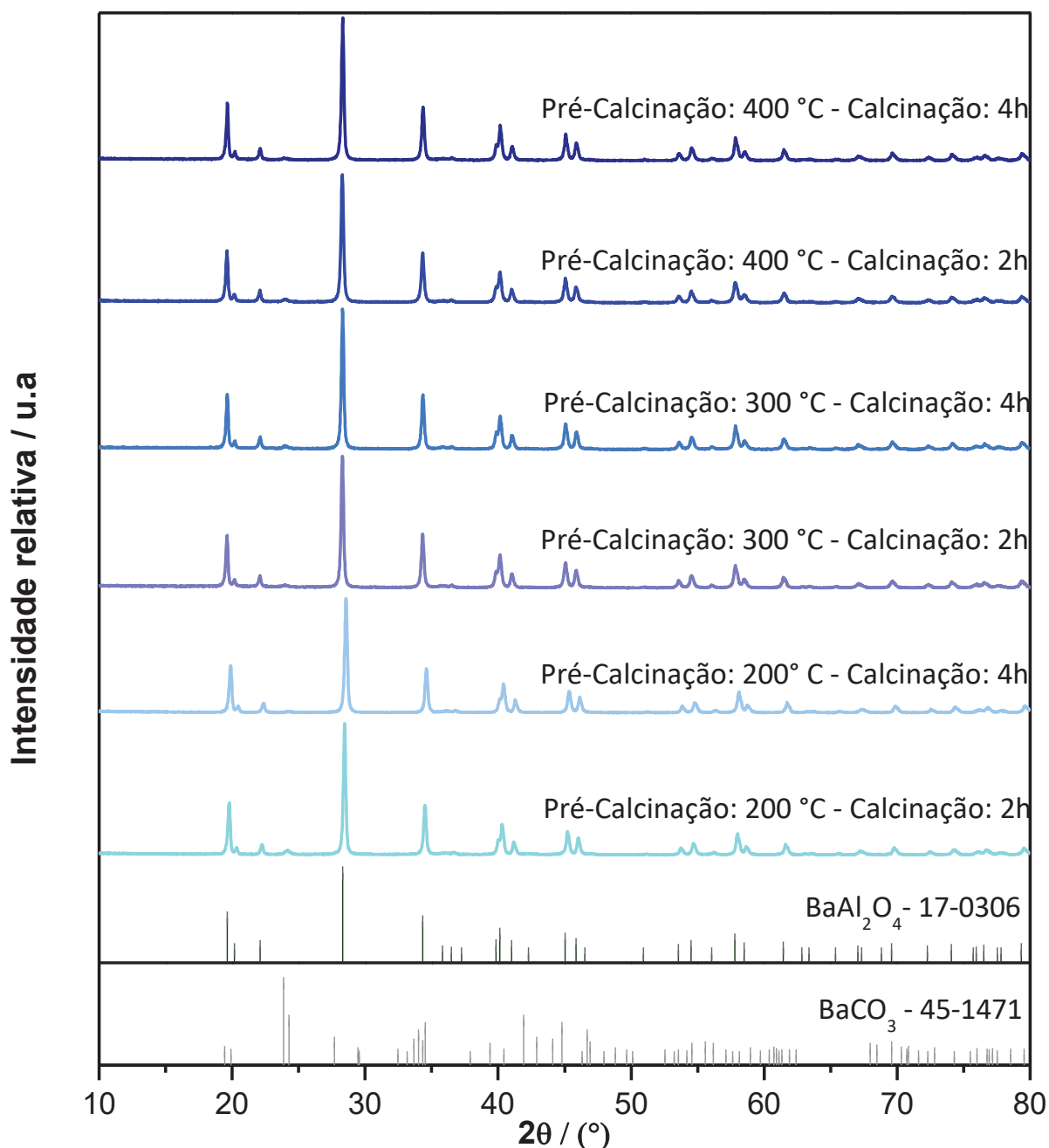
Nas Figuras 13 e 14 estão os difratogramas destas amostras obtidas pelo método Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1 e sol-gel, respectivamente.

Figura 13: Difratogramas das amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}(1\%)$ sintetizadas via método Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1 com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação. Todas as pré-calcinações foram realizadas pelo período de 2h e as calcinações na temperatura de 1000 °C.



Fonte: Autoria própria.

Figura 14: Difratogramas das amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}(1\%)$ sintetizadas via método sol-gel com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação. Todas as pré-calcinações foram realizadas pelo período de 2h e as calcinações na temperatura de 1000 °C.



Fonte: Autoria própria.

Analisando os difratogramas obtidos, Figuras 13 e 14, verifica-se que as variações tanto das temperaturas de pré-calcinação quanto dos tempos de calcinação não levaram a grandes modificações nos perfis cristalográficos das amostras obtidas. No entanto, dentre as condições testadas, nos padrões de difração das amostras obtidas pelo método Pechini, Figura 13, e pré-calcinadas a 400°C,

independentemente do tempo, não se identifica o pico de reflexão em 24° referente ao BaCO_3 . Assim, a princípio, a temperatura de 400°C seria a mais adequada neste caso para evitar o aparecimento da fase espúria. Já para os perfis de difração das amostras obtidas via sol-gel, Figura 14, em todos se observa o pico correspondente ao BaCO_3 , embora com reduzida intensidade, sendo a condição de 200°C por 4 horas aquela onde a menor intensidade relativa é verificada.

Todavia, a comparação entre as intensidades relativas dos difratogramas é uma informação apenas qualitativa, fazendo-se necessária a realização de outros tratamentos dos dados para obtenção de resultados mais elucidativos, como por exemplo, os cálculos de tamanhos de cristalito os quais serão apresentados mais a frente.

Assim, os resultados obtidos de difração de raios X para os dois métodos foram conjuntamente avaliados considerando-se a análise comparativa dos espectros de emissão obtidos utilizando o espectrofluorímetro LS55 da Perkin Elmer, disponível em nosso Laboratório de Pesquisa, realizados em estudo preliminar e não apresentados neste trabalho. Desta forma, a partir da comparação da intensidade relativa de emissão entre as amostras obtidas, as condições escolhidas para a continuidade do estudo, ou seja, para as sínteses das amostras com variação da porcentagem de dopagem com Eu^{3+} foram, para ambos os métodos, pré-calcinação a 300°C e calcinação a 1000°C , ambos os tratamentos térmicos com duração de 2 horas. Foi neste momento que houve a necessidade de alteração do método Pechini modificado, citado na parte experimental, onde fez-se a troca do ácido acético glacial pelo ácido nítrico que resultou no preparo de uma amostra dopada com maior intensidade relativa de emissão.

Nas Figuras 15 e 16, tem-se os em (a) os difratogramas das amostras de BaAl_2O_4 nominalmente puras e dopadas com 1, 3, 5 e 7 % de Eu^{3+} sintetizadas pelos métodos Pechini modificado e sol-gel respectivamente, fixando-se estas condições de tratamento térmico e em (b) as aproximações da região entre 20 e 30° para melhor visualização da região com máximo em 24° , onde localiza-se o pico mais intenso relativo ao BaCO_3 .

Em ambos os métodos obteve-se sucesso na formação da fase o que pode-se confirmar dada a compatibilidade com a ficha relativa ao BaAl_2O_4 . No caso dos padrões de difração das amostras sintetizadas via método Pechini modificado, agora

usando ácido nítrico e proporção M/SB = 4, Figura 15 (a), o pico na região de 24° está praticamente imperceptível, podendo apenas ser observado na aproximação da região, Figura 15 (b). Já para as amostras sintetizadas via método sol-gel, Figura 16 (a), ainda é possível observar um resquício em alguns difratogramas, o qual vai se tornando mais evidente com o aumento da dopagem, que também pode ser melhor verificado na figura com ampliação, Figura 16 (b). Além disso, com o aumento da porcentagem de dopagem observa-se uma diminuição da intensidade relativa e consequente surgimento de ruídos no perfil dos difratogramas. Também, nas Figuras 15 (b) e 16 (b) observa-se um deslocamento comparando os difratogramas das matrizes não-dopadas com as amostras dopadas, tais fatos podem estar relacionados ao aumento de defeitos estruturais dada a maior substituição dos íons Eu^{3+} nos sítios de Ba^{2+} .

Figura 15: Difratogramas das amostras de BaAl_2O_4 pura ou dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu^{3+} sintetizadas via método PECHINI modificado com ácido nítrico e proporções de AC:SB:M igual a 3:4:1 na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h.

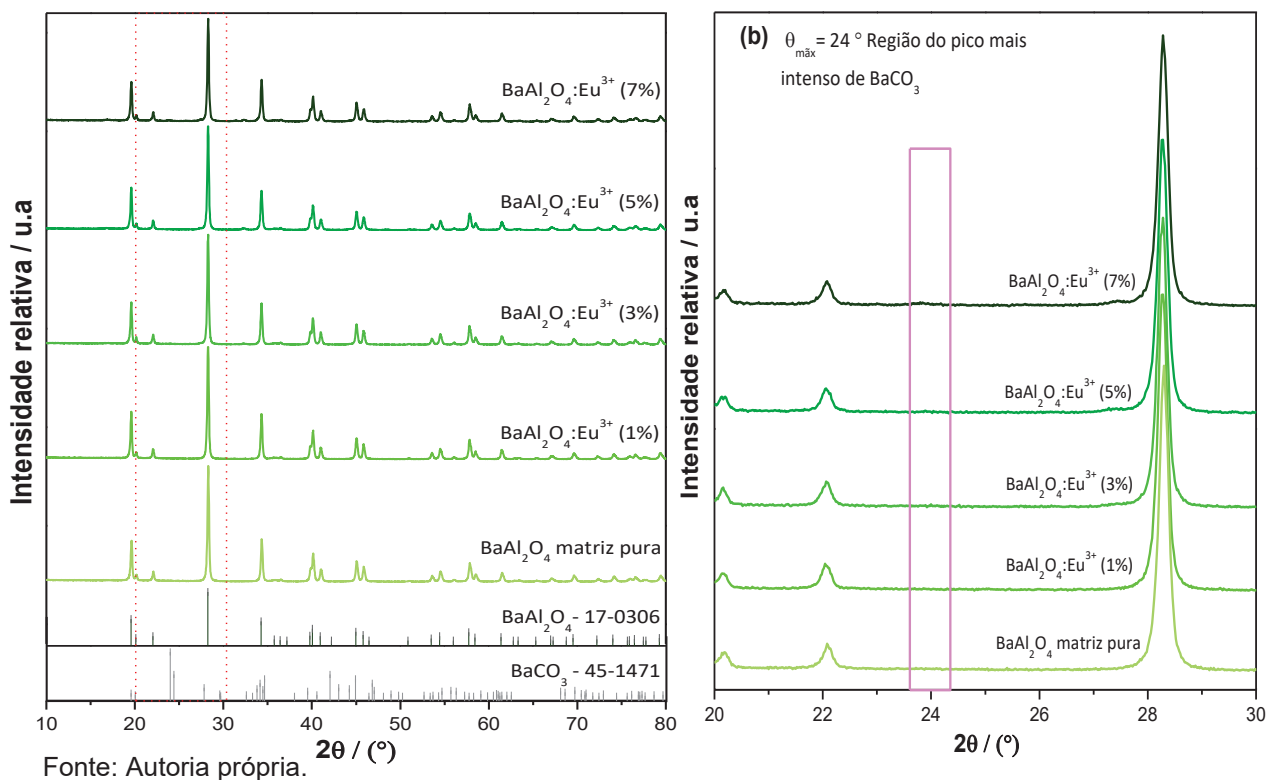
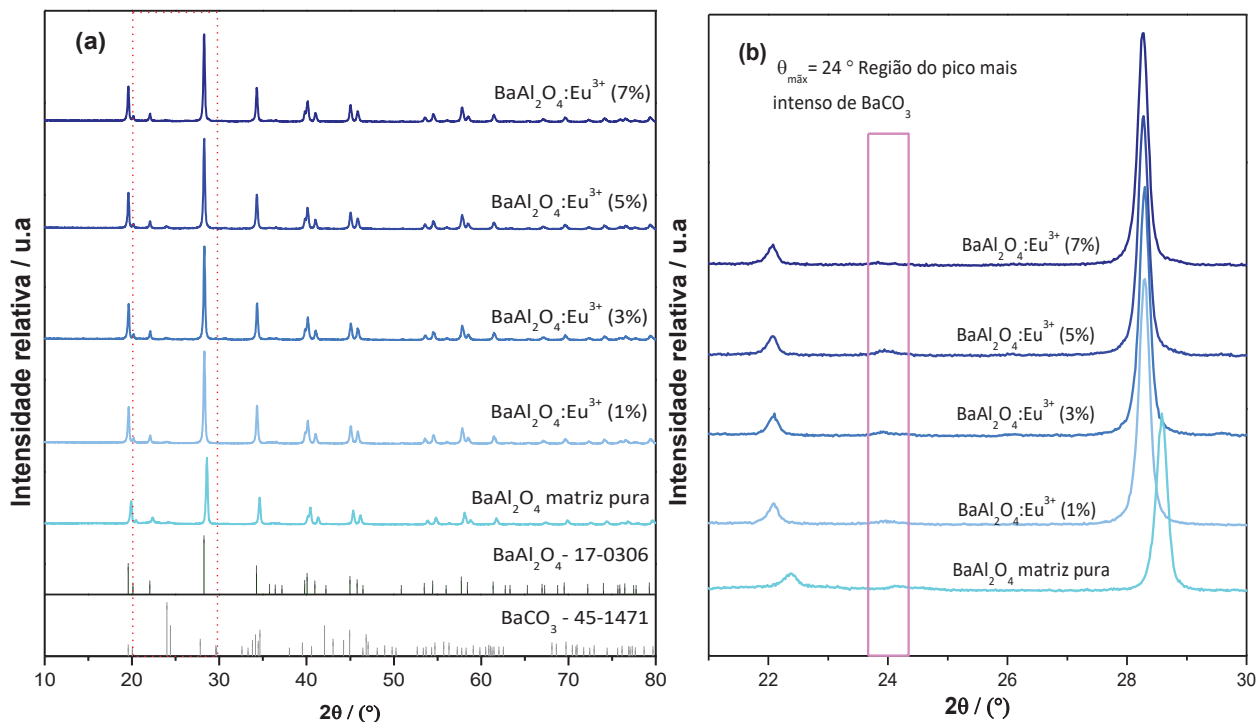


Figura 16: Difratogramas das amostras de BaAl₂O₄ pura ou dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu³⁺ sintetizadas via método sol-gel modificado. na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h (a) completos e (b) aproximação da região entre 20 e 30 ° para melhor visualização dos difratogramas no ângulo de 24 °, onde localiza-se o pico relativo ao BaCO₃.



Fonte: Autoria própria.

5.2.1 Tamanho de cristalito

Para uma avaliação mais criteriosa com relação à cristalinidade dos materiais preparados, o tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer, foi estimado a partir dos padrões de difração de todas as amostras obtidas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

$$\beta = B^2 - b^2 \quad (4)$$

onde **D** representa o tamanho do cristalito, **k** é a constante de Scherrer a qual tem fator de forma igual a 0,9, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na aquisição dos difratogramas, neste caso 1,5406 Å, e θ corresponde ao ângulo de difração. A grandeza descrita como β é denominada largura a meia altura, a qual é uma correção entre a largura a meia altura dos picos de difração do material estudado (**B**) e a largura a meia altura do SiO₂, (**b**), minimizando desta forma o alargamento dos

picos por fatores instrumentais ⁷⁹. De forma prática, a largura a meia altura foi obtida utilizando o *software OriginPro 2016* através da deconvolução dos picos de difração aplicando a função Gauss.

Na Tabela 7, estão os tamanhos de cristalito das amostras de BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) obtidas pelos dois métodos de síntese e calculados através da equação de Scherrer para os planos (2 0 0), (2 0 2), e (2 2 0), assim como o valor de tamanho médio.

Tabela 7: Tamanhos de cristalito das amostras de BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) sintetizadas via métodos Pechini modificado com ácido acético e proporções de AC:SB:M igual a 3:2:1 e sol-gel com as variações de temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação.

Amostras de BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1%)			Tamanhos de cristalito (nm)			
Método	Temperatura Pré-calcinação (°C)	Tempo Calcinação (h)	Plano (2 0 0)	Plano (2 0 2)	Plano (2 2 0)	Tamanho médio
Pechini	200	2	42,6	40,6	38,2	40,5
	200	4	46,4	44,1	43,0	44,5
	300	2	53,6	48,6	47,2	49,8
	300	4	52,3	49,5	46,3	49,4
	400	2	57,2	51,1	47,5	51,9
	400	4	60,3	53,3	50,2	54,6
Sol-gel	200	2	46,6	46,2	41,7	44,8
	200	4	41,5	40,6	39,7	40,6
	300	2	49,6	45,0	41,4	45,3
	300	4	52,2	45,8	42,2	46,7
	400	2	47,1	41,1	39,0	42,4
	400	4	52,1	44,1	41,8	46,0

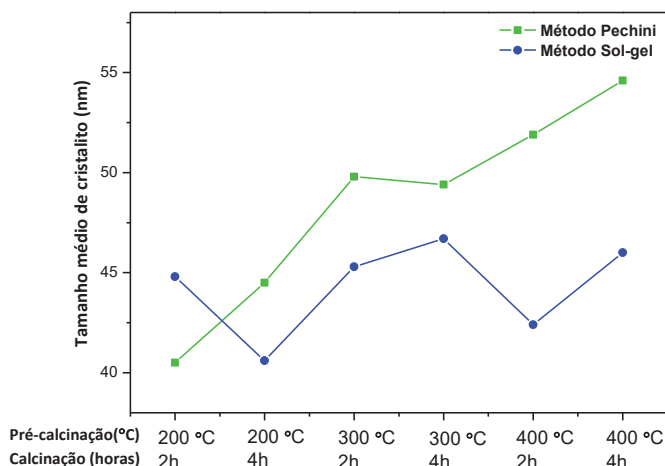
Fonte: Autoria própria.

Os valores de tamanho de cristalito estimados de todas as amostras não apresentam grandes variações, principalmente no caso onde se manteve a temperatura de pré-calcinação e variou-se o tempo de calcinação. Este comportamento já foi relatado na literatura, onde para o BaAl₂O₄ apenas tratamentos térmicos realizados a diferentes temperaturas são capazes de modificar os tamanhos de cristalitos⁸⁰. No entanto, é verificado um discreto crescimento preferencial considerando o plano (2 0 0), o que leva a concluir que os cristalitos devem apresentar uma forma esferoidal nas amostras tanto obtidas pelo método Pechini como sol-gel.

Para facilitar a comparação entre os valores de tamanho médio de cristalito das diferentes amostras obtidas pelos diferentes métodos fez-se um gráfico de tamanho em função das condições de pré-calcinação e de calcinação, Figura 17. A partir da análise deste gráfico, verifica-se que, de um modo geral, os valores de tamanho médio de cristalito das amostras obtidas via método Pechini modificado apresentam-se maiores do que daquelas via método sol-gel. Já na comparação das

amostras preparadas pelos dois métodos sob as mesmas condições, tem-se que naquelas obtidas em menores temperaturas, 200 e 300°C, a variação é cerca de 3 a 4 nm; já para as amostras obtidas na temperatura de 400°C a variação chega a 9 nm. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que maiores temperaturas, principalmente no processo de calcinação, levam a um aumento da cristalinidade induzindo o crescimento de cristalito, principalmente por coalescência.

Figura 17: Gráfico dos valores de tamanho médio de cristalito em função das condições de calcinação e pré-calcinação relativas às amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) apresentadas na Tabela 5.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 observa-se também que para o método Pechini o tamanho médio de cristalito das amostras tendem de forma geral a aumentar conforme o aumento das temperaturas de pré-calcinação e dos tempos de calcinação quase linearmente. Já as amostras via método sol-gel não apresentam uma tendência regular visto que para as três primeiras amostras (pré-calcinação: 200, 200 e 300°C e tempo de calcinação: 2, 4, 2h, respectivamente) aquelas obtidas sob os tempos de 2 horas de calcinação têm os maiores tamanhos de cristalito, já as três últimas (pré-calcinação: 300, 400 e 400°C e tempo de calcinação: 4, 2, 4h, respectivamente) têm essa tendência invertida onde as amostras com maiores tempos apresentam os maiores tamanhos de cristalito.

Na Tabela 8, estão os tamanhos de cristalitos das amostras produzidas BaAl_2O_4 e BaAl_2O_4 dopadas com Eu^{3+} , na porcentagens de 1, 3, 5 e 7%, calculados também através da equação de Scherrer para os planos (2 0 0), (2 0 2), e (2 2 0).

Tabela 8: Valores de tamanho de cristalito das amostras de BaAl₂O₄ dopadas com 0, 1, 3, 5 e 7% de Eu³⁺, sintetizadas via métodos Pechini modificado com ácido nítrico e proporções de AC:SB:M igual a 3:4:1 e sol-gel na condição de pré-calcinação a 300 °C /2h e calcinação a 1000°C/2h.

Amostras de BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (X%)		Tamanho de cristalito (nm)			
Método	Porcentagem (X%)	Plano (2 0 0)	Plano (2 0 2)	Plano (2 2 0)	Tamanho médio
Pechini	0	47,5	44,5	42,9	45,0
	1	52,1	46,8	45,4	48,1
	3	50,2	46,1	44,0	46,8
	5	48,8	44,1	40,5	44,5
	7	47,1	44,6	41,7	44,5
Sol-gel	0	40,6	43,1	42,2	42,0
	1	49,6	45,0	41,4	45,3
	3	48,9	46,0	43,5	46,1
	5	53,7	46,6	42,2	47,5
	7	53,0	47,3	44,9	48,4

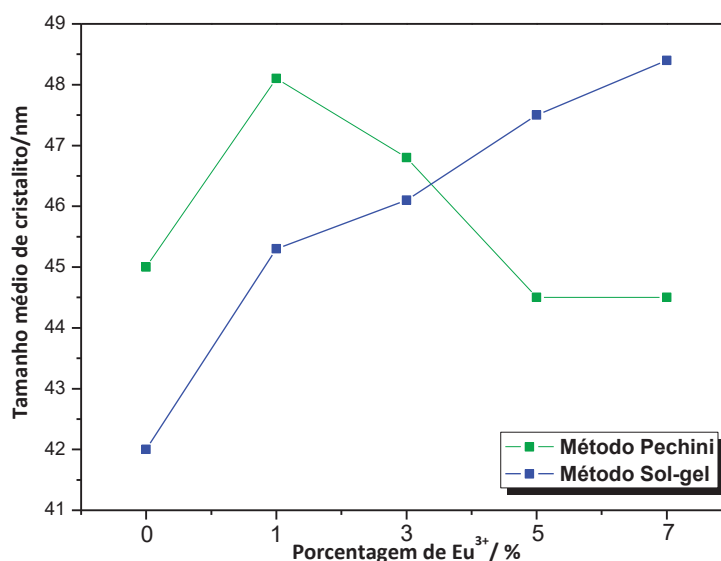
Fonte: Autoria própria.

Para as amostras em que se variou a porcentagem de dopagem dos íons Eu³⁺ também não foram observadas modificações expressivas nos tamanhos de cristalito. E está mantida a tendência de um leve crescimento preferencial na direção do plano (2 0 0), da mesma forma que foi verificado para as amostras tratadas sob diferentes condições de aquecimento. Esta pequena variação entre os valores de tamanho considerando os diferentes planos mais uma vez são indícios de que a forma dos cristalitos é próxima da esferoidal, independentemente do método e da condição de tratamento térmico. No entanto, no caso das amostras preparadas pelo método sol-gel, este crescimento preferencial é mais evidente com o aumento da concentração de Eu³⁺, sendo que na amostra não dopada o plano (2 0 0) tem o menor tamanho de cristalito estimado da série toda. Desta forma, neste caso, a inclusão do dopante é um fator decisivo para o crescimento nesta direção. E a partir do gráfico do tamanho médio de cristalito em função da porcentagem de dopagem com Eu³⁺, Figura 18, observa-se de fato um perfil para as amostras obtidas via método sol-gel de crescimento quase linear dos tamanhos de cristalito de acordo com o aumento da porcentagem de dopagem, o que pode estar relacionado ao aumento de defeitos na rede causado pela maior substituição de íons Eu³⁺ em posições de íons Ba²⁺. De acordo com o já mencionado na introdução, na estrutura hexagonal de BaAl₂O₄, grupo espacial P6₃22, os íons Ba²⁺ estão dispostos em dois sítios distintos de número de coordenação 9, onde a distância média de ligação Ba-O para o primeiro sítio (Ba1), está entre 2,86 Å e 2,87 Å e para o segundo sítio (Ba2) é de 2,69 Å²⁸. Na coordenação 9, o Ba²⁺ tem raio iônico de 161 pm e o Eu³⁺ na mesma coordenação, 126 pm⁸¹. Assim,

por ter raio iônico menor, a substituição do dopante na rede induz à formação de defeitos pois irá influenciar nas distâncias de ligação e portanto, no arranjo da rede cristalina.

Na Figura 8 são apresentados os valores médios de tamanho de cristalito de acordo com a variação das porcentagens de dopagem das amostras obtidas via ambos os métodos.

Figura 18: Gráfico dos valores de tamanho médio de cristalito em função da concentração de Eu^{3+} das amostras de BaAl_2O_4 dopadas ou não, listadas na Tabela 7.



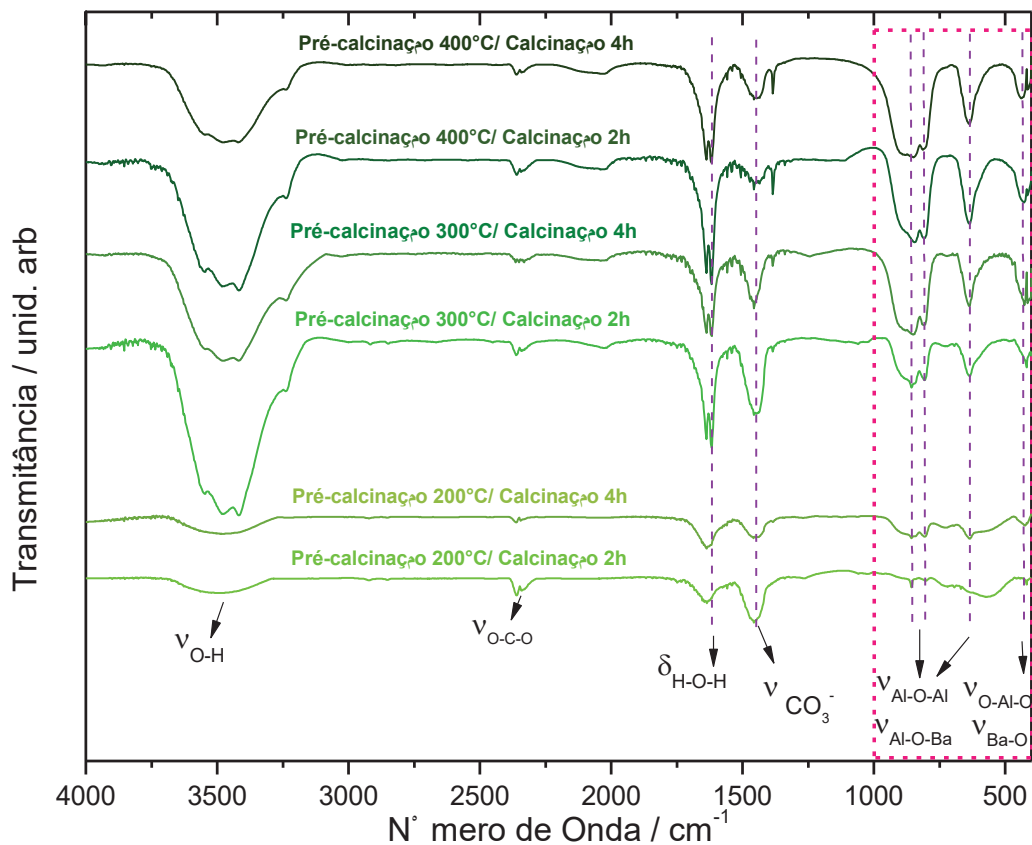
Fonte: Autoria própria.

Entretanto, o mesmo perfil não foi observado para as amostras obtidas pelo método Pechini modificado, onde desconsiderando a matriz não dopada, o tamanho de cristalito tendeu a diminuir de acordo com o aumento da dopagem. Além disso, para ambas as amostras as matrizes não dopadas apresentam tamanhos de cristalito menores que as amostras dopadas com 1% de Eu^{3+} , ou seja, independentemente do método, a inclusão de európio trivalente contribui para o crescimento do cristalito, de forma quase homogênea, com uma discreta preferência para o plano 2 0 0.

5.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho – IV

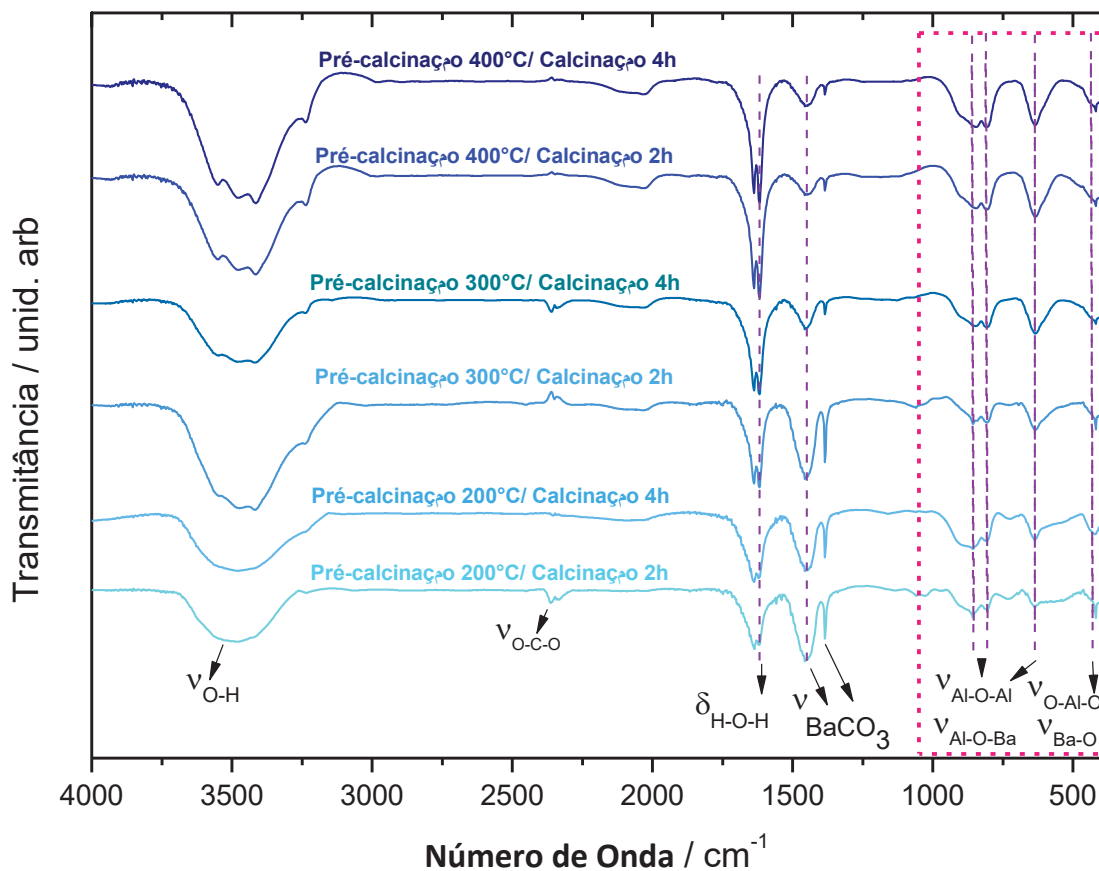
Como complemento à caracterização estrutural dos compostos sintetizados na segunda etapa do trabalho, medidas de espectroscopia na região do Infravermelho foram realizadas para as amostras de BaAl_2O_4 dopadas com 1% de Eu^{3+} obtidas via métodos Pechini modificado, utilizando ácido acético glacial, e via método sol-gel. Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras BaAl_2O_4 : Eu^{3+} (1%) obtidas via método Pechini modificado utilizando ácido acético glacial e com proporção de AC:SB:M equivalente a 3:2:1, variando as temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação .



Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (1%) obtidas via método Sol-gel, variando as temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação.



Fonte: Autoria própria.

Independentemente do método utilizado para a síntese das amostras o perfil espectral é o mesmo, com apenas diferentes intensidades relativas conforme as diferentes temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação, desta forma as análises apresentadas a são referentes a ambos os métodos.

Na região de aproximadamente 3700 a 3100 cm^{-1} , uma banda alargada, com máximo em 3417,8 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento do grupo hidroxila e a absorção máxima em 1620 cm^{-1} atribui-se ao modo vibracional de flexão da água, provavelmente adsorvida na superfície das partículas ⁸². Uma fraca banda é observada na região de 2360 cm^{-1} , a qual é devida ao CO_2 do ambiente adsorvido na superfície das pastilhas ⁸³. Há também um máximo de absorção observado em 1446 e 1383 cm^{-1} , o qual é relativo ao carbonato de bário (BaCO_3) formado na superfície das partículas, confirmando o que foi observado nos difratogramas das amostras ⁸⁴. Além disso, as informações dos espectros no infravermelho permitem a

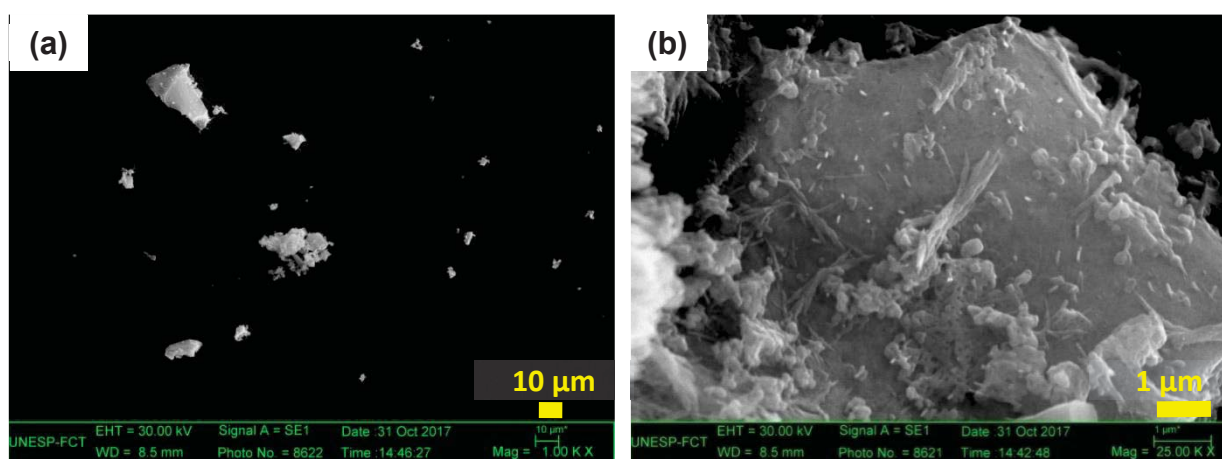
caracterização dos sítios de coordenação dos íons de alumínio, visto que cada um, o AlO_4 tetraédrico e os AlO_6 octaédrico e octaédrico alongado, apresentam regiões de absorção bem específicas^{85,86}. Neste caso, as amostras de BaAl_2O_4 como já exposto anteriormente, apresentam sítios de coordenação tetraédricos em torno dos íons Al^{3+} , os quais podem ser identificados pela presença de uma banda alargada na região de $900\text{-}775\text{ cm}^{-1}$ e outra entre $675\text{ e }575\text{ cm}^{-1}$, além da ausência de uma forte absorção em torno de 740 cm^{-1} a qual caracterizaria sítios quadrados planares formados ao centro de sítios octaédricos⁸⁷.

Outra fonte da literatura afirma que a região entre $1000\text{ e }400\text{ cm}^{-1}$ é composta por bandas de absorção referentes aos modos vibracionais das ligações Al-O, Ba-O e Al-O-Ba⁸⁸.

5.4 Microscopia Eletrônica De Varredura – MEV

Algumas das amostras sintetizadas e consideradas representativas foram analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, cujas imagens com resolução de (a) 1000 e (b) 25000 vezes estão nas Figura 21.

Figura 21: Imagens de MEV da amostra de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ obtida via método Pechini modificado com ácido acético glacial, pré-calcinada a 300°C e calcinada a 1000°C ambos por 2 horas, AC:SB:M equivalente a 3:2:1, magnificações de (a) 1000 vezes e (b) 25.000 vezes.



Fonte: Autoria própria.

Para esta amostra de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$ obtida via método Pechini modificado, Figura 21, observa-se um grande aglomerado de aparência rígida com partículas de diferentes conformações depositadas em sua superfície. Há partículas

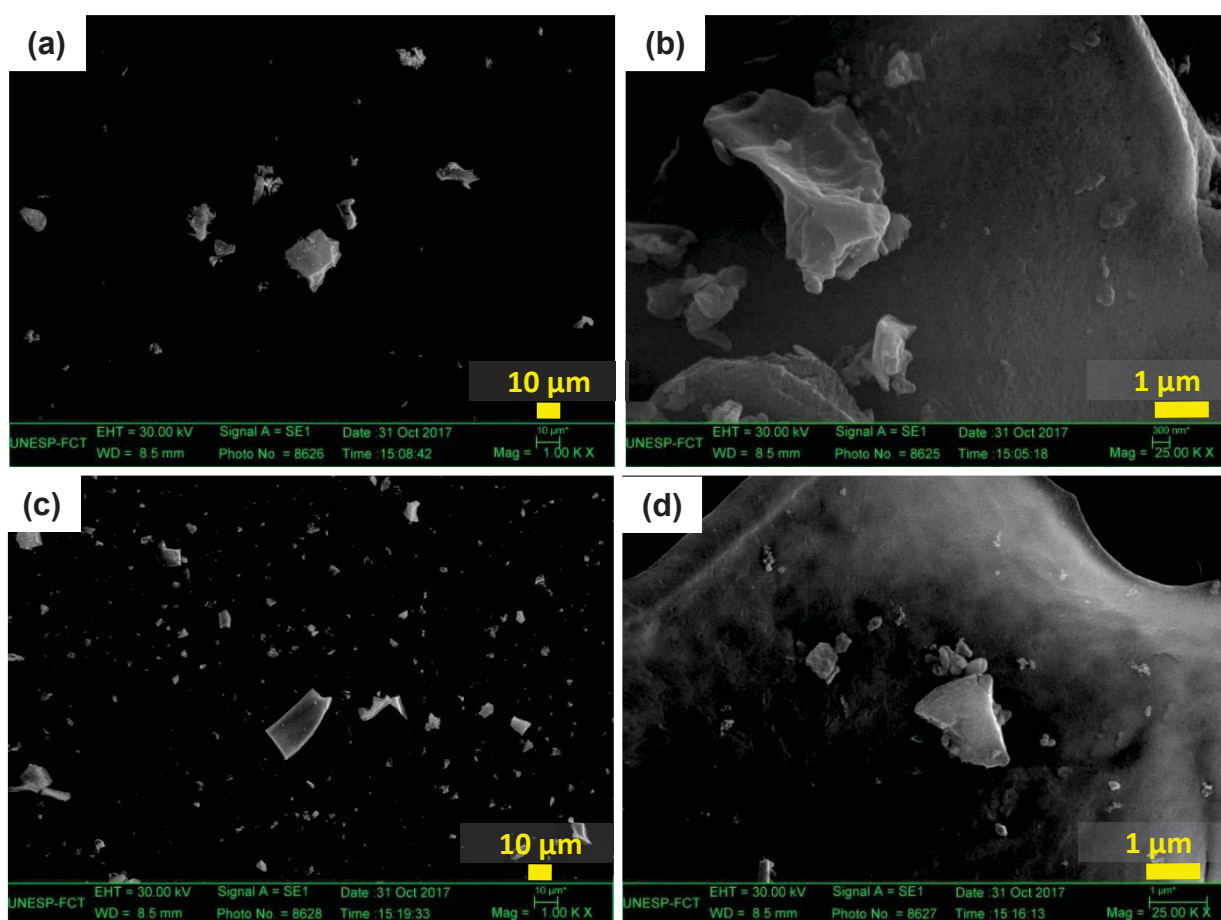
com formato de estreitos bastonetes, outras com formatos semelhantes a cubos de superfície arredondada, ambos os tipos com cerca de 100 a 300 nm de comprimento. Algumas se apresentam na forma de camadas com porosidade, formando placas de aparência esponjosas de limites irregulares com diâmetro entre 2 e 3 μm , outras com aparência fibrosa, sendo umas mais finas com cerca de 500 nm a 1 μm , e outras semelhantes a aglomerados de fibras menores, as quais apresentam maior espessura e tamanho chegando aproximadamente até 2 μm . Estas estruturas podem estar relacionadas à possível formação de óxido de alumínio não cristalino na superfície das partículas, o que explicaria sua não detecção via difração de raios X. Possivelmente isto ocorre devido à formação de boemita como intermediária no sistema, a qual tem conformação fibrilar e que pode ser mantida mesmo após tratamento térmico⁸⁹. Além disso, existe a possibilidade dessas estruturas em fibras juntamente com as em forma de estreitos bastonetes e as de formatos cúbicos irregulares serem distintas conformações de BaCO_3 , o qual é identificado no difratograma desta amostra. Isto por que na literatura há inúmeros relatos sobre a morfologia de BaCO_3 ser altamente influenciada por precursores e condições de síntese. Como por exemplo, Chen e colaboradores⁹⁰ obtiveram BaCO_3 , na forma de aglomerado de bastões, semelhante ao aglomerado de fibras citado, através de um método simples utilizando polietilenoglicol (PEG).

Outro estudo, desenvolvido por Sun e colaboradores,⁹¹ analisou os efeitos do tempo de reação e do teor de ácido cítrico sobre as morfologias de BaCO_3 obtido utilizando (PVP). Os autores relataram que produtos com diferentes morfologias (alteres e pilares desaglomerados) podem ser obtidos controlando a razão proporcional de $\text{AC}:\text{Ba}^{2+}$, o que explicaria então os pequenos bastonetes desaglomerados obtidos no presente trabalho.

Já a placa de característica esponjosa pode ser oriunda da utilização da água como solvente ⁹¹ do método Pechini juntamente com o sorbitol e o ácido acético, o qual potencializou este efeito de formação de poros. Esta explicação se sustenta no fato de que tal comportamento não é observado em amostras obtidas utilizando maior quantidade de sorbitol e ácido nítrico, como será apresentado na sequência. A manifestação de estruturas porosas também foi verificada em outros aluminatos, tais como NiAl_2O_4 ,⁹² sendo que os autores justificaram esta característica pela evolução de uma quantidade maior de gases durante a síntese deste material.

Desta forma, na Figura 22, tem-se as imagens de MEV de duas amostras dopadas com 1 e 5% de Eu^{3+} e preparadas pelo método Pechini, nas condições de tempo e temperatura de calcinação pré-estabelecidas como padrão, porém com o uso de ácido nítrico ao invés de ácido acético glacial durante a formação da resina.

Figura 22: Imagens de MEV de amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico 1mol/L, pré-calcinadas a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$ e calcinadas a $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$, AC:SB:M equivalente a 3:4:1. Sendo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) com magnificação de (a) 1000 vezes e (b) 25.000 vezes e também $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) com magnificação de (c) 1000 vezes e (d) 25.000 vezes.



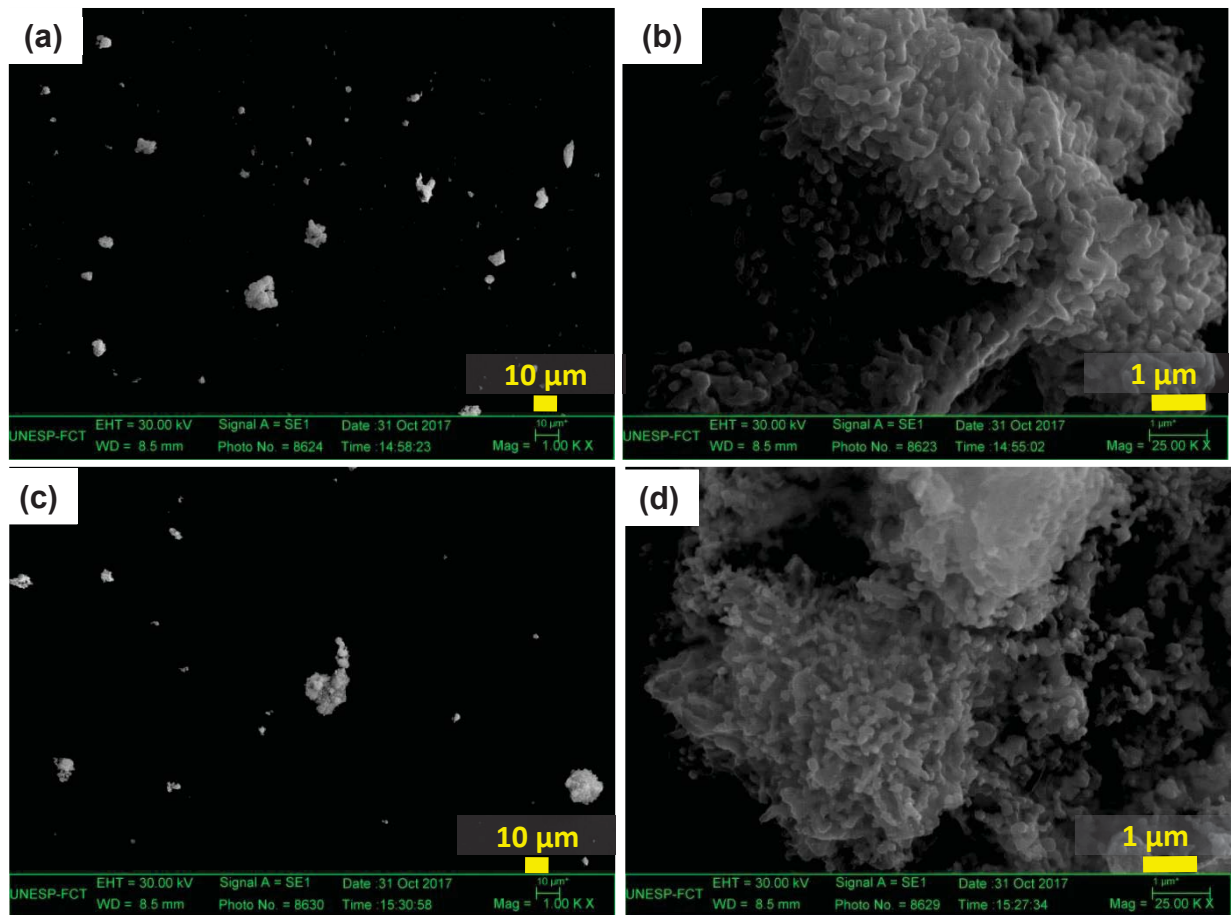
Fonte: Autoria própria.

Nas imagens destas amostras, Figura 22, observa-se a similar formação de aglomerados de partículas rígidas, comum para este tipo de síntese, tais aglomerados são mencionados na literatura como *bulks*. Nestas imagens, fazendo uma análise mais detalhada, verifica-se que este grande aglomerado é na verdade formado por

partículas menores com um alto grau de empacotamento, resultando em uma superfície “sinterizada” de aspecto vítreo ⁶².

Com relação às amostras preparadas pelo método sol-gel mantendo as mesmas condições padrões de tempo e temperatura de tratamento térmico, na Figura 23, estão imagens de MEV de duas delas, com dopagem de 1 e 5%.

Figura 23: Imagens de MEV de amostras dopadas representativas obtidas via método sol-gel, pré-calcinadas a 300°C/2h e calcinadas a 1000°C/2h. Sendo BaAl₂O₄:Eu³⁺(1%) com magnificação de (a) 1000 vezes e (b) 25000 vezes e também BaAl₂O₄:Eu³⁺ (5%) com magnificação de (c) 1000 vezes e (d) 25000 vezes.



Fonte: Autoria própria.

Estas imagens, Figura 23, mostram claramente a diferença de forma e tamanho das partículas obtidas por este método comparadas ao método Pechini. O método sol-gel leva à formação de partículas eferoidais. Entretanto, como se trata de uma síntese de catálise ácida, as partículas apresentam-se também aglomeradas em

que os esferóides coalesceram entre si. As partículas esferoidais da amostra dopada com 1% são visualmente maiores do que as das da amostra dopada com 5%.

5.5 Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa - RD

5.5.1 Estimativa do valor de *bandgap*

O *bandgap* foi estimado para as amostras de BaAl₂O₄ e BaAl₂O₄:Eu³⁺ onde o percentual de dopagem variou entre 1,3,5 e 7%, obtidas por ambos os métodos de síntese, a partir de um gráfico de $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$, conforme a teoria de Kubelka-Munk⁹³, de acordo com a equação (5).

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{4R} \quad (5)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção e espalhamento, R é a reflectância normalizada e n assume o valor de 2 para transição direta e 0,5 para transição indireta.

Para construir o gráfico é necessário que o comprimento de onda (λ) seja convertido em unidades de energia (eV). Isto pode ser feito através do seguinte cálculo:

$$E = h \cdot \nu \quad (6)$$

Onde,

$$\nu = c/\lambda \quad (7)$$

Logo pode-se reescrever,

$$\therefore E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (8)$$

Em que, E é a energia em eV; h é a constante de Planck ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência; λ é o comprimento de onda; e c é a velocidade da luz ($2,9979258 \cdot 10^8$ m/s). A análise dimensional para a conversão de nm para eV, pode ser obtida através da seguinte relação:

$$E = \frac{kg \cdot m^2}{s^2} = 1 J \quad (9)$$

Então tem-se:

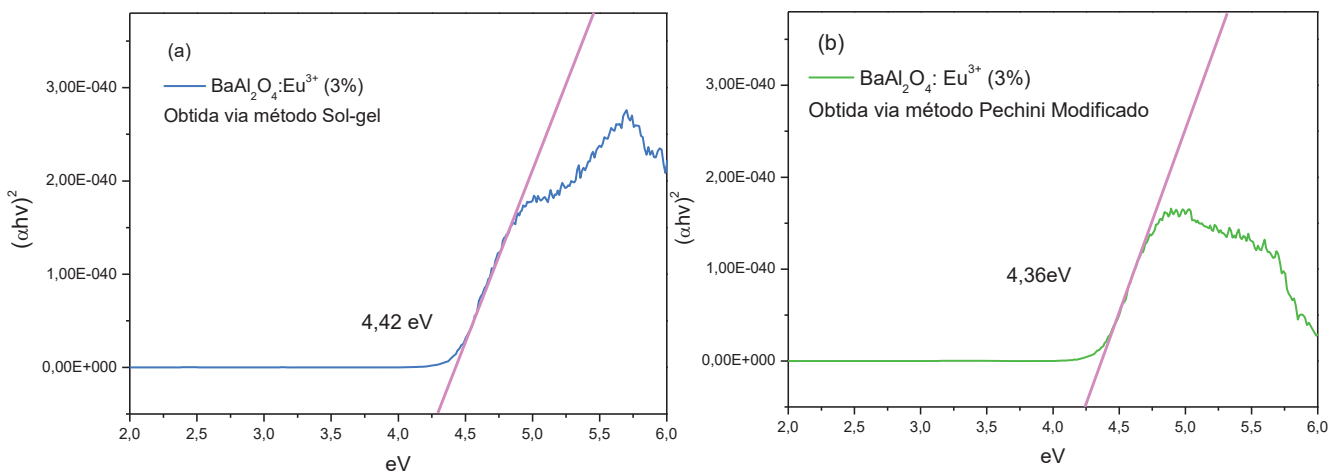
$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot 10^{-9}} \quad (10)$$

$$E = \frac{1239,842879 \text{ eV}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (11)$$

Ao extrapolar a porção linear da curva de um gráfico de $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$, para ordenada zero, pode-se obter o valor do *bandgap* do material.

Realizando o procedimento descrito para as amostras obtidas foi observado que o melhor ajuste foi dado pela curva de transição direta. Na Figura 24 são apresentados dois gráficos que exemplificam a curva de transição direta para o cálculo de *bandgap* das amostras de $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(3\%)$ obtidas por ambos os métodos de síntese.

Figura 24: $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$ das amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(3\%)$ obtida via método (a) Sol-gel e (b) Pechini Modificado



Fonte: Autoria própria.

Seguindo o protocolo relatado anteriormente os valores de *bandgap* das amostras com variação das porcentagens de dopagem foram calculados os quais estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9: Valores de bandgap dos BaAl₂O₄ não dopados e dopados com as diferentes porcentagens de Eu³⁺, obtidos via método Sol-gel e Pechini Modificado.

Método de síntese	Amostra	Bandgap
Método Pechini	BaAl ₂ O ₄	4,33
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1%)	4,34
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (3%)	4,36
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (5%)	4,32
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (7%)	4,30
Método Sol-gel	BaAl ₂ O ₄	4,38
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1%)	4,38
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (3%)	4,42
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (5%)	4,40
	BaAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (7%)	4,28

Fonte: Autoria própria.

Analisando os valores de *bandgap*, Tabela 9, pode-se observar uma variação pouco significativa entre as diferentes amostras. No caso daquelas obtidas pelo método Pechini o valor é praticamente o mesmo, visto que suas variações não são significativas, independente da presença do dopante ou do aumento de sua porcentagem na amostra. Já para as amostras obtidas pelo método sol-gel, deve-se esclarecer que apesar do valor estimado para BaAl₂O₄:Eu³⁺ (5%) estar dentro do perfil observado não é de total confiabilidade, devido a um erro na aquisição do espectro, sendo obtido independente do uso da aproximação de transição direta ou indireta. Assim não é confiável considerar esta amostra na discussão, sendo necessária a repetição da medida futuramente. No entanto, verifica-se que os valores de *bandgap* das amostras não dopada e a dopada com 1% de Eu³⁺ são ligeiramente menor do que as demais.

A eficiência da emissão de um luminóforo depende também da transferência de energia da matriz para o íon ativador, assim para um sistema ideal se faz necessário um alto valor de *bandgap* e uma menor energia vibracional o que é observado nas matrizes de BaAl₂O₄^{94,95}. O *bandgap* desta matriz é dado na literatura como aproximadamente 4,0 eV, região esta que resulta em uma absorção mínima na região do visível diminuindo a perda de emissão. Os valores de *bandgap* calculados para as amostras em estudo são ainda superiores a 4,2 eV, o que vai de encontro à recomendação de que luminóforos devem apresentar *bandgaps* maiores que 3,2 eV⁹⁶.

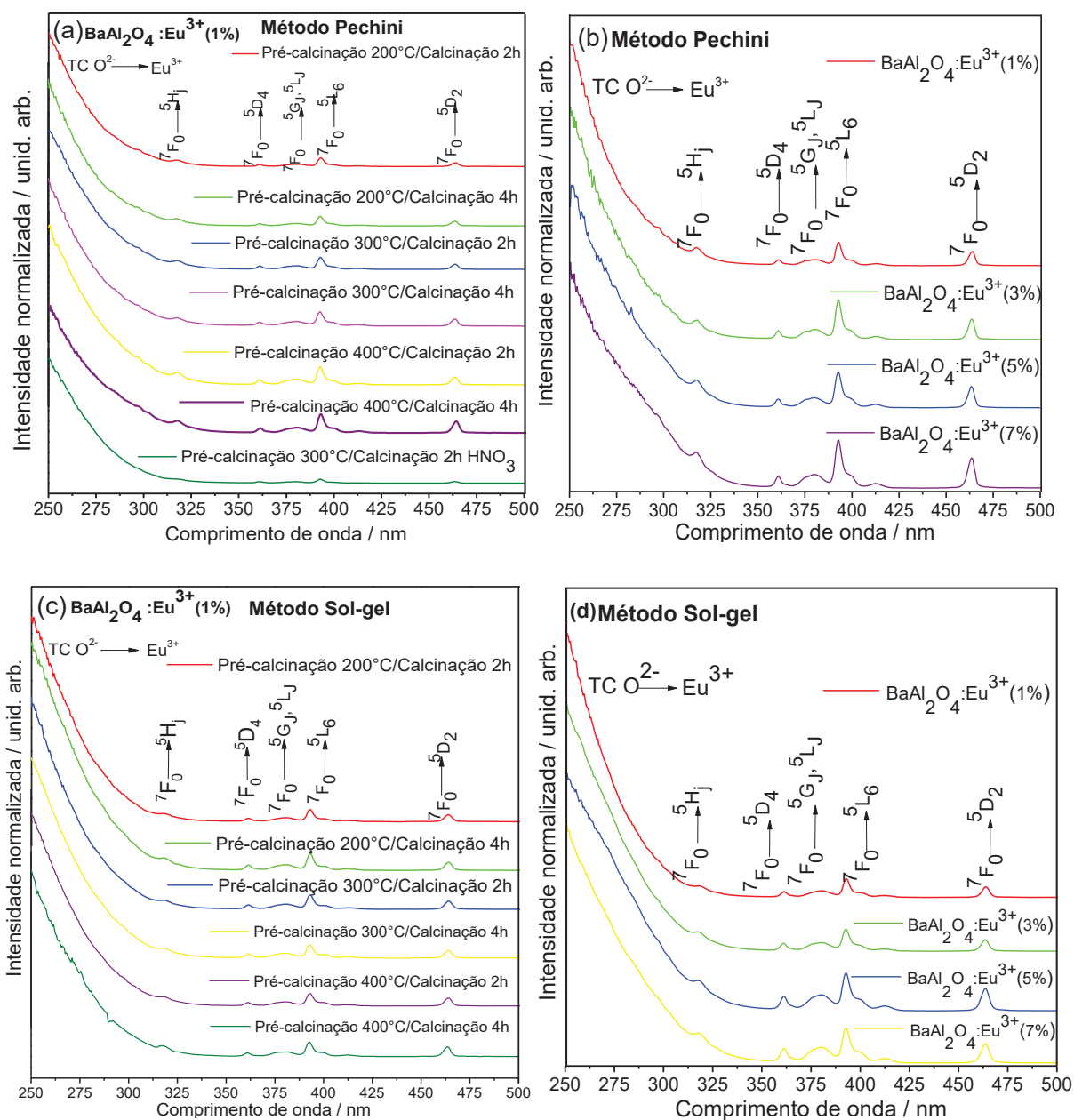
5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência – FL

A caracterização espectroscópica foi utilizada inicialmente para avaliar a influência dos diferentes métodos de síntese aplicados, ou seja, sol-gel e Pechini modificado, além das diferentes condições de preparação tais como temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação sobre o perfil espectral das amostras. Assim a seguir serão apresentados os resultados relativos ao primeiro conjunto de amostras de BaAl_2O_4 dopado com 1% de Eu^{3+} produzidas com o intuito de estudar a melhor condição para as sínteses seguintes, e cujas caracterizações via análise térmica, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão já foram discutidas anteriormente. Conjuntamente, são apresentados os resultados de espectroscopia de luminescência das amostras variando a porcentagem de dopagem de Eu^{3+} em 0, 1, 3, 5 e 7%, preparadas pelos dois métodos e cujas condições foram pré-estabelecidas baseadas nos estudo das amostras inicialmente obtidas com dopagem a 1%.

5.5.1 Espectros de excitação e de emissão

Na Figura 25 são apresentados os espectros de excitação das amostras sintetizadas, os quais foram obtidos à temperatura ambiente, monitorando a transição hipersensível do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).

Figura 25: Espectros de excitação com emissão fixada em 616,7 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado (a) variando-se a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 %, com ácido acético glacial e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 sendo a última amostra (representada em verde bandeira) o teste realizado com a substituição do CH_3COOH pelo HNO_3 (b) variando a porcentagem de Eu^{3+} na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h; com ácido nítrico 1 mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 e também daqueles obtidos via método sol-gel (c) variando a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1% e (d) variando a porcentagem de Eu^{3+} na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h. Fenda de excitação de 2 nm e de emissão de 3 nm. Filtro de 550 nm.

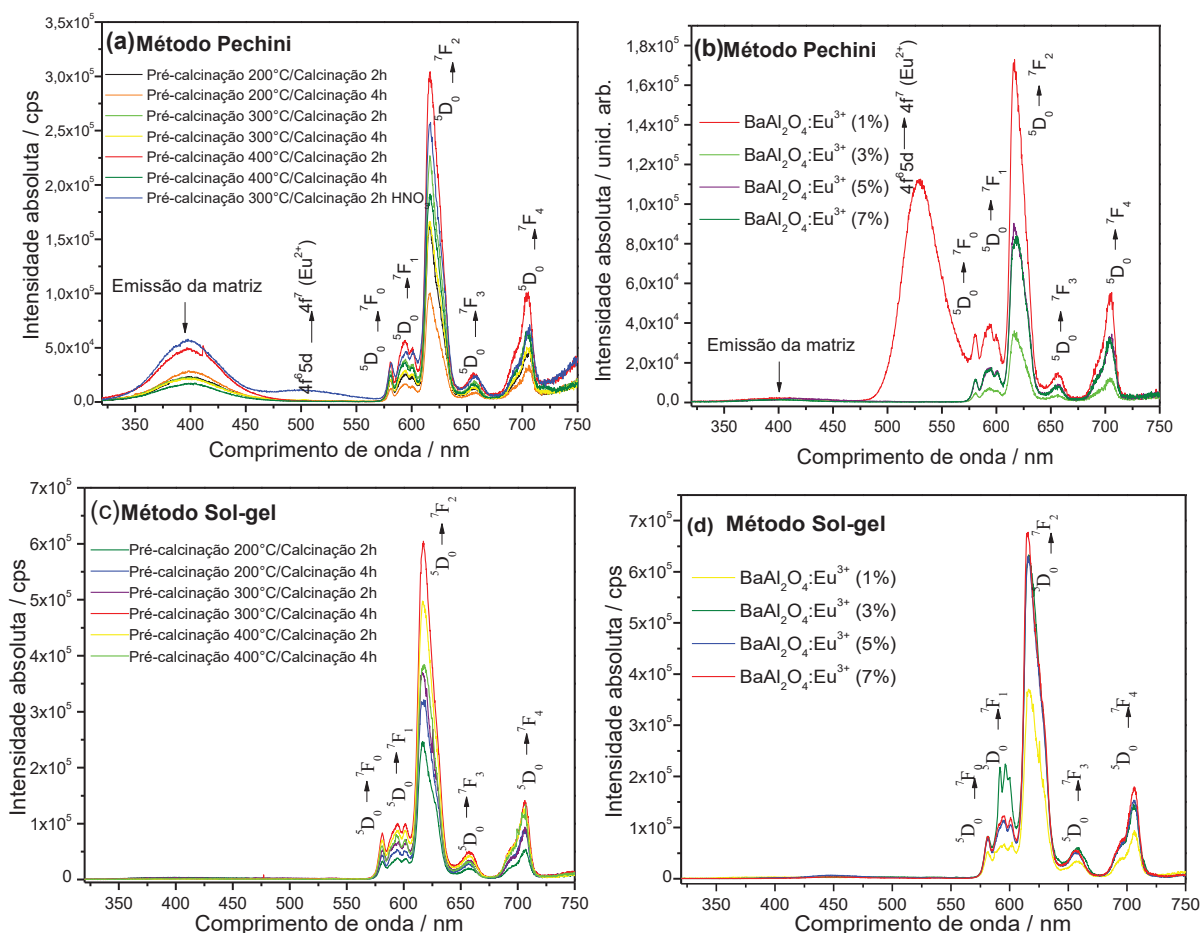


Fonte: Autoria própria.

A intensa banda larga observada na região de maior energia dos espectros de excitação da Figura 25 cujo máximo está além do intervalo de medida é atribuída à transferência de carga intramolecular que ocorre a partir dos íons óxi (O^{2-}) pertencentes à rede da matriz hospedeira aos íons Eu^{3+} (Transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$). A existência desta banda indica que a matriz sensibiliza o íon dopante, aumentando sua absorção e conseqüentemente, a emissão. As linhas de excitação de intensidade relativa menor, observadas a partir de 300 nm são atribuídas às transições internas do íon Eu^{3+} a partir do nível fundamental de energia, 7F_0 , para os seus níveis excitados. Tais transições são de natureza $f-f$, as quais são proibidas por regra de Laporte, o que justifica suas baixas intensidades em relação à transferência de carga, a qual ocorre entre orbitais de natureza p do íon óxi e orbitais f do íon terra rara, sendo então permitida pela mesma regra. Além disso, os espectros de excitação mostram que os luminóforos sintetizados podem ser eficientemente excitados por radiação ultravioleta (UV) com comprimento de onda menor que 290 nm, indicando o potencial de aplicação em sistemas que utilizam fontes de excitação nesta faixa espectral.

Na Figura 26 estão os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente monitorando a excitação dos luminóforos na banda de transferência de carga (250 nm). Nestes espectros são observadas as linhas de emissão referentes ao íon Eu^{3+} na região do vermelho, as quais ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 decaindo para níveis de menor energia 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). Além da emissão do dopante, uma banda larga de baixa intensidade centrada em 390 também é observada na maioria dos espectros, principalmente para as amostras preparadas pelo método Pechini modificado. Esta banda é atribuída à emissão da matriz, e será mais bem discutida na sequência, com a análise dos espectros de emissão das amostras não dopadas, Figura 27.

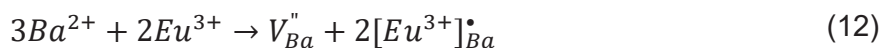
Figura 26: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado (a) (a) variando-se a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 %, com ácido acético glacial e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 sendo a última amostra (representada em verde bandeira) o teste realizado com a substituição do CH₃COOH pelo HNO₃, (b) variando a porcentagem de Eu³⁺ com ácido nítrico 1mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 e também daqueles obtidos via método sol-gel (c) variando a temperatura de pré-calcinação e tempo de calcinação com dopagem fixa em 1 % e (d) variando a porcentagem de Eu³⁺ na condição de pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h. Filtro de banda de excitação de 3 nm e de emissão de 2 nm. Filtro de 300 nm.



Fonte: Autoria própria.

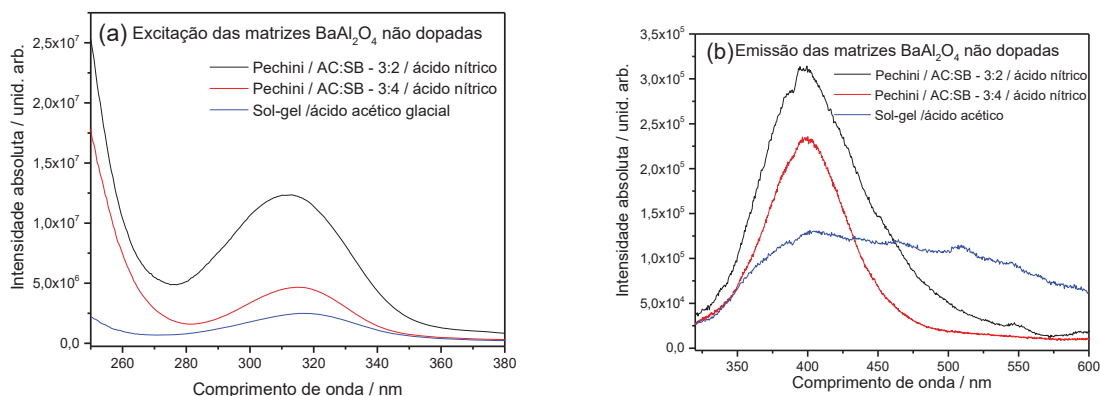
A amostra dopada com 1% de Eu³⁺ obtida pelo método Pechini modificado, Figura 26(b), apresenta ainda uma banda de emissão larga e intensa com máximo em 520 nm atribuída à transição 4f⁶-5d → 4f⁷ de Eu²⁺ 97, sendo desta forma permitida pela regra de Laporte por ocorrer entre orbitais d-f, o que justifica seu perfil largo e a alta intensidade. A estabilização do európio no estado de oxidação divalente não era esperada neste caso visto que não foi utilizada atmosfera redutora durante a calcinação. Entretanto, a natureza do íon formador de rede e a dopagem substitucional podem favorecer a redução do íon Eu³⁺. Isto ocorre porque o cátion de bário tem carga 2+, o que facilitaria a estabilização do íon Eu²⁺ na rede hospedeira.

Além disso, devido à dopagem substitucional, 2 íons Eu^{3+} substituem 3 íons Ba^{2+} , deixando uma vacância de bário na rede (Equação 12), a qual tem carga negativa podendo então doar dois elétrons para os sítios de Eu^{3+} , como representado nas Equações 12 e 13. Dessa forma, as vacâncias de bário agem como doadores de elétrons e os sítios de európio como receptores de elétrons, transferindo as cargas para os sítios com Európio e conseqüentemente reduzindo o íon Eu^{3+} para Eu^{2+} .⁹⁸. Vale ressaltar que este processo foi observado apenas para uma única amostra, indicando que este fenômeno ocorre randomicamente na rede. Além disso, pouca quantidade de Eu^{2+} se formou na rede, uma vez que a emissão do íon Eu^{3+} foi pouco influenciada, comparada as demais amostras.



Como mencionado acima, para a atribuição da banda observada na região de 390 nm e de baixa intensidade e também para confirmar a natureza da banda *f-d* atribuída à presença de Eu^{2+} , foram obtidos espectros de excitação e de emissão de amostras não dopadas e preparadas pelos diferentes métodos de síntese variando-se algumas condições, Figura 27.

Figura 27: Espectros de (a) excitação com emissão fixada em 400 nm e (b) emissão com excitação fixada em 310 nm para a matriz BaAl_2O_4 não dopada obtida pelo métodos sol-gel e Pechini. Filtros de banda de excitação e emissão de 8 nm. Nitidamente nota-se uma banda mais bem definida e intensa para as amostras sintetizadas pelo método Pechini e o caráter mais difuso da banda de emissão para a amostra sintetizada pelo método sol-gel.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros exibidos na Figura 27 é possível comprovar que a matriz não dopada apresenta emissão de baixa intensidade na região do azul. Esta emissão intrínseca da matriz está relacionada à formação de armadilhas ou defeitos estruturais na rede cristalina do BaAl_2O_4 que surgem, entre outras causas, pela não estequiometria, distorções na estrutura cristalina causadas por impurezas e decomposição de matéria orgânica provinda do meio reacional. Neste contexto é válido ressaltar que a emissão referente à matriz é observada com maior intensidade nas amostras puras e dopadas obtidas via método Pechini modificado. Esta observação nos leva a concluir que o método Pechini intensifica a concentração de defeitos na rede, o que pode estar relacionado à grande quantidade de matéria orgânica derivada dos seus precursores, ácido cítrico e sorbitol, muito maior do que na síntese sol-gel, onde a fonte de matéria orgânica é basicamente o isopropóxido de alumínio.

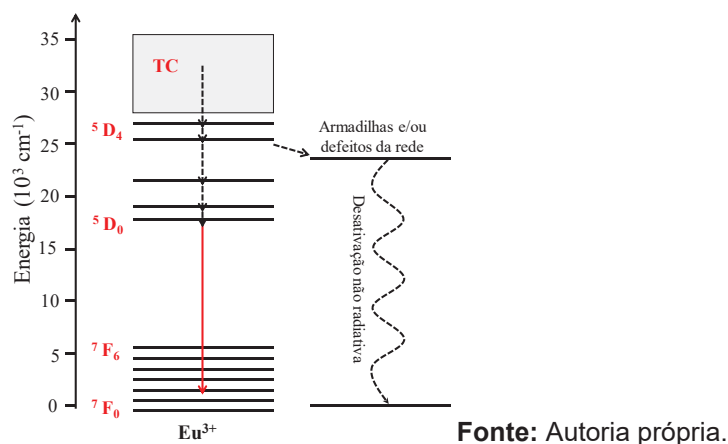
Quanto ao aprimoramento dos parâmetros de síntese, no método Pechini a amostra pré-calcinada a 400 °C por 2 horas apresenta maior intensidade relativa de emissão, seguida da amostra pré-calcinada a 300 °C por 2 horas utilizando HNO_3 ao invés de ácido acético, e da amostra pré-calcinada a 300 °C por 2 horas. Já na síntese sol-gel, a amostra com maior intensidade relativa de emissão foi a pré-calcinada a 300 °C por 4 horas, seguida da pré-calcinada a 400 °C por 2 horas e da pré-calcinada a 300 °C por 2 horas. Observações que nos fazem concluir que para o método Pechini as maiores temperaturas de pré-calcinação (400 e 300 °C) e menores tempos de calcinação (2h) favorecem a intensidade relativa de emissão; já para o método sol-gel o aumento no tempo de calcinação (4h) foi o fator mais significativo para a intensificação da emissão. No entanto, as condições utilizadas para produção das amostras com variação de dopagem, em ambos os métodos como já colocado ao longo do texto, foi fixada como sendo pré-calcinação a 300 °C/2h e calcinação a 1000°C/2h, (ressaltando que para o método Pechini também houve mudança de proporção AC:SB:M de 3:2:1 para 3:4:1 e troca do ácido acético glacial pelo nítrico 1mol/L) que não corresponde à condição em que a intensidade relativa de emissão foi a maior, em nenhum dos métodos de síntese. Deve-se esclarecer que, um estudo prévio espectroscópico foi realizado no espectrofluorímetro LS55 da Perkin Elmer, disponível em nosso Laboratório de Pesquisa, para a comparação das intensidades relativas e assim estabelecimento das melhores condições dentre as amostras

testadas dopadas com 1% de Eu^{3+} para a continuidade do trabalho. Este monitoramento, neste estágio do trabalho, foi concomitante com as demais técnicas de caracterização, para a definição das condições utilizadas na produção das amostras com variação de dopagem. No entanto, as medidas de luminescência apresentadas aqui foram realizadas posteriormente, para um estudo espectroscópico mais aprofundado, como consta na parte experimental deste texto, utilizando um equipamento de maior resolução, no caso um espectrofluorímetro *Fluorolog* HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, disponível no laboratório multiusuário de espectroscopia do IQ-Unesp, Araraquara. Ao proceder a análise comparativa dos dados obtidos, verificou-se que a intensidade relativa das diferentes amostras não reproduziu os dados inicialmente coletados a partir do espectrofluorímetro Perkin Elmer, o que indica que a escolha das condições de preparação das amostras com variação de dopagem não foi exatamente a que corresponde a maior intensidade relativa de emissão utilizando o equipamento de maior resolução. No entanto, é importante salientar que a condição escolhida para a preparação da série de amostras dopadas ainda corresponde à intensidade relativa de emissão próxima do que seria a condição ótima, não invalidando os resultados obtidos na última etapa do trabalho. Este conjunto de dados, portanto, será importante para o planejamento futuro da síntese de luminóforos desta matriz via ambos métodos numa possível continuidade do trabalho, por exemplo, variando o dopante na rede. Cada método tem sua especificidade e pode-se conseguir resultados mais satisfatórios controlando adequadamente cada condição. Já que neste presente estudo um dos intuitos é a comparação entre os métodos, manter uma condição única de tratamento térmico foi uma opção adequada para facilitar a comparação entre os dados coletados sem mais um fator que pudesse interferir nas propriedades ópticas e estruturais.

Desta forma, em termos da comparação entre as diferentes metodologias, as amostras sintetizadas via método sol-gel apresentam intensidade relativa de emissão maior que as respectivas sintetizadas pelo método Pechini modificado. Isto provavelmente ocorre porque nos luminóforos preparados via método Pechini há uma maior concentração de defeitos na rede, que podem facilmente desativar a emissão do íon Eu^{3+} a partir de uma transferência de energia dos níveis excitados do Eu^{3+} para o nível gerado pelos defeitos na rede, como representado na Figura 28. Além disso, como a concentração dos defeitos aumenta, a distância entre defeitos e a os dopantes

na rede diminui, favorecendo a probabilidade de transferência de energia entre as duas espécies.

Figura 28: Desativação não radiativa causada pelos níveis gerados por defeitos e/ou armadilhas na rede cristalina da matriz. O processo de desativação não-radiativa causada pelos defeitos da matriz é representado pela seta curva pontilhada. Este processo compete com a desativação radiativa do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} , representada por uma seta preenchida vermelha.



Quanto à variação da concentração do dopante na rede, nas amostras sintetizadas pela via sol-gel, com o aumento da concentração, a intensidade relativa de emissão aumenta, sendo a amostra dopada com 7% a mais intensa. Já para os sistemas obtidos via método Pechini, a amostra dopada com 1% é a mais intensa; quando a dopagem aumenta para 3%, a intensidade de emissão diminui, aumentando para a dopada com 5% e então volta a diminuir para a dopada com 7%. Esta tendência observada pode ser explicada com base na transferência de energia entre os dopantes e a influência dos defeitos neste processo. A diminuição da emissão da amostra dopada com 7% em relação à dopada com 5% pode ser relacionada à supressão da luminescência causada por efeito de concentração. Quando a concentração dos dopantes aumenta na rede, a distância entre os mesmos diminui, favorecendo a transferência de energia entre íons Eu^{3+} vizinhos, $\text{Eu}^{3+}(1) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(2)$. Quando este processo encontra defeitos na rede, a energia transferida é perdida de forma não radiativa, desativando a emissão dos dopantes. Da amostra dopada com 5% para a dopada com 3%, a intensidade diminui como esperado. Entretanto, da amostra dopada com 3% para a dopada com 1% a intensidade aumenta, o que pode mais uma vez estar relacionado a processos de desativação causados pelos defeitos.

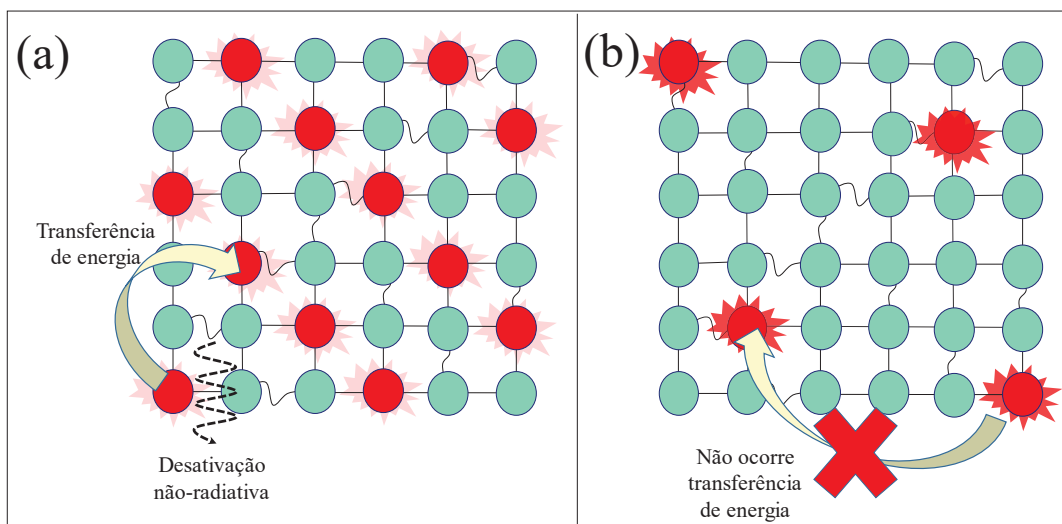
Dois efeitos competem para suprimir ou favorecer a emissão do dopante nas amostras obtidas pelo método Pechini. O primeiro deles é o aumento da emissão causada pelo aumento do número de ativadores na rede e o segundo é o “*quenching*”

ou supressão, causado pelo aumento da concentração relacionado aos defeitos estruturais. Esta desativação só ocorre quando há transferência de energia entre os dopantes. Todavia, quando a concentração do dopante na rede diminui, a distância entre os mesmos aumenta, dificultando a transferência de energia entre íons Eu^{3+} vizinhos. Se não ocorre transferência de energia, não ocorre desativação e conseqüentemente a intensidade de emissão irá aumentar.

Desta forma, existe um limiar de concentração para que a transferência de energia não mais ocorra, favorecendo a emissão do dopante. Em concentrações mais baixas que este limiar, seria de se esperar que a intensidade de emissão voltasse a diminuir, porque a quantidade de ativador diminui. No sistema estudado, este limiar de dopagem entre os dois efeitos foi a concentração de 1%, justificando porque esta amostra apresenta um aumento da emissão anômalo em relação às demais.

Um esquema representando os processos de desativação e favorecimento da emissão é mostrado na Figura 29, na qual é possível observar que quando a concentração de Eu^{3+} aumenta de 3 para a 5%, a emissão aumenta, com o maior número de ativadores, sobressaindo-se em relação à desativação causada pelos defeitos. Já de 5 para 7%, a intensidade diminui, mostrando que a desativação frente à emissão do dopante é majoritária. Vale ressaltar que no método sol-gel esta tendência não é observada porque a concentração de defeitos é muito menor do que nos luminóforos obtidos pelo método Pechini. Assim, a supressão causada pelos defeitos só deve ocorrer em porcentagens de dopagem muito altas, quando a distância entre os ativadores na rede é muito baixa. Outro fator que não pode ser esquecido é que a única amostra que apresenta emissão de Eu^{2+} é exatamente esta dopada com 1%, obtida pelo método Pechini, com maior intensidade relativa de emissão. A estabilização de európio divalente foi justificada pelo sítio de Ba^{2+} ser adequado e também pela atmosfera redutora promovida na síntese. Desta forma, nem todas as espécies de európio presentes nesta amostra estão no estado de oxidação +3, o que também ameniza o efeito de supressão por concentração. No entanto, esta estabilização do estado divalente ainda será melhor discutida a frente.

Figura 29: Representação da desativação da luminescência do íon Eu^{3+} causada pelos defeitos estruturais na rede da matriz. Em (a), devido à alta concentração de dopagem, a distância entre os ativadores é pequena, favorecendo a transferência de energia. Entretanto, quando o processo encontra defeitos na rede, processos não radiativos ocorrem, suprimindo a emissão do ativador. Já em (b), a distância entre os dopantes é relativamente grande, pois sua concentração na rede é baixa e o processo de transferência de energia entre íon Eu^{3+} vizinhos não é favorecida. Assim, um leve aumento em relação a concentrações um pouco maiores é esperado.

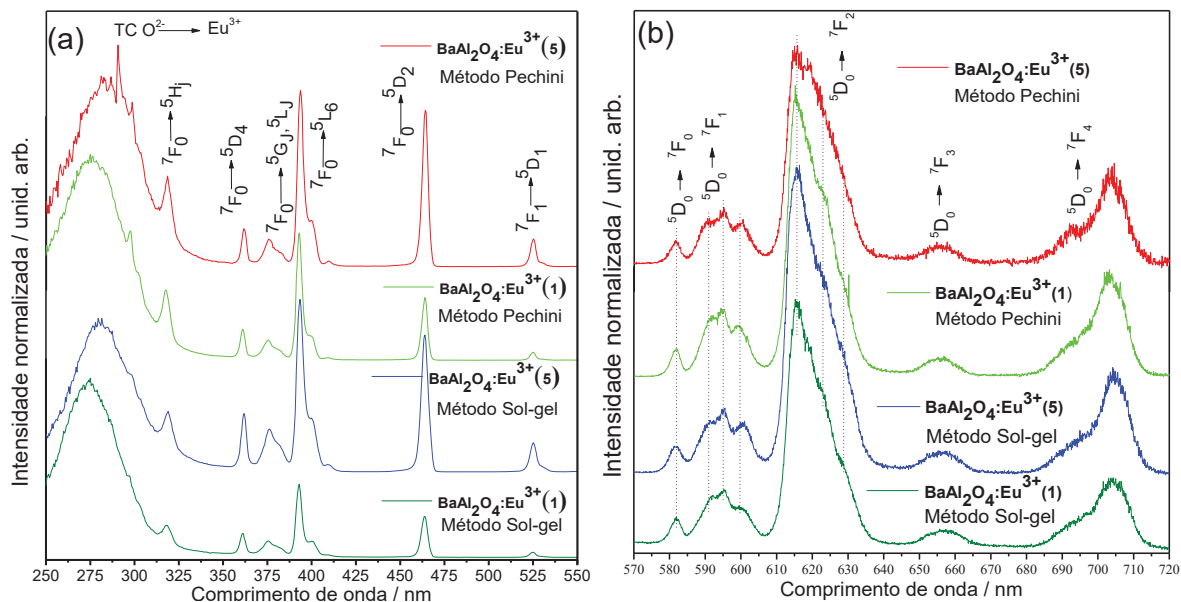


Fonte: Autoria própria.

O íon Eu^{3+} , além de emissor eficiente na região do vermelho, também pode agir como sonda estrutural, pois algumas transições são influenciadas pelo ambiente químico que o íon está inserido. Nos espectros de emissão, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (0-2) domina o perfil de emissão, indicando que o dopante está inserido em sítios de baixa simetria.⁹⁹ Já a presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (0-0) nos espectros de emissão indica que os ativadores estão inseridos em pelo menos um sítio sem centro de inversão, uma vez que esta transição é proibida por regra de seleção, mas é relaxada quando o Eu^{3+} é classificado em um dos grupos pontuais C_{nv} , C_n ou C_s , todos sem centro de inversão.

Dessa forma, a fim de complementar os resultados obtidos a temperatura ambiente, foram obtidos espectros de emissão na temperatura do N_2 líquido (aproximadamente 77 K), Figura 30. As medidas à baixa temperatura desfavorecem o acoplamento vibrônico das transições, melhorando a resolução e a separação das componentes das transições do Eu^{3+} .

Figura 30: Espectros de (a) excitação fixando emissão em 616 nm e (b) emissão fixando a excitação em 393 nm dos luminóforos dopados com 1 e 5 % sintetizados pela rota sol-gel e método Pechini medidos a 77 K. Filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm, filtro na excitação de 550 nm e na emissão de 300 nm. Passo de 0,1 nm e tempo de integração de 1,6 s.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de excitação medidos a baixa temperatura são bastante semelhantes aos medidos na temperatura ambiente, podendo-se notar as linhas de excitação direta do íon ativador e também a banda de transferência de carga. Entretanto, a banda de transferência de carga apresenta intensidade relativa bem menor nos espectros medidos na temperatura do N₂ líquido, isto porque a transferência de energia da matriz para o íon ativador é diretamente influenciada pela temperatura. Em baixas temperaturas, a entropia do sistema diminui, diminuindo a taxa de transferência de energia da matriz para o íon Eu³⁺. Desta forma, devido a esta menor absorção em 250 nm, os espectros de emissão foram coletados fixando-se a excitação na transição $7F_0 \rightarrow 5L_6$ do íon Eu³⁺ (393 nm), diferentemente dos espectros registrados a temperatura ambiente. Deve-se esclarecer que testou-se também medir os espectros de emissão fixando-se no máximo da banda de transferência de carga, em aproximadamente 270 nm, mas dada a não observação de sinal sob esta excitação, foi necessário portanto usar a posição em 393 nm para a aquisição dos espectros de emissão a baixa temperatura.

Nos espectros de emissão medidos na temperatura de 77 K, onde a região monitorada foi restrita às transições relativas ao Eu³⁺, é possível observar pelo menos

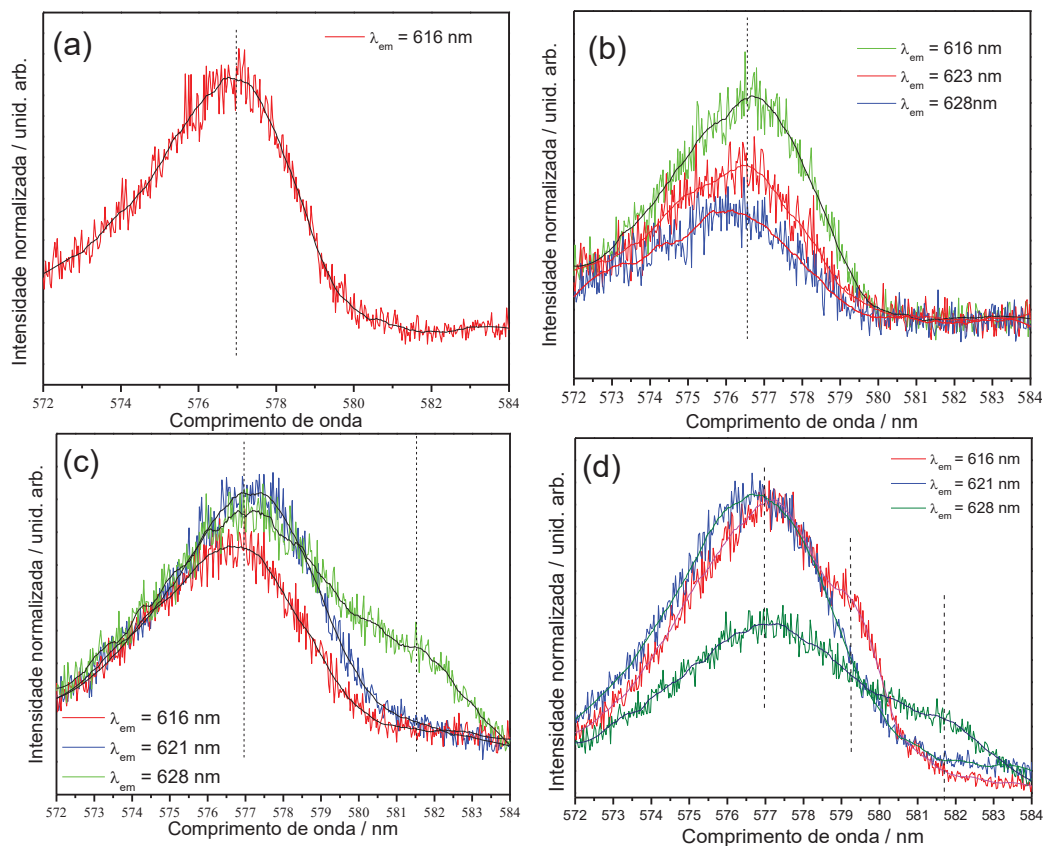
uma componente para a transição 0-0, pelo menos três componentes para a transição 0-1 e três componentes para a 0-2. As três componentes da transição 0-2 estão bastante alargadas e pouco definidas, característica esta esperada, de acordo com relatos na literatura da matriz BaAl_2O_4 dopada com európio(III). Apenas uma componente para a transição 0-0 é esperada quando os sítios de ocupação do dopante apresentam a mesma simetria. Assim, a presença de mais de uma componente para a transição 0-0 indicaria que o íon Eu^{3+} está ocupando sítios sem centro de inversão com diferentes simetrias. Com o objetivo de melhorar a resolução da transição 0-0 do íon Eu^{3+} e avaliar a presença ou não de diferentes sítios de ocupação, espectros de excitação seletiva na região da transição 0-0 foram medidos, fixando-se a emissão nas diferentes componentes da transição 0-2.¹⁰⁰ Os resultados são mostrados na Figura 31.

Em ambos espectros de excitação na região da 0-0 das duas amostras dopadas a 1% e 5% de Eu^{3+} sintetizadas pelo método Pechini, Figuras 31 (a) e (b), verifica-se apenas uma componente alargada relativa a esta transição. Deve-se esclarecer que a não variação de comprimento de onda de emissão para aquisição de mais de um espectro no caso da amostra dopada com 1%, Figura 31 (a), justifica-se pelo fato de que a primeira amostra a ser submetida a análise foi a dopada com 5%, Figura 31 (b). Nestas primeiras medidas variou-se o comprimento de onda de emissão e como não foram observadas modificações expressivas optou-se no caso da amostra dopada com 1% de Eu^{3+} fixar apenas a posição em 616 nm, equivalente ao máximo de emissão da transição 0-2. A verificação de apenas uma componente para a transição 0-0 é um indicativo de que o íon Eu^{3+} está inserido em sítios de mesma natureza na rede hospedeira, ocorrendo ocupação preferencial naqueles de Ba^{2+} . Entretanto, como a largura da componente da 0-0 é relativamente grande, por volta de 140 cm^{-1} , deve-se considerar também a hipótese de que outras componentes estejam sobrepostas, não sendo possível separá-las nas condições das medidas. Segundo artigo de revisão de Binnemans, K., 2015,²³ a largura a meia altura da transição 0-0 para uma série de compostos inorgânicos de európio(III) estimada a partir de espectros a 4 K assume valores abaixo de 1 cm^{-1} , e a 77 K em torno de 1 cm^{-1} . Já em sistemas vítreos, como os de vidros fosfatos, silicatos e germanatos, devido à variabilidade sutil dos sítios C_s , esta largura pode chegar até 149 cm^{-1} , pois

as pequenas diferenças no ambiente em que o európio(III) se encontra resulta em sutis diferenças nos ângulos e distâncias de ligação metal-ligante ²³.

Ao contrário do que foi observado para as amostras preparadas pelo método Pechini, aquelas onde se usou o método sol-gel, Figuras 31 (c) e (d), exibem espectros de excitação onde pelo menos duas ou três componentes são identificadas, indicando que o dopante está inserido em sítios não-equivalentes na rede hospedeira. Em qualquer das situações, seria de se esperar no mínimo duas componentes para esta transição, uma vez que a dopagem é substitucional e o íon formador de rede ocupa dois sítios com simetrias diferentes. Na amostra dopada com 5%, ainda relativa ao método sol-gel, Figura 31 (d), a terceira componente pode estar relacionada com a formação de um terceiro sítio com simetria distinta daqueles ocupados pelo Ba²⁺ ou então devido a associação de íons óxi não pertencentes a matriz devido a presença de volumes livres na estrutura cristalina do BaAl₂O₄.¹⁰¹

Figura 31: Espectros de excitação seletiva fixando a emissão em algumas componentes da transição 0-2. Filtro de banda de excitação de 1 nm, incremento de 0,03 nm e tempo de integração de 1,6 s. (a) Luminóforo dopado com 1% de Eu³⁺ obtido pelo método Pechini, (b) luminóforo dopado com 5% de Eu³⁺ obtido pelo método Pechini, (c) luminóforo dopado com 1 % de Eu³⁺ obtido pelo método sol-gel, (d) luminóforo dopado com 5 % de Eu³⁺ obtido pelo método sol-gel.

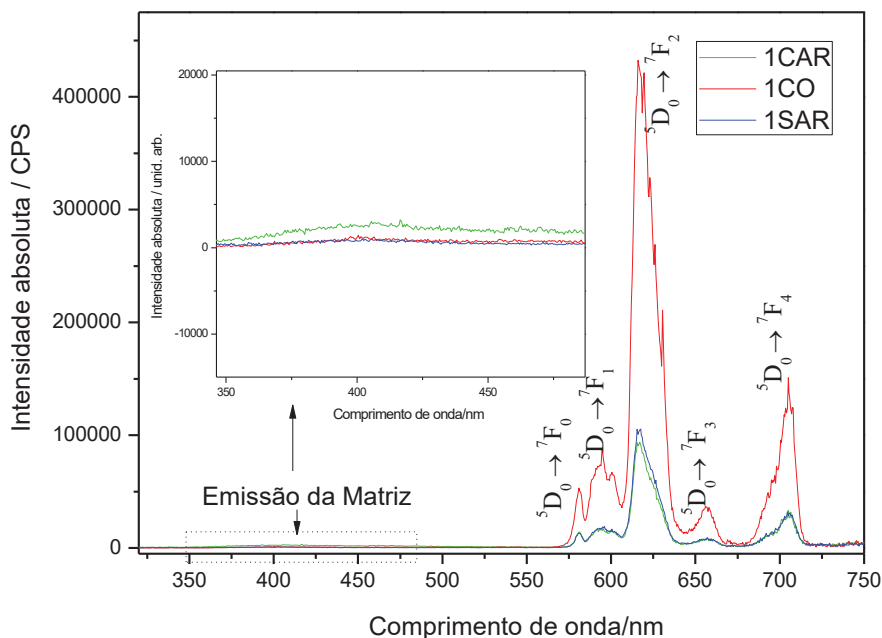


Fonte: Autoria própria.

Em função da detecção anômala da emissão do íon Eu^{2+} na amostra de BaAl_2O_4 dopada com 1% de Eu^{3+} , obtida pelo método Pechini modificado, resultado este apresentado anteriormente, uma investigação mais detalhada deste sistema foi realizada a partir da tentativa de reprodução desta amostra. Como na síntese desta amostra que apresentou a “co-dopagem” com Eu^{2+} havia uma dúvida quanto ao funcionamento adequado da bomba de injeção de ar durante o período de calcinação, planejou-se novas preparações variando-se a atmosfera para tentar reproduzir a condição exata. Caso tivesse havido um mau funcionamento da bomba, cessando a injeção de ar no interior do forno, os produtos de decomposição gerados a partir do aquecimento do precursor polimérico poderiam ter ficado em contato mais tempo com o pó, facilitando assim a redução do Eu^{3+} .

Sendo assim, amostras de BaAl_2O_4 dopadas com 1% de Eu^{3+} foram novamente sintetizadas variando as atmosferas de calcinação de três formas: em ar estático, denominada 1SAR, onde a atmosfera era composta apenas pelos gases liberados na decomposição térmica dos compostos; em ar circulante, indicada pela sigla 1CAR, onde houve a constante injeção de ar durante o processo de calcinação até o resfriamento, como realizado nas sínteses anteriores; e por fim, em atmosfera de CO , a qual foi fornecida através da queima de carvão ativo juntamente com o material calcinado, como descrito na etapa 4 do procedimento experimental. Na Figura 33 tem-se os espectros de emissão a temperatura ambiente destas três nova amostras, sob excitação na banda de transferência de carga em 250 nm.

Figura 32: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado com dopagem fixa em 1 % variando as atmosferas de calcinação.



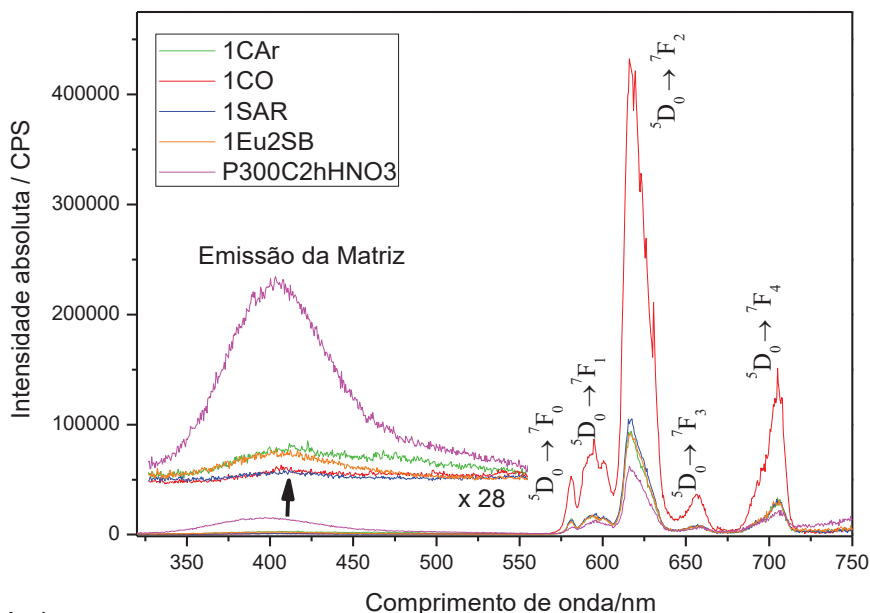
Fonte: Autoria própria.

Analisando-se o perfil dos espectros registrados, Figura 32, não é detectada a banda de emissão do íon Eu^{2+} , que deveria ser observada com um máximo em torno de 520 nm conforme verificado no espectro da Figura 26(b). Conclui-se, portanto, que nenhuma das condições testadas teve sucesso na estabilização do íon Eu^{2+} , não tendo sido reproduzida a amostra originalmente preparada. Além disso verifica-se que a amostra calcinada em atmosfera de ar circulante (1CAR) é a única que apresenta de forma mais pronunciada a banda de emissão da matriz, sugerindo que a presença constante de O_2 na atmosfera deve favorecer a formação de defeitos na rede.

Em função da dificuldade de reprodução do comportamento espectral da amostra dopada a 1% obtida pelo método Pechini utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1, seu espectro foi medido novamente no mesmo dia em que as novas amostras foram caracterizadas. Além desta amostra, deve-se lembrar que na série produzida para investigação da temperatura de calcinação, cujos espectros estão na Figura 26 (a), a que foi sintetizada a 300 °C e tempo de calcinação de 2 h com dopagem fixa em 1 %, utilizando ácido nítrico e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 também apresentou uma banda não tão intensa atribuída à presença de Eu^{2+} . Desta forma seu espectro também foi coletado

novamente. Assim, na Figura 33, estão comparados os espectros de emissão das novas amostras sob diferentes atmosferas e os espectros refeitos no mesmo dia das amostras anteriormente preparadas e onde havia sido detectada a presença de Eu^{2+} . Apenas para esclarecer sobre a diferença temporal destas medidas, as anteriormente discutidas haviam todas sido feitas em novembro de 2017; já os novos registros foram efetuados em fevereiro de 2018, ou seja, um espaço de três meses entre elas.

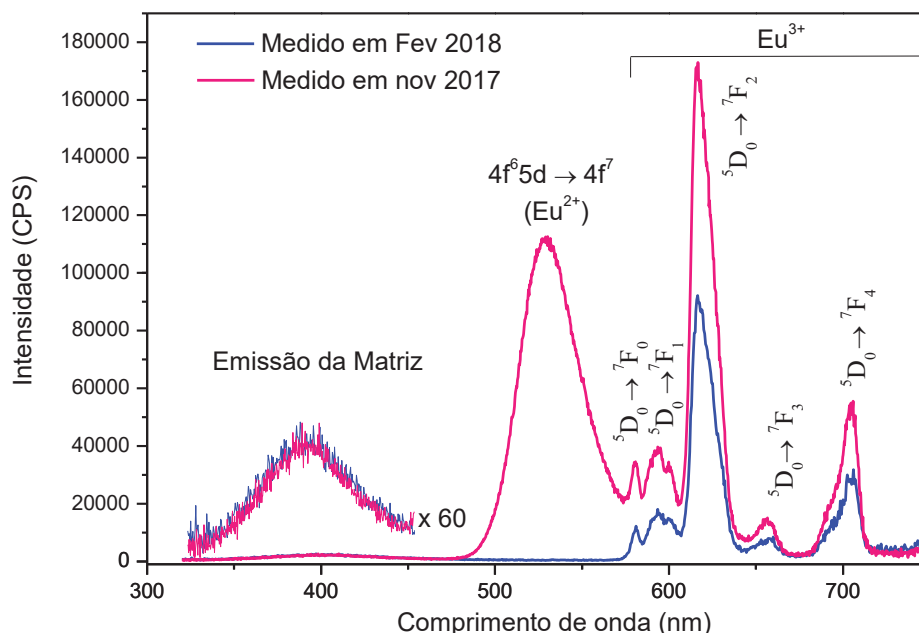
Figura 33: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga dos luminóforos obtidos via método Pechini modificado com dopagem fixa em 1 % variando as atmosferas de calcinação (1CAR – ar circulante, 1CO – atmosfera de CO, 1SAR – ar estático) em comparação com as amostras as quais apresentaram a banda de emissão relativa ao íon Eu^{2+} nas etapas anteriores, ou seja, 1% de Eu^{3+} com ácido nítrico 1 mol/L e AC:SB:M equivalente a 3:4:1 (1Eu2SB) e a temperatura de pré-calcinação 300 °C e tempo de calcinação de 2 h com dopagem fixa em 1 %, com ácido nítrico e AC:SB:M equivalente a 3:2:1 (P300C2hHNO3).



Fonte: Autoria própria.

Ao observarmos a Figura 33, não mais é detectada a presença da banda característica de Eu^{2+} na região de 520 nm nas duas amostras que anteriormente apresentaram este comportamento, apenas a emissão da matriz. Para facilitar a comparação mais detalhada deste fato, na Figura 34 estão reproduzidos os espectros da mesma amostra dopada a 1% obtida pelo método Pechini utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1 registrado em novembro de 2017 e depois novamente em fevereiro de 2018.

Figura 34: Espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm, medidos em novembro de 2017 e posteriormente em fevereiro de 2018, a temperatura ambiente monitorando excitação na transferência de carga, do luminóforo 1Eu2SB obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1.



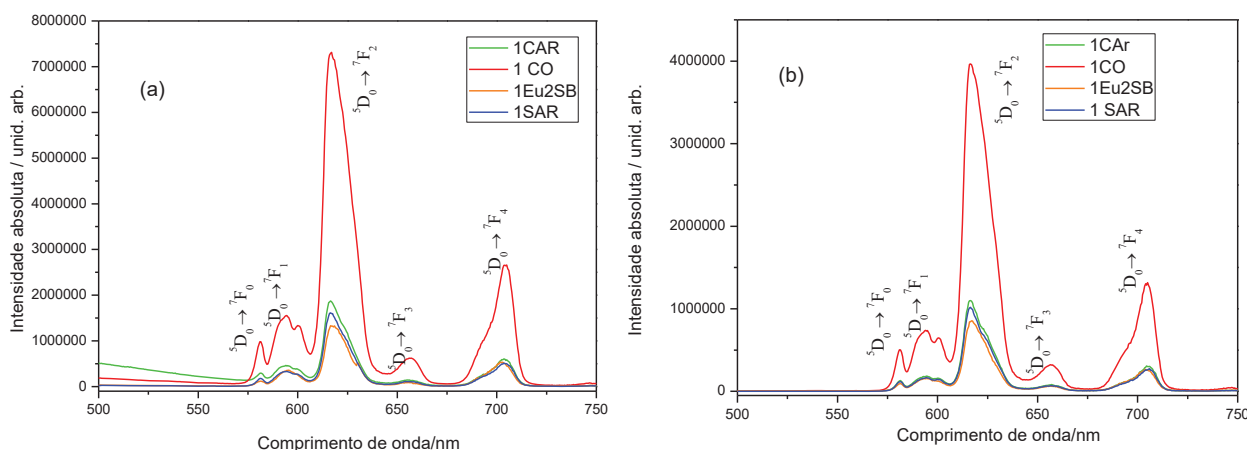
Fonte: Autoria própria.

A comparação entre as medidas realizadas em diferentes momentos comprova que o íon Eu^{2+} não é estável na matriz, havendo sua oxidação a Eu^{3+} com o passar do tempo. É interessante notar que o fato de haver a oxidação não implica no aumento da intensidade relativa de emissão do Eu^{3+} , pelo contrário, há também uma diminuição da intensidade relativa deste, com a manutenção do perfil espectral. Não se deve desconsiderar o fato de que a intensidade da fonte de excitação utilizada, no caso lâmpada de xenônio, pode também ter sido afetada com o tempo, no entanto, na ampliação da região relativa à emissão da matriz nas duas medidas a intensidade observada se manteve, indicando que o efeito do desgaste da fonte de excitação pode ser desconsiderado. Assim, o fator tempo também pode levar ao aumento de defeitos principalmente superficiais, que contribuem para perdas não radiativas e consequente supressão da emissão do Eu^{3+} . Na literatura há relatos em que os íons Eu^{2+} nesta matriz podem ser obtidos em atmosferas de diferentes composições¹⁰², inclusive em atmosfera oxidante no caso de outras matrizes¹⁰³. Mas sempre é mencionado que estes íons divalentes manifestam alta instabilidade sendo facilmente oxidados na

presença de moléculas de água oriundas da umidade do meio, fazendo-se necessário a proteção destes luminóforos a fim de evitar sua degradação¹⁰⁴. A adsorção de moléculas de água também são deletérias para emissão radiativa do Eu^{3+} , via desativação por fônons de rede, e portanto, podem justificar o comportamento observado da emissão relativa a este íon também ter diminuído. É necessário ressaltar que o intervalo de meses entre uma medida e outra correspondeu exatamente a um período no qual a umidade relativa do ar é alta, ou seja, novembro até fevereiro, e mesmo tomando as devidas precauções no armazenamento do material em *ependorf* lacrado a exposição durante a manipulação sempre ocorre. Fica evidente, assim, que numa futura aplicação destes luminóforos o uso de filmes protetores na elaboração dos dispositivos se faz necessária.

Para aprofundar a investigação destas amostras preparadas em diferentes atmosferas, espectros de emissão com a variação dos comprimentos de onda de excitação além daqueles obtidos fixando-se na banda de transferência de carga foram registrados, como mostrados na Figura 35.

Figura 35: Espectros de emissão monitorando a excitação no íon Eu^{3+} em (a) 393 nm, transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e (b) 465 nm, transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, medidos a temperatura ambiente de amostras do luminóforo obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1 variando atmosfera de preparação, todos medidos em Fev 2018.

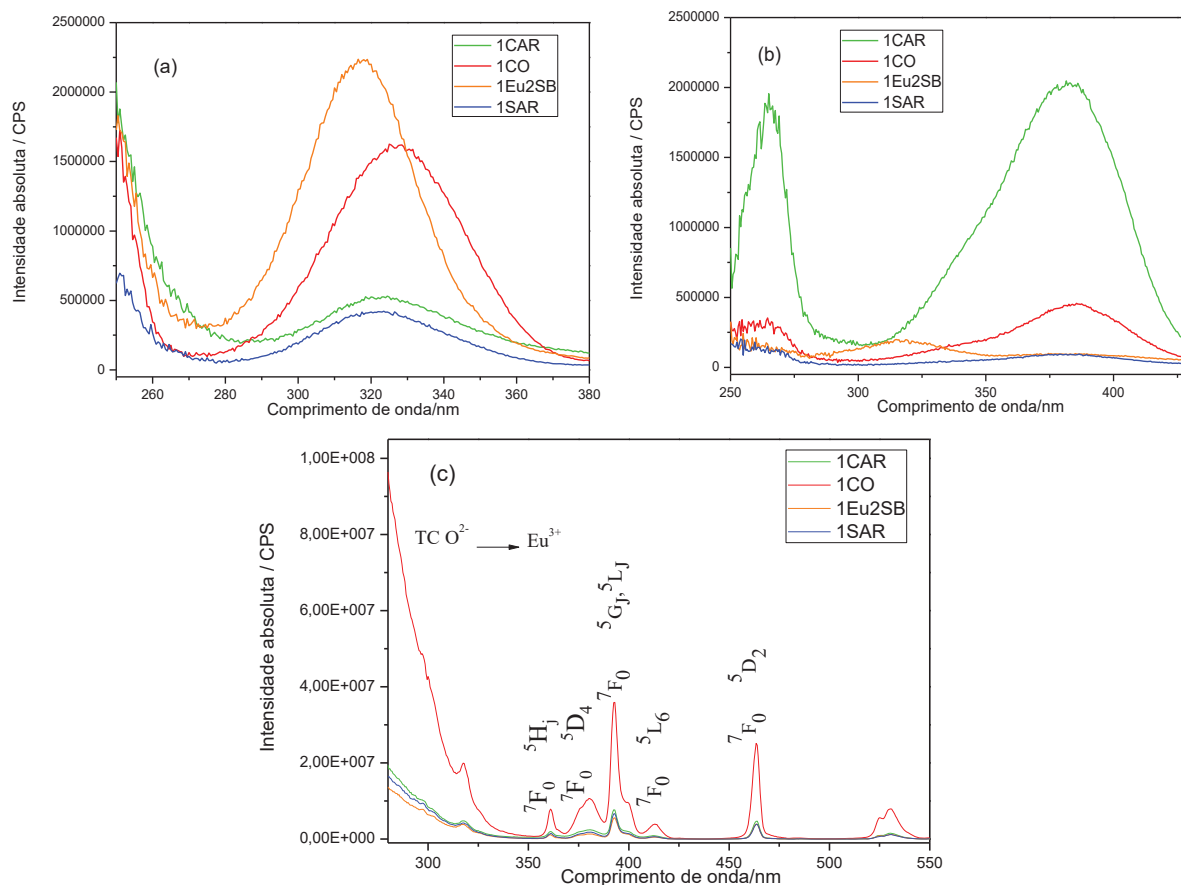


Fonte: Autoria própria.

Analisando os espectros apresentados, diferenças significativas não são observadas quanto ao perfil óptico das amostras, indicando que a atmosfera não influencia a simetria local dos sítios ocupados pelo Eu^{3+} a ponto de causar deslocamentos ou diferentes desdobramentos das transições. No entanto, é bastante

evidente a superioridade em intensidade relativa de emissão da amostra preparada sob atmosfera de CO em relação às demais, inclusive sob excitação em 250 nm. Certamente nestas condições a contribuição de defeitos foi minimizada, favorecendo a emissão radiativa do Eu^{3+} . Na Figura 36 estão os respectivos espectros de excitação destas mesmas amostras, monitorando as regiões de emissão da matriz, do íon Eu^{2+} e do íon Eu^{3+} .

Figura 36: Espectros de excitação com emissão fixada em (a) 400 nm, emissão da matriz; (b) 520 nm, região de emissão de Eu^{2+} e (c) 616 nm, emissão relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , medidos a temperatura ambiente de amostras do luminóforo obtido via método Pechini modificado dopado a 1% utilizando ácido nítrico na sua síntese e proporção AC:SB:M equivalente a 3:4:1 variando atmosfera de preparação, todos medidos em Fev 2018.



Fonte: Autoria própria.

Quando a emissão é fixada na 0-2 do íon Eu^{3+} , Figura 36 (c), mais uma vez observa-se a intensidade expressiva da amostra preparada sob atmosfera redutora de CO. No entanto, monitorando as demais regiões de emissão, a amostra preparada

sob atmosfera redutora não apresenta a maior intensidade relativa, sendo a segunda quando monitora-se tanto a região da matriz, quanto da emissão de Eu^{2+} .

5.5.2 Diagrama de cromaticidade

Para que os luminóforos sejam aplicados em sistemas eletrônicos, é importante conhecer sua cor de emissão. A cor emitida pelo sistema é definida pela Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE), utilizando um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.¹⁰⁵

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas Equações 15 e 16.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (15)$$

Na qual X , Y e Z são calculados pela seguinte integração sob toda a curva de toda a região do espectro visível.

$$X = \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{X}(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{Y}(\lambda)d\lambda, \quad Z = \int_0^{\infty} I(\lambda)\bar{Z}(\lambda)d\lambda \quad (16)$$

Os estímulos espectrais $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ e $\bar{Z}(\lambda)$ representam a sensibilidade do olho humano à radiação eletromagnética, correspondentes às cores primárias de emissão azul, verde e vermelha, respectivamente. Considerando que a soma dos valores de x , y e z é igual a um, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy em que as cores primárias encontram-se nos vértices.

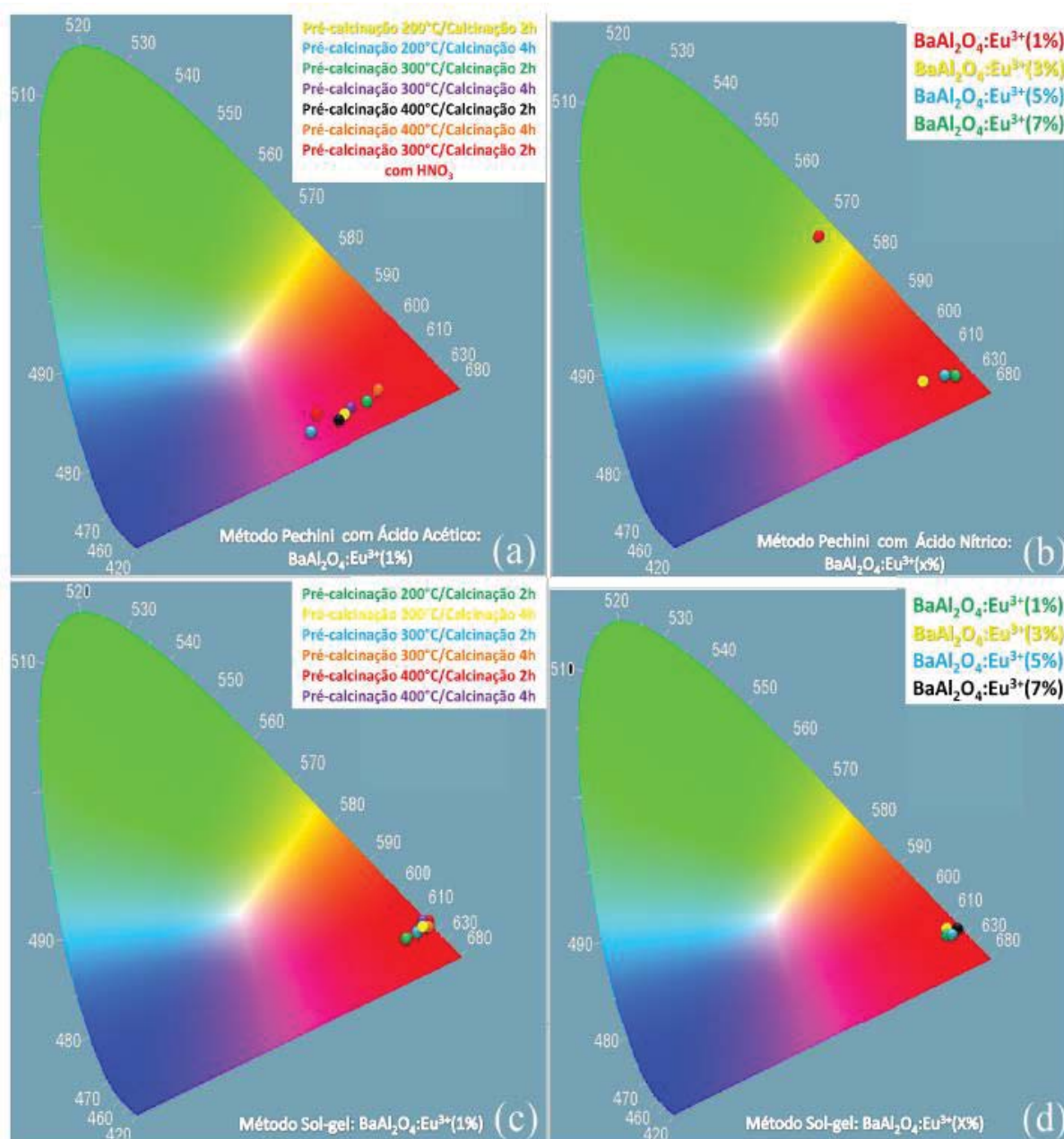
Para aplicação em dispositivos ópticos, principalmente de imagem e iluminação, é importante estimar a temperatura de cor correlata. A temperatura de cor correlata expressa a aparência de cor da luz emitida pela fonte de luz. A temperatura de cor pode ser calculada a partir de uma aproximação polinomial desenvolvida por McCamy¹⁰⁶, Equação 16¹⁰⁷.

$$CCT = 449 n^3 + 3524n^2 + 6823,3n + 5520,33 \quad (17)$$

Onde $n = (x - 0,3320)/(0,1858 - y)$ e x e y são as coordenadas CIE.

Os diagramas de cor calculados utilizando o programa Spectra lux versão 1.0 trial são mostrados na Figura 37, sendo que o comprimento de onda dominante, pureza de cor e temperatura de cor correlata são mostrados na Tabela 10.

Figura 37: Diagrama de cromaticidade para os luminóforos sintetizados pelo método Pechini variando (a) as condições de síntese, (b) concentração de dopante e sintetizados pelo método sol-gel variando (c) as condições de síntese e (d) a concentração de dopante. Os espectros de emissão com excitação fixada em 250 nm foram selecionados para obtenção dos diagramas.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 10: Coordenadas X e Y, temperatura de cor correlata (CCT), comprimento de onda dominante e pureza de cor para os luminóforos sintetizados.

Método	Pré-Cal. /°C	Cal. /h	(%) de Eu ³⁺	X	y	CCT / K	$\lambda_{\text{dominante}}$ / nm	Pureza de cor / %
Pechini HNO ₃ 3:4:1	300	2	1	0,4239	0,5198	3900	568	82
			3	0,6188	0,2868	4279	680	70
			5	0,6487	0,2953	4401	630	84
			7	0,6617	0,3004	4366	625	87
Pechini/ HNO ₃ 3:2:1	300	2	1	0,4848	0,2283	5673	-	-
Pechini HAc 3:2:1	200	2	1	0,5413	0,2304	4704	-	-
	200	4	1	0,4761	0,1918	-	-	-
	300	2	1	0,5700	0,2489	4,34562x10 ⁶ 5825	-	-
	300	4	1	0,5438	0,2376	5843	-	-
	400	2	1	0,5353	0,2238	1125	-	-
	400	4	1	0,5877	0,2569	5674	-	-
Sol-gel aquoso	300	2	1	0,6551	0,3097	3728	620	92
			3	0,6640	0,3196	3427	612	96
			5	0,6655	0,3106	3883	615	92
			7	0,6753	0,3127	3962	620	100
	200	2	1	0,6404	0,3008	3906	630	81
	200	4	1	0,6677	0,3004	4485	618	96
	300	2	1	0,6551	0,3097	3728	620	92
	300	4	1	0,6718	0,3149	3787	615	100
	400	2	1	0,6738	0,3145	3844	615	100
	400	4	1	0,6726	0,3122	3936	615	100

Fonte: Autoria própria.

Obs: Pechini/ HNO₃/3:2:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:2:1.

Pechini/ HNO₃/3:4:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:4:1.

Pechini/ HAc/3:2:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:2:1.

Pré-Cal.: Temperatura de Pré calcinação;

Cal.: Tempo de calcinação;

(%) de Eu³⁺: Porcentagem de dopagem com íon Eu³⁺

A partir dos diagramas de cromaticidade mostrados na Figura 37, é possível notar que os luminóforos emitem na região do vermelho/rosa, com exceção da amostra sintetizada pelo método Pechini dopada com 1%, que emite na região do verde devido a contribuição do íon Eu²⁺. Lembrando que este perfil de emissão é relativo ao espectro medido em novembro de 2017, onde este íon ainda estava estabilizado. As amostras sintetizadas pelo método Pechini emitem na região do rosa, com pureza de cor menor, devido à contribuição maior da banda da matriz no azul, que desloca a emissão natural vermelha do Eu³⁺. Já as amostras sintetizadas pelo

método sol-gel, apresentam emissão no vermelho, quase monocromática, com comprimento de onda dominante variando de 612 até 630 nm dependendo da concentração e condição de síntese. A temperatura de cor correlata varia de 1000 até 6000 K, característico de luz vermelha. A amostra sintetizada pelo método Pechini pré-calcinada a 200 °C por 2 horas apresenta CCT negativa. Isto ocorre devido à combinação dos índices X e Y que levam a um valor negativo na Equação 17.

5.5.3 Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt se resume ao cálculo de parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 que contém contribuições de dipolo elétrico forçado e mecanismos de acoplamento dinâmico. O parâmetro Ω_2 indica o grau de assimetria local ao qual o ativador está submetido, já que nesses processos estão envolvidas intensidades de transições de dipolo elétrico forçado que dependem diretamente do campo cristalino, enquanto que os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados ao grau de covalência na proximidade dos íons terras raras¹⁰⁸. Para calcular os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, é necessário analisar o coeficiente de emissão espontânea radiativo de transições entre estados multieletrônicos. O coeficiente de emissão espontânea pode ser estimado pela Equação 18, calculando a razão das intensidades das áreas integradas abaixo das transições com $J=2$ e $J=4$ por $J=1$ para o caso do Eu^{3+} .

$$A_{0-\lambda} = A_{0-j} = A_{01} \frac{I_{0-j} h\nu_{0-1}}{I_{0-1} h\nu_{0-j}} \quad (18)$$

E os parâmetros de intensidade podem ser calculados pela Equação 19, a seguir.

$$\sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_j \rangle^2 = A_{01} \frac{I_{0-j} h\nu_{0-1}}{I_{0-1} h\nu_{0-j}} \frac{3hc^3 4\epsilon_0}{64\pi^3 e^2} \frac{1}{\nu_{\lambda}^3 x} \quad (19)$$

Onde e é a carga do elétron, A_{01} é o coeficiente para emissão espontânea de Einstein, $A_{01} = 14,65 n^3$,¹⁰⁹, h a constante de Planck, ϵ_0 a constante de permissividade no vácuo, c a velocidade da luz, I a intensidade da área integrada abaixo da transição e x é a correção de campo local de Lorentz de emissão, mostrado na Equação 20.

$$x = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \quad (20)$$

Onde n é o índice de refração do material, neste caso utilizado o valor de 1,770 característico da matriz BaAl_2O_4 .¹¹⁰ O termo $\langle {}^5D_0 || U(\lambda) || {}^7F_j \rangle^2 A_{01} \frac{I_{0-j} h\nu_{0-1} 3hc^3 4\epsilon_0}{I_{0-1} h\nu_{0-j} 64\pi^3 e^2 \nu_{\lambda}^3 x}$ equivale a 0,0032 para Ω_2 e 0,0023 para Ω_4 para o íon Eu^{3+} . Os parâmetros de intensidade foram calculados com base nos espectros de emissão fixando-se a excitação em 250 nm (Figura 27) e os resultados são mostrados na Tabela 11, a seguir. O parâmetro Ω_6 não foi calculado por que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ não foi registrada nos espectros de emissão.

Tabela 11: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 calculados a partir dos espectros de emissão fixando a excitação em 250 nm.

Método	Pré-Cal. /°C	Cal. /h	(%) de Eu^{3+}	Ω_2 / pm^2	Ω_4 / pm^2
Pechini HNO_3 3:4:1	300	2	1	7,26	4,94
			3	8,95	7,52
			5	9,35	5,03
			7	8,80	6,97
Pechini/ HNO_3 3:2:1	300	2	1	9,32	6,30
Pechini/ HAc 3:2:1	200	2	1	10,13	5,34
	200	4	1	10,28	9,08
	300	2	1	9,90	7,11
	300	4	1	9,46	7,21
	400	2	1	9,34	7,74
	400	4	1	9,02	7,54
Sol-gel aquoso	300	2	1	9,63	5,00
			3	6,20	3,02
			5	8,98	4,83
			7	9,83	9,83
	200	2	1	10,70	5,07
	200	4	1	10,65	6,16
	300	2	1	9,63	5,00
	300	4	1	10,40	5,05
400	2	1	5,12	9,82	
400	4	1	5,76	9,23	

Fonte: Autoria própria.

Obs: Pechini/ HNO_3 /3:2:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:2:1.

Pechini/ HNO_3 /3:4:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:4:1.

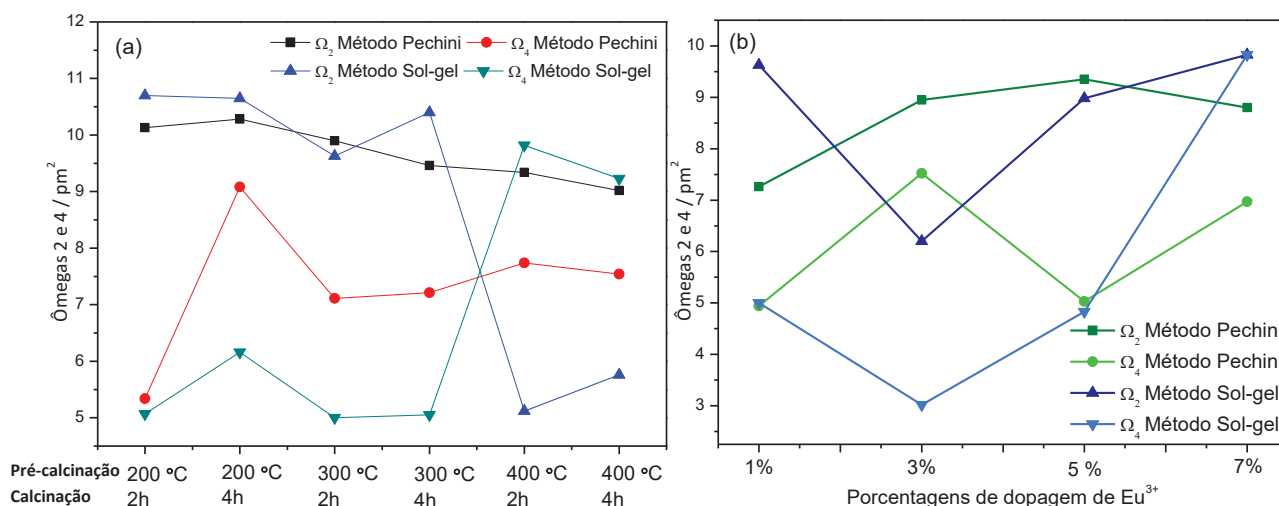
Pechini/ HAc /3:2:1: Amostras obtidas via método Pechini modificado com ácido nítrico e proporção AC:SB:M igual a 3:2:1.

Pré-Cal.: Temperatura de Pré calcinação;

Cal.: Tempo de calcinação;

(%) de Eu^{3+} : Porcentagem de dopagem com íon Eu^{3+}

Figura 38: Gráfico representativo dos valores de Ω_2 e Ω_4 mostrados na tabela 11, onde na em (a) estão os valores de ômega obtidos para as amostras em que variou-se as temperaturas de pré calcinação para os métodos Pechini mdificado e sol-gel e em (b) tem-se os valores de ômega obtidos para as amostras em variou-se a porcentagem de dopagem também para ambos os métodos.



Fonte: Autoria própria.

O parâmetro Ω_2 está associado com as distorções nos sítios de ocupação do íon Eu^{3+} uma vez que a intensidade da transição 0-2 depende da simetria local. Além disso, o Ω_2 está diretamente relacionado com deformações angulares da ligação Eu-O.¹¹¹ Dessa forma, os valores de Ω_2 aumentam com a diminuição da simetria e distorções ao redor do íon Eu^{3+} . O parâmetro Ω_4 , por outro lado, é menos sensível a pequenas modificações de ângulo de ligação, sendo mais influenciado pela separação entre o íon metálico e o ligante doador de carga. Assim, o valor de Ω_4 está diretamente relacionado à densidade eletrônica dos ligantes ao redor do dopante Eu^{3+} , aumentando com o aumento da densidade eletrônica dos ligantes. Os valores de Ω_2 calculados são relativamente elevados e estão de acordo com valores previamente reportados na literatura por R. J. Wiglusz (2013) para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$,¹⁰⁰ comprovando a natureza assimétrica dos sítios de ocupação dos íons Eu^{3+} na rede hospedeira.

Observando as informações da Tabela 11 e da Figura 38 (a), nota-se uma tendência de diminuição dos valores de Ω_2 quando a temperatura de pré-calcinação aumenta, indicando que a simetria dos sítios de ocupação do íon Eu^{3+} aumenta. Isto ocorre porque a cristalização e o crescimento dos cristais em temperaturas mais altas resultam em um maior ordenamento da rede cristalina da matriz. Já quando a

concentração de dopante é variada, como pode ser observado na figura 38 (b), nas amostras sintetizadas pelo método Pechini, o parâmetro Ω_2 aumenta da amostra dopada de 1 até 5 % e diminui para a dopada com 7 % e nas sintetizadas pela via sol-gel diminuem da dopada com 7 % para a com 3 % e volta a aumentar para a dopada com 1 %. As modificações dos valores de Ω_2 causadas pela dopagem devem ser correlacionadas com modificações angulares das ligações Eu-O que irão influenciar diretamente a simetria dos sítios de ocupação dos dopantes. Como o íon Eu^{3+} é menor que o Ba^{2+} (126 e 161 pm, respectivamente), a substituição leva a pequenas distorções pontuais nos sítios de ocupação dos dopantes. O grau de distorção está diretamente relacionado com a quantidade de dopante na rede, e com ocupação preferencial ou não. Já os valores de Ω_4 são relativamente altos se comparados ao trabalho reportado por R. J. Wiglusz (2013) para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$,¹⁰⁰ mostrando que a ligação Eu-O tem uma contribuição covalente considerável, mesmo que a ligação seja predominantemente iônica.

Os parâmetros de intensidade também foram avaliados para as amostras preparadas utilizando o método Pechini modificado sob diferentes atmosferas durante a investigação da detecção da presença de Eu^{2+} , discutidas anteriormente. Assim, na Tabela 12, estão os valores de parâmetros de intensidade para as estas amostras com dopagem de 1% de Eu^{3+} , variando-se as atmosferas de calcinação. Foram incluídos também os valores de Ω_2 e Ω_4 recalculados a partir do novo espectro registrado para a amostra 1EuSB, a qual apresentou a oxidação dos íons Eu^{2+} anteriormente observados.

Tabela 12: Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt Ω_2 e Ω_4 calculados a partir dos espectros de emissão fixando a excitação em 250 nm

Amostra	Atmosfera	Ω_2 / pm^2	Ω_4 / pm^2
1Eu2SB	Ar circulante	7,26	4,94
1Eu2SB-sem Eu^{2+}	Ar circulante	8,80	6,51
Eu1CAR	Ar circulante	8,68	6,28
Eu1CO	CO	9,27	5,81
Eu1SAR	Ar estático	9,32	6,15

Fonte: Autoria Própria.

Como pode-se observar há uma variação dos parâmetros de intensidade nas amostras obtidas nas diferentes atmosferas de calcinação, onde as amostras sintetizadas sob atmosferas de CO e em atmosfera de ar estático (1SAR) apresentam

valores de Ω_2 bem próximos entre si e consideravelmente maiores do que as amostras obtidas em atmosfera de ar, indicando que as atmosferas de CO e sem ar circulante induzem redução da simetria dos sítios de ocupação dos íons Eu^{3+} . Isto pode estar relacionado ao fato da presença de gases que não o oxigênio, os quais podem interferir no ordenamento da rede cristalina da matriz, reduzindo assim a simetria dos sítios. Além disso, levando em consideração que nessas atmosferas pode ter havido a formação dos íons Eu^{2+} e posterior reoxidação dos mesmos, deve-se considerar uma variação dos ângulos das ligações Eu-O em função destas alterações causadas pela mudança dos estados de oxidação que implica na variação de raio, levando a um aumento da assimetria desses sítios. Este fato pode ser utilizado para explicar o aumento do valor de Ω_2 na amostra 1Eu2SB depois da oxidação dos íons Eu^{2+} anteriormente observados neste material.

Quanto aos valores dos parâmetros de intensidade Ω_4 *nota-se que* comparados ao reportado por R. J. Wiglusz (2013)¹⁰⁰, são ainda maiores do que os observados para as amostras obtidas com variação das porcentagens de dopagem, mostrando que as diferentes atmosferas de calcinação podem levar ao aumento da contribuição covalente das ligações Eu-O, onde o maior valor observado é o da amostra obtida sob atmosfera de ar circulante, indicando que a maior disponibilidade de O_2 na atmosfera local leva a uma maior proporção de íons Eu^{3+} na matriz.

5.5.4 Tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$ e eficiência quântica

Um parâmetro extremamente importante para estudar a fotofísica de sistemas luminescentes é o tempo de vida de um estado. O tempo de vida de um estado emissor pode ser utilizado para determinar a eficiência quântica do mesmo, definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (radiativas e não-radiativas, A_{nrad}) envolvidas no processo do estado emissor¹¹². Os valores de η são determinados através da Equação 21.

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (21)$$

Os valores de A_{rad} são determinados através do somatório das principais contribuições radiativas para as transições envolvidas, como é representado na Equação 22.

$$A_{rad} = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (22)$$

Já os valores de A_{nrad} podem ser determinados a partir da Equação 23.

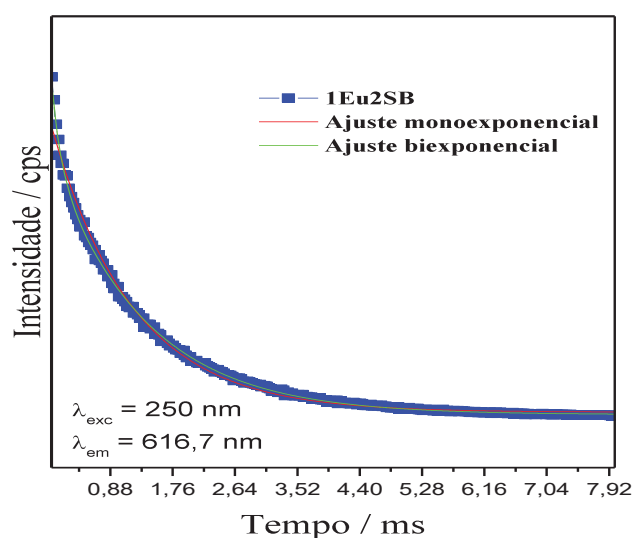
$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (23)$$

Onde τ é o tempo de vida. Quando o decaimento de luminescência de um sistema é multi-exponencial, a maneira natural de definir um tempo de decaimento médio é dada pela Equação 24.

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum I_i \tau_i^2}{\sum I_i \tau_i} \quad (24)$$

Onde I_i é o fator pré-exponencial ou amplitude e τ_i o tempo de vida para cada componente¹¹³. As curvas de decaimento da emissão do estado excitado 5D_0 são todas muito semelhantes, desta forma apenas a da amostra obtida via método Pechini com ácido nítrico e proporção de AC:SB:M igual a 3:4:1 será apresentada a seguir, na Figura 39, de forma representativa. Já os tempos de vida estimados considerando decaimentos mono e biexponenciais são mostrados na Tabela 14.

Figura 39: Curva de decaimento de emissão do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} obtidas a temperatura ambiente, excitação em 250 nm, emissão em 616,7 nm e filtros de banda de excitação e emissão de 8 nm para a amostra obtida via método Pechini com ácido nítrico e proporção de AC:SB:M igual a 3:4:1.



Fonte: Autoria própria.

Deve-se esclarecer que, para a denominação das diferentes amostras, na Tabela 13 estão apresentadas nomenclaturas específicas as quais estão especificadas em detalhes na Tabela 10, ou seja, seus respectivos significados em termos de método e condições de síntese e percentual de dopagem com íon Eu^{3+} .

Tabela 13: Nomenclatura prática e significado das amostras estudadas

Nome da amostra	Método e condições	Temperatura de Pré- Calcinação /°C	Tempo de Calcinação /h	Porcentagem de dopagem de Eu^{3+} /%
1Eu2SB	Pechini/ HNO_3 3:4:1	300	2	1
3Eu2SB				3
5Eu2SB				5
7Eu2SB				7
PP300C2HNO3	Pechini/ HNO_3 3:2:1	300	2	1
PP200C2H	Pechini/HAc 3:2:1	200	2	1
PP200C4H		200	4	1
PP300C2H		300	2	1
PP300C4H		300	4	1
PP400C2H		400	2	1
PP400C4H		400	4	1
S1Eu	Sol-gel aquoso	300	2	1
S3Eu				3
S5Eu				5
S7Eu				7
SP200C2H		200	2	1
SP200C4H		200	4	1
SP300C2H		300	2	1
SP300C4H		300	4	1
SP400C2H		400	2	1
SP400C4H		400	4	1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 14: Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_0 obtidos considerando um ajuste monoexponencial, tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando um ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponencial e qualidade dos ajustes (R^2).

Amostra	Monoexponencial		Biexponencial					
	τ	R^2	$\tau_1 /$ ms	A_1	$\tau_2 /$ ms	A_2	R^2	$\langle \tau \rangle /$ ms
1Eu2SB	1,1456	0,993	0,124	5935	1,31	13255	0,999	1,26
3Eu2SB	0,958	0,984	0,208	886	1,32	1232	0,996	1,21
5Eu2SB	0,999	0,990	0,123	2849	1,19	5082	0,998	1,13
7Eu2SB	1,01	0,988	0,117	1433	1,22	2322	0,998	1,16
PP300C2HNO3	1,04	0,994	0,144	8643	1,20	21257,9	0,999	1,15
PP200C2H	0,981	0,992	0,125	5821	1,16	11149	0,999	1,10
PP200C4H	0,984	0,994	0,159	3243	1,15	8137	0,999	1,09
PP300C2H	1,03	0,994	0,217	5239	1,25	12664	0,999	1,18
PP300C4H	1,08	0,995	0,222	4757	1,28	13047	0,999	1,21
PP400C2H	1,09	0,995	0,171	8127	1,26	22489	0,999	1,21
PP400C4H	1,12	0,995	0,232	4482	1,31	13420	0,999	1,25
S1Eu	0,997	0,997	0,202	4504	1,14	15930	0,999	1,09
S3Eu	0,997	0,993	0,144	7397	1,16	17312	0,999	1,11
S5Eu	0,999	0,991	0,144	4328	1,21	8167	0,997	1,15
S7Eu	0,964	0,991	0,149	9137	1,18	17180	0,999	1,12
SP200C2H	1,01	0,993	0,139	6031	1,18	13350	0,999	1,13
SP200C4H	1,15	0,995	0,141	8853	1,31	23123	0,999	1,26
SP300C2H	0,975	0,995	0,178	10960	1,14	28646	0,999	1,08
SP300C4H	1,07	0,997	0,174	9948	1,21	34224	0,999	1,17
SP400C2H	1,13	0,996	0,182	8019	1,29	25952	0,999	1,24
SP400C4H	1,27	0,997	0,159	8362	1,42	29180	0,999	1,38

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, pelo perfil observado na Figura 39 e dados da Tabela 14 é observado um melhor ajuste para a curva de decaimento exponencial de segunda ordem. Dessa forma, para o cálculo de eficiência quântica foram considerados os valores de tempo de vida médio calculados pela Equação 21. Os tempos de vida médios estimados estão entre 1,00 – 1,38 ms e são maiores que os valores encontrados por R. J. Wiglusz (2013) para $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$.¹⁰⁰

Os tempos de vida de estado excitado médio das amostras via método Pechini modificado $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ (1%) preparadas variando-se a atmosfera de síntese foram também investigados, cujos dados estão reunidos na Tabela 15.

Tabela 15: Tempo de vida (τ) do estado excitado 5D_0 obtidos considerando ajuste monoexponencial; tempos de vida (τ_1 e τ_2) considerando ajuste biexponencial com os respectivos ajustes pré-exponencial, e qualidade dos ajustes (R^2), obtidos para as amostras com variação das atmosferas de calcinação.

Amostra	Monoexponencial		Biexponencial					
	τ	R^2	$\tau_1 /$ ms	A_1	$\tau_2 /$ ms	A_2	R^2	$\langle \tau \rangle /$ ms
1Eu2SB	1,09	0,993	1,31	7365,33	0,170	3300,863	0,999	1,25
Eu1CAR	1,05	0,994	1,21	10223,3	0,147	4058,276	0,999	1,16
Eu1CO	1,33	0,997	1,53	24273,1	0,245	6812,379	0,999	1,48
Eu1SAR	1,05	0,995	0,214	2886,35	1,24	7826,348	0,999	1,18

Fonte: Autoria própria.

Assim como nos cálculos de tempo de vida das amostras discutidas previamente, o melhor ajuste para a curva é o de caráter biexponencial, onde os tempos de vida médios obtidos estão entre 1,08 – 1,48 ms, os quais mantiveram o perfil muito semelhante ao da amostra 1Eu2SB obtida na etapa anterior, sendo ainda assim maiores que os valores encontrados por R. J. Wiglusz (2013) para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.¹⁰⁰ Além disso, a eficiência quântica do nível emissor $^5\text{D}_0$ foi calculada para as amostras com variação das temperatura de pré-calcinação e tempos de calcinação a partir dos tempos de vida médio e dos espectros de emissão e os resultados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

Amostra	A_{rad}	A_{nrad}	η
1Eu2SB	632	160	79
3Eu2SB	793	32	96
5Eu2SB	738	146	83
7Eu2SB	757	104	88
PP300C2HNO3	778	91	89
PP200C2H	791	118	87
PP200C4H	896	20	98
PP300C2H	812	35	96
PP300C4H	790	36	96
PP400C2H	805	20	97
PP400C4H	785	14	97
S1Eu	752	173	81
S3Eu	511	389	57
S5Eu	709	152	82
S7Eu	778	114	87
SP200C2H	809	75	91
SP200C4H	769	24	96
SP300C2H	752	173	81
SP300C4H	793	61	92
SP400C2H	762	43	95
SP400C4H	745	60	92

Fonte: Autoria própria.

Os valores de eficiência quântica são muito altos, maiores do que os valores reportados por R. J. Wiglusz (2013) para $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$,¹⁰⁰ e outros sistemas ao qual o Eu^{3+} está inserido em sítios originalmente ocupados por cátions com carga 2+, como em $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\eta \sim 33\%$) e $^{114}\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\eta \sim 30\%$).¹¹⁵ As amostras pré-calcinadas a 200 °C por 2 horas são as que apresentam maiores valores de eficiência quântica tanto no método sol-gel como Pechini (98 % e 96 % respectivamente). No método Pechini o luminóforo dopado com 3 % apresenta eficiência de 96 % e no método sol-gel a amostra dopada com 7 % apresenta eficiência de 87 %. Os altos

valores de eficiência quântica são devido ao baixo valor das taxas não radiativas, indicando que apesar dos defeitos presentes na rede, a desativação do nível emissor 5D_0 ainda é muito baixa.

Para efeito de comparação, na Tabela 17 a seguir, estão listados os valores de parâmetros a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 calculados a partir dos tempos de vida médio e dos espectros de emissão com excitação em 250 nm, para as amostras de $BaAl_2O_4: Eu^{3+}$ (1%) obtida a diferentes atmosferas de calcinação.

Tabela 17: Taxas radiativas, não radiativas e eficiência quântica obtidas para o nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} .

Amostra	A_{rad}	A_{nrad}	Razão de intensidade $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	η
1Eu2SB	632,00	160,00	4,38	79,00
1Eu2SB - depois	743,70	57,97	5,21	92,77
Eu1CAR	736,53	123,61	5,14	85,63
Eu1CO	744,47	-68,75	5,47	110,17
Eu1SAR	762,57	81,95	5,52	90,30

Fonte: Autoria própria.

Assim como observado para as amostras apresentadas anteriormente, os valores de eficiência quântica são maiores que os valores reportados por R. J. Wiglusz (2013) para o mesmo composto, $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$ 100. A diferença observada está no fato de os valores de eficiência serem ainda mais altos que os das amostras discutidas previamente, isto devido aos baixíssimos valores das taxas não radiativas, podendo indicar que a variação das atmosferas de calcinação leva a uma diminuição da desativação do nível emissor 5D_0 . Entretanto para a amostra obtida sob atmosfera de CO, a eficiência foi acima de 100% o que pode indicar a não total confiabilidade dos dados de eficiência, fazendo-se necessária a comparação das razões de intensidade desta amostras as quais mostram uma variação pequena entre as amostras mas ainda assim com um valor médio consideravelmente alto.

6. Considerações Finais

A partir dos resultados obtidos pela difração de raios X foi possível verificar que para ambos os métodos, sol-gel e Pechini modificado, foram estabelecidas adaptações e condições tais que resultam com sucesso na síntese dos compostos de BaAl_2O_4 puro e dopados com Eu^{3+} , com a formação de uma ínfima quantidade de BaCO_3 como fase secundária, identificada também por espectroscopia na região do IV. Com a variação das temperaturas e tempos de pré calcinação, estudo este realizado para as amostras $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$, reduziu-se ainda mais a formação de fase espúria e manteve-se a alta compatibilidade com a ficha cristalográfica JCPDS17-0306 relativa ao BaAl_2O_4 nominalmente puro. Assim sugere-se que houve a formação da rede sem maiores deformações mesmo com a inserção do dopante, o que também foi observado para as amostras com a variação do percentual de dopagem de 1 a 7% de Eu^{3+} e a calcinadas nas atmosferas de ar circulante, ar estático e CO.

Os tamanhos de cristalito das amostras relativas ao estudo da variação das temperaturas de pré-calcinação e tempos de calcinação, obtidas via método sol-gel apresentaram-se menores e mais homogêneos do que os das amostras sintetizadas via método Pechini modificado. Mesmo este último apresentando uma tendência sutil de crescimento de tamanho de cristalito, os valores não variam significativamente sugerindo que a variação das condições aplicadas não causa grande impacto na estrutura dos materiais obtidos. No estudo de variação da porcentagem de dopagem, de ambos os métodos, as amostras que apresentaram maiores tamanhos de cristalitos são também as de maior intensidade de emissão. As amostras obtidas via método sol-gel apresentaram uma mínima linearidade de aumento de tamanho de cristalito, com o aumento da porcentagem de dopagem, já as amostras obtidas via método Pechini apresentaram tendência contrária, efeitos estes relacionados a substituição dos íons Eu^{3+} nos sítios de Ba^{2+} .

Através das imagens de MEV, foi possível observar perfis característicos de contorno de grão para ambos os métodos utilizados, sendo o método Pechini formador de grandes aglomerados de aspecto quase vítreo, resultado da coalescência de pequenas partículas. O método sol-gel também apresentou a formação de aglomerados entretanto formado por partículas maiores de contorno esférico.

A partir dos espectros de reflectância difusa estimou-se os valores de band gap das amostras dopadas ou não, onde se observou para o método Pechini modificado valores sem maiores alterações independente da porcentagem de dopagem, uma média de 6,50 eV. Para o método sol-gel um pequeno aumento com o aumento da porcentagem de dopagem é observado, de 6,18 eV para a amostra com 1% Eu^{3+} a 6,47 eV para a amostra com 7% de Eu^{3+} , desconsiderando a amostra dopada a 5% a qual foge totalmente das características gerais dos ajustes aplicados, resultando em um valor não confiável para comparação. Ainda assim, os valores estão dentro do previsto para essas matrizes, ~4 eV e para luminóforos, maiores que 3,2 eV.

Através da espectroscopia de luminescência observou-se que as amostras obtidas via método sol-gel apresentam maiores intensidades relativas que as obtidas via método Pechini modificado, tanto no estudo da variação das temperaturas de pré calcinação quanto na variação da porcentagem do íon dopante. Para as amostras obtidas via método Pechini modificado observa-se uma banda larga de emissão na região de 400 nm, relativa a matriz, sugerindo que através deste método é favorável a geração de defeitos. Além disso, observa-se para uma das amostras obtidas via PM, a 1Eu2SB a presença de uma intensa e larga banda de emissão com máximo em 520 nm, relativa ao íon Eu^{2+} , o qual não era esperado no sistema, o que foi relacionado a formação de vacâncias doadoras de cargas negativas, reduzindo assim o íon Eu^{3+} . Visando o esclarecimento dos exatos parâmetros de estabilização do íon Eu^{2+} , realizou-se a síntese dessa amostra em três atmosferas diferentes, de ar circulante, ar estático e CO. Entretanto nessas novas amostras não foi detectada a presença do íon reduzido, inclusive a amostra 1Eu2SB quando repetido seu espectro de emissão com excitação fixada em 250 nm também não apresentou a banda em 520 nm observada anteriormente, sugerindo a obtenção de íons Eu^{2+} instáveis os quais foram oxidados por ação de condições externas, mostrando desta forma que para aplicação desses luminóforos faz-se necessária a sua proteção. Todas as amostras, apresentaram de um modo geral altos valores de eficiência quântica, sendo mais expressivos os valores das amostras obtidas via PM do que os das amostras obtidas via método sol-gel, as quais mostraram maior pureza de cor. A junção de todas essas características tornam estes luminóforos bons candidatos a serem aplicados em dispositivos ópticos, seguindo as especificidades obtidas pelos

dois diferentes métodos, aproveitando por exemplo a alta intensidade relativa de emissão na região do vermelho para luminóforos obtidos via SG e a possível tunabilidade de cores dada pela codopagem $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ podendo ser este um possível componente na produção de LEDs brancos.

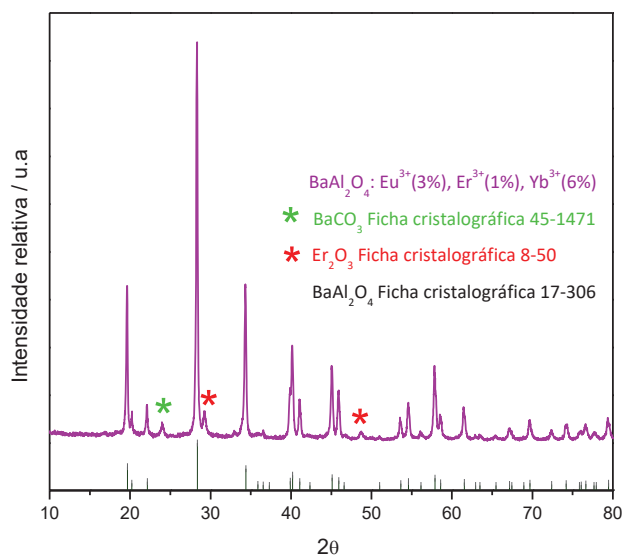
Perspectivas

Baseado nos resultados observados fica evidente que alguns pontos podem ser melhor investigados, abrindo possibilidades para trabalhos de pesquisa posteriores como por exemplo:

- Um estudo estrutural mais aprofundado, através da realização de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, para corroboração das informações do MEV como detalhamento das informações de contorno de grão, além da realização de refinamento de Rietveld para detalhamento das características estruturais com enfoque na investigação dos defeitos da matriz, já citados como responsáveis pela emissão da mesma.
- Uma maior variação das porcentagens de dopagem nos materiais sintetizados via método sol-gel, a fim de verificar corretamente qual a porcentagem de Eu^{3+} em que ocorre supressão da luminescência, de forma a garantir o máximo de emissão deste material, para comparação com luminóforos vermelhos comumente utilizados visando aplicação destes em dispositivos ópticos.
- A obtenção de Eu^{2+} estabilizado na rede através do método Pechini modificado, já que foi observado que a atmosfera de queima da resina polimérica pode gerar esta espécie no meio, embora ainda não se tenha completamente solucionado a forma como se deu esta redução. Desta forma, uma investigação mais sistemática variando alguns parâmetros como talvez a quantidade de ácido nítrico utilizada, ou de ácido cítrico e também de sorbitol se faz necessária para melhor definição e possível reprodução da redução do íon dopante.
- Além disso, é válida a realização de uma investigação mais aprofundada da emissão intrínseca da matriz, verificando condições para o aumento de sua intensidade o que juntamente com a emissão do íon ativador pode proporcionar a tunabilidade nas cores de emissão destes luminóforos e até mesmo torná-los candidatos a precursores do LED brancos, por exemplo.
- Em adição, tendo em mãos as ideais condições de síntese para preparação da fase, tanto por Pechini quanto sol-gel, dar continuidade na ideia inicial do projeto que seria a obtenção desta matriz com a inserção dos íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} , para a investigação das propriedades destes luminóforos, o que inclui a

luminescência Stokes e o processo anti-Stokes, ou seja, o fenômeno de up-conversion. Por esse motivo é justificada a inserção de Yb^{3+} para que possa atuar como sensibilizador dos íons ativadores Eu^{3+} e Er^{3+} . Dentro deste contexto um teste foi realizado onde foi sintetizada via método Sol-gel, a amostra de BaAl_2O_4 dopada com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} nas porcentagens 3, 1 e 6% respectivamente. A Figura i, a seguir, apresenta o difratograma desta amostra, onde pode-se verificar a formação da fase desejada com a presença de pequenas quantidades de fases espúrias, sendo uma delas o BaCO_3 já observado e citado neste trabalho (representado pelo asterisco verde) e a outra é o Er_2O_3 , possivelmente devido à diferença de raio iônico, o qual é muito menor que o de Ba^{2+} , além da “competição” com o excesso dos outros íons, mostrando então ser válida a variação das porcentagens de dopagem para eliminação desta impureza.

Figura i. Difratograma de raios X da amostra de BaAl_2O_4 dopada com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} nas porcentagens 3, 1 e 6% respectivamente.



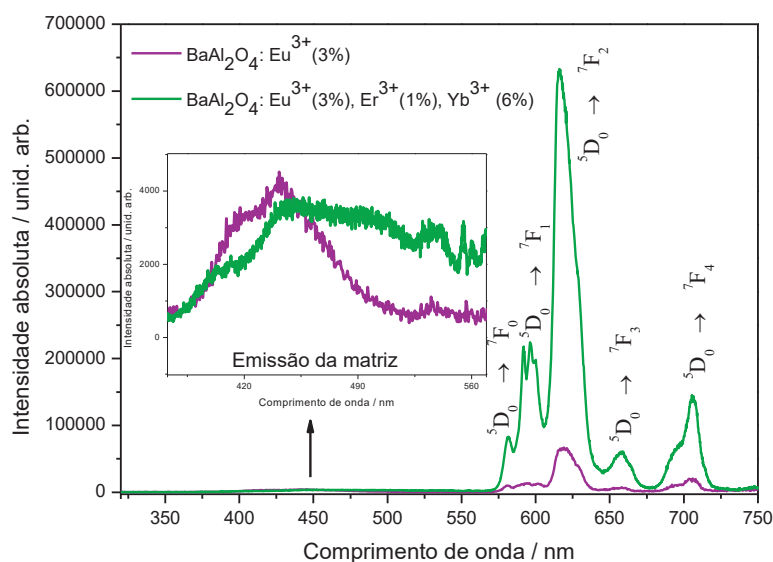
Fonte: Autoria própria

Além disso, através do espectro de emissão com excitação fixada em 250 nm na banda de transferência de carga, Figura ii, tem-se que a inserção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , nas proporções apresentadas, levaram à supressão da luminescência de Stokes. Esta supressão é claramente observada ao comparar-se o espectro de emissão da amostra BaAl_2O_4 dopada com 3% Eu^{3+}

a qual foi obtida nas mesmas condições e porcentagem de íon Eu^{3+} do que amostra codopada.

Ainda assim esses resultados não são conclusivos, fazendo-se necessário estudos sobre a manifestação ou não de *up-conversion* deste sistema e se as diferentes combinações de íons poderão resultar na modulação das cores de emissão tanto sob excitação no UV quanto no IV, produzindo sistemas com real aplicabilidade em dispositivos de iluminação ou de imagem.

Figura ii. Espectro de emissão, com excitação fixada em 250 nm, na banda de transferência de carga, das amostras obtidas via método sol gel, $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(3\%)$ e $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(3\%)\text{Er}^{3+}(1\%)\text{Yb}^{3+}(6\%)$.



Referências Bibliográficas

-
- ¹ YAO, N. *et al.* Rare earth ion doped phosphors for dye-sensitized solar cells applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, p.17546–17559, 2016.
- ² RUNOWSKI, M. *et al.* Optical pressure nano-sensor based on lanthanide doped SrB₂O₄:Sm²⁺ luminescence – Novel high-pressure nanomanometer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 585-591, 2018.
- ³ HE, W. *et al.* Sol-gel synthesis of biocompatible Eu³⁺/Gd³⁺ co-doped calcium phosphate nanocrystals for cell bioimaging. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 902-909, 2017.
- ⁴ RAMASAMY, P. MANIVASAKAN, P. KIM, J. Upconversion nanophosphors for solar cell applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 34873-34895, 2014.
- ⁵ LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors-from fundamentals to applications. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 45, p. 2090-2136, 2016.
- ⁶ PALILA, F. C.; LEVINE, A. K.; TOMKUS, M. R. Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl₂O₄ activated by divalent europium. **Journal of Electrochemical Society**, v. 115, p. 642-644, 1968.
- ⁷ PENG, M.; HONG, G. Reduction Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in a oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu. **Journal of Luminescence**, v. 127, p. 735-740, 2007.
- ⁸ CHATTERJEE, R. *et al.* Neutralizing the Charge Imbalance Problem in Eu³⁺-Activated BaAl₂O₄ Nanophosphors: Theoretical Insights and Experimental Validation Considering K⁺ Codoping. **ACS Omega**, v. 3, p. 788–800, 2018.

-
- ⁹ KAKIHANA, M. Invited Review "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides*. **Kluwer Academic Publishers**, Netherlands, v. 6, p, 7 – 55, 1996.
- ¹⁰ WIEDEMANN, E. Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung " (On fluorescence and phosphorescence), **Annalen der Physik**, v. 34, p. 446-463, 1888.
- ¹¹ COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester: John Wiley. 2006. 236p.
- ¹² GRIBKOVSKII, V. P. Theory of Luminescence. In Vjj D.R. (eds) Luminescence of Solids. **Springer**, Boston, MA. 1998.
- ¹³ LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors – from Fundamentals to applications. **Chemical Royal Society Reviews**, v. 45, p. 2090-2136, 2016.
- ¹⁴ CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T. Nomenclature of Inorganic Chemistry-IUPAC Recommendations 2005. **Cambridge: RSC Publ.**, 2005.
- ¹⁵ BUNZLI, J. C.; PIGUETB, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**., v. 34, p. 1048–1077, 2005.
- ¹⁶ WELLER, M.; OVERTON, T. ROURKE, J. ARMSTRONG, F. **Química Inorgânica**: 6. ed. São Paulo: Bookman, 2014.
- ¹⁷ BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Springer, 1996.
- ¹⁸ HUHEEY, J. E. *et al.* **Inorganic chemistry**: Principles of structure and reactivity. 4 ed. New York: Pearson Education, 2008.
- ¹⁹ SABBATINI, N. *et al.* Photophysical properties of europium(II) cryptates. **Journal Physical Chemistry**, v.88, p. 1534-1537, 1984.

-
- ²⁰ TILLEY, T. D. *et al.* Divalent lanthanide chemistry. Preparation of some four- and six-coordinate bis[(trimethylsilyl)amido] complexes of europium(II). Crystal structure of bis[bis(trimethylsilyl)amido]bis(1,2-dimethoxyethane)europium(II). **Coordination Chemistry Reviews**, v. 20, p. 551-554, 1981.
- ²¹ Blasse, G. On the nature of the Eu^{2+} . **Basic Solid State Physics**, v. 55, p. k131-k134, 1973.
- ²² CAMACHO, S. A. **Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz.** 2013. Dissertação (Mestrado em Química)-Faculdade de ciências e tecnologia-UNESP, Presidente Prudente, 2013.
- ²³ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. In: Lever, A. B. P. Coordination chemistry reviews. **Science Direct**, 2015.
- ²⁴ YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. Practical Applications of Phosphors. **CRC Press**, 2006.
- ²⁵ PURT, G. Binary System $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$. **Radex Rundschau**, v. 4, p. 201, 1960.
- ²⁶ LARSSON, A. K. *et al.* On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl_2O_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v 181, p.1816-1823, 2008.
- ²⁷ HUANG, *et al.* Structural, ferroelectric and pyroelectric properties of nonstoichiometric ceramics based on BaAl_2O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 55, p. 119-124, 1993.
- ²⁸ KAUR, J. *et al.* Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A review. **Research Chemical Intermed**, v. 41, p. 2317-2343, 2015.

-
- ²⁹ LARSSON, A. K. *et al.* On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal BaAl₂O₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v 181, p.1816-1823, 2008.
- ³⁰ GOMES, M. A. **Produção do BaAl₂O₄ dopado com Eu³⁺ em baixa temperatura: Investigação da influência da rota de síntese, temperatura e tempo de calcinação nas propriedades ópticas.** 1 v. (Doutorado em Física) – Núcleo de Pós Graduação em Física. Universidade Federal de Sergipe, 2017.
- ³¹ MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; MURAYAMA, Y. A New long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p. 2670-2673, 1996.
- ³² PAPPALARDO, R. G. Fluorescent lamp with improved color rendering index and brightness. **U. S. Patent n. 5 838 101**, nov/1998.
- ³³ MAIHOLD, B.; HOGE, C. Aluminate phosphors. **D. D. Patent n. 152 575**, aug/1980.
- ³⁴ AITKEN, B. G.; DEJNEKA, M. J.; POWLEY, M. L. Tm-doped alkaline earth aluminate glass for optical amplification at 1460 nm. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 349, p. 115-119, 2004.
- ³⁵ PENG, M.; HONG, G. Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄: Eu. **Journal of Luminescence**, v. 127, p. 735-740, 2007.
- ³⁶ Vrankić, *et. al.* Chromium Environment within Cr-Doped BaAl₂O₄: Correlation of X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy Investigations. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 11127–11135, 2015.

-
- ³⁷ LIN, H. *et al.* Soot oxidation and NO_x reduction over BaAl₂O₄ catalyst. **Combustion and Flame**, v. 156, p. 2063-2070, 2009
- ³⁸ XING, D. S. *et al.* A bluish green barium aluminate phosphor for PDP application. **Material Letters**, v. 60, p. 3217–3220, 2006.
- ³⁹ ROH, H. S. *et al.* Enhanced photoluminescence property of Dy³⁺ co-doped BaAl₂O₄:Eu²⁺ green phosphors. **Ceramics International**, v. 38, p. 443–447, 2012.
- ⁴⁰ SUN, F.; ZHAO, J. Blue-green BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ phosphors synthesized via combustion synthesis method assisted by microwave irradiation. **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 326, 2011.
- ⁴¹ LEPHOTO, M. A. *et al.* Synthesis and characterization of BaAl₂O₄:Eu²⁺ co-doped with different rare earth ions. **Physica B:Condensed Matter**, v. 407, p. 1603-1606, 2012.
- ⁴² SINGH, V. *et al.* Photoluminescence and EPR investigation of combustion synthesized BaAl₂O₄:Cr³⁺. **Journal of Pure and Applied Physics**, v. 47, p. 439–440, 2009.
- ⁴³ Ryu, H.; Bartwal, K.S. Preparation of crystalline fibres of codoped BaAl₂O₄: Eu²⁺: Cr³⁺. **Crystal Research and Technology**, v. 44, p. 69–73, 2009.
- ⁴⁴ REZENDE, M. V. S. *et al.* The optical properties of Eu³⁺_doped BaAl₂O₄: A computational and spectroscopic study. **Optical Materials**, v. 34, p. 1434–1439, 2012.
- ⁴⁵ WIGLUSZ, R. J.; GRZYB, T. Solgel synthesis of micro and nanocrystalline BaAl₂O₄:Eu³⁺ powders and their luminescence properties. **Optical Materials**, v. 36, p. 539-545, 2013.

⁴⁶ PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent n.3 330 697**, jul/1967.

⁴⁷ STUBICAN, V. S.; HELLMANN, J. R. IN: HEUER, A. H., HOOBS, L. W. Science and Technology of Zirconia. Columbus: **American Ceramic Society**, p. 25-36, 1981. (Coleção Advances in Ceramics, n. 24).

⁴⁸ COSTA, A.C. F. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**. v.52, n.324, p.255-259, 2006.

⁴⁹ RAJU, G. S. R.; PAVITRA, E.; YU, J. SU. Pechini synthesis of lanthanide (Eu³⁺/Tb³⁺ or Dy³⁺) ions activated BaGd₂O₄ nanostructured phosphors: an approach for tunable emissions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p.18124-18140, 2014.

⁵⁰ DANKS, A. E.; Hall.; S. R.; Schnepf Z.; The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Material Horizons**, v.3, p. 91-112, 2016.

⁵¹ LIN, J. *et al.* Multifunctional Oxide Optical Materials via Versatile Pechini-Type Sol-gel Process: Synthesis and Characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 5835-5845, 2007.

⁵² SAKKA, S. HANDBOOK of SOL-GEL SCIENCE and TECHNOLOGY – Processing, Characterization and Applications/Sumio Sakka – Boston/Dordrecht/London, **Kluwer Academic Publishers**, 2004, p.59-74.

⁵³ ZHANG, S.C. *et al.* Synthesis of yttrium barium copper oxide (YBa₂Cu₃O_{7-x}) fibers from an organic acid solution. **Journal Material Research**, v. 5, p. 1806- 1812, 1990.

⁵⁴ CHO, S.G.; JOHNSON, P.F.; CONDORATE, R.A. Thermal decomposition of (strontium, titanium) organic precursors during the Pechini process, **Journal Material Science**. v. 25, p. 4738- 4744, 1990.

-
- ⁵⁵ KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, p. 1427-1443, 1999.
- ⁵⁶ TAI, L. W.; LESSING, P.A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, v. 7, Issue 2, p.502-510, fev/1992; Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. **Journal of Materials Research**. v. 7, Issue 2, p.511-519, 1992.
- ⁵⁷ SUNDE, T. O. L *et al.* Transparent and conducting ITO thin films by spin coating of an aqueous precursor solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.15740-15749, 2012.
- ⁵⁸ ZHOU, L., SHI, J., GONG, M. Synthesis and luminescent properties of BaGd₂O₄: Eu³⁺ phosphor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Guangzhou, v. 68, p. 1471-1475, 2007.
- ⁵⁹ RUDISILL, S. G. *et al.* Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement. **American Chemical Society**, v. 25, p. 745-753, 2012.
- ⁶⁰ DE QUEIROZ, T. B. *et al.* Luminescence characteristics of YAP:Ce scintillator powders and composites. **Optical Materials**, v. 32, p. 1480-1484, 2010.
- ⁶¹ BISPO JR, A. G.; SHINOHARA, G. M. M.; PIRES, A. M.; CARDOSO, C. X. Red phosphor based on Eu³⁺-doped Y₂(MoO₄)₃ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. **Optical Materials**. v.84, p.137 - 145, **2018**
- ⁶² HIRATSUKA, R. S.; SANTILI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.

⁶³ REISFELD, R. Prospectsofsol-geltechnologytowards luminescente materials. **Optical Materials**, v. 16, p. 1-7, 2001.

⁶⁴ NIEDERBERGUER, M.; PINNA, N. **Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application**:1.ed. London: Editora Springer,2009.

⁶⁵ AVCI, N. **Sol-gel processes for protection and synthesis of luminescent materials**. 2012. 174 f. Tese (Doutorado em Física) – Faculty of Sciences, Ghent University, Bélgica, 2012.

⁶⁶ LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.Sol-gel chemistry.**Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 145, p. 11-19, 1992.

⁶⁷ LIVAGE, J.; SANCHEZ, C.; HENRY, M.; DOEUFF, S. The chemistry of the sol-gel process. **Solid State Ionics**. v. 32/33, p. 633-638, 1988.

⁶⁸ LICHTENBERGER, R.; SCHUBERT, U. Chemical modification of aluminium alkoxides for sol–gel processing. **Journal of Materials Chemistry**. v. 20, p. 9287–9296, 2010.

⁶⁹ LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.

⁷⁰ PRIBIL, R. Present state of complexometry-IV: determination of rare earths. **Talanta Review**, v. 14, p. 619 – 627, 1967.

⁷¹ CAMACHO, S.A. *et al.* Nanostructured hybrid films containing nanophosphor: Fabrication and electronic spectral properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v.541, p. 365–371, 2012.

-
- ⁷² KURIHARA, L. K.; SUIB, S. L. Sol-gel synthesis of ternary metal oxides. 1 Synthesis e characterization of MAl_2O_4 (M = Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Zn, Mn, Cd, Ca, Hg, Sr, and Ba) and lead aluminum oxide ($\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$). **Chemistry of materials**, v. 5, p. 609-613, 1993.
- ⁷³ YOLDAS, B.E. Thermochemically induced photoluminescence in sol-gel-derived oxide networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147/148, p. 614 – 620, 1992.
- ⁷⁴ ALMEIDA, M. **Produção do BaAl_2O_4 dopado com Eu^{3+} em baixa temperatura: Investigação da influencia da rota de síntese, temperatura e tempo de calcinação nas propriedades ópticas.** 2017. 94f. Tese (Doutorado em física)-Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- ⁷⁵ KUMAR, S., MESSING, G. L., WHITE, W. B. Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. **Journal of the American Ceramic Society**.v. 76, p. 617-624, 1993.
- ⁷⁶ PHULE, P.P. RISBUD, S. H. Sol-Gel Synthesis of Barium Titanate Powders Using Barium Acetate and Titanium(IV) Isopropoxide. **Advanced Ceramic Materials**, v. 3, p. 183-85,1988.
- ⁷⁷ PHULE, P. P.; RISBUD, S. H. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂ system.**Journal of Materials Science**, v. 25 (2),p.1169-118, 1990.
- ⁷⁸ LÓPEZ, M .D. C. B.; FOURLARIS, G.; RAND, B. Characterization of barium titanate powders: Barium carbonate identification. **Journal American Ceramic Society**, v. 82, p. 1777–1786, 1999.
- ⁷⁹ ZHAO, Y.; ZHANG, Y. Microstrain and grain-size analysis from diffration peak width and graphical derivation of high-pressure thermomechanics. **Journal of Applied Crystallography**, v.41. p.1095-1108, 2008.

⁸⁰ ZHANG, C. *et al.* A novel method for the synthesis of nano-sized BaAl₂O₄ with thermal stability. **Journal of Crystal Growth**, v. (3-4), p.317–323, 2003.

⁸¹ HUHEEY, J.E *et al.*, **Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity**, HarperCollins College Publishers, 4 ed., 1993.

⁸² PATHAK, P., KURCHANIA, R. Study of photoluminescence and thermoluminescence properties of BaAl₂O₄ (Eu²⁺, Dy³⁺) phosphor synthesized by solution combustion method. **Radition Physics and Chemistry**, v. 127, p. 56-61, 2016.

⁸³ GHOSH, S. *et al.* Synthesis of barium titanate nanopowder by soft chemical process. **Metrials Letters**, v. 61, p. 538-541, 2007.

⁸⁴ MILLER, F.A., WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1253-1294, 1952.

⁸⁵ KOLESOVA, V. A. Infrared absorption spectra of synthetic alkali and alkaline-earth metal aluminates. **Optika i Spektroskopiya**, v. 10, p. 414-17, 1961.

⁸⁶ KOLESOVA, V. A. Spectroscopic criterion of aluminum coordination in anionic frameworks. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya**, p. 2082-2084, 1962.

⁸⁷ SCHROEDER, R. A., LYONS, L. L. Infra-red spectra of the crystalline inorganic aluminates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry** , v. 28, p. 1155-1163, 1966.

⁸⁸ ZHAI, B. *et al.* Blue-green afterglow of BaAl₂O₄:Dy³⁺ phosphors. **Materials Research Bulletin**, v. 75, p. 1-6, 2016.

-
- ⁸⁹ MISHRA, D. *et al.* Characterization of Products Obtained during Formation of Barium Monoaluminate through Hydrothermal Precipitation–Calcination Route. **Journal of the American Ceramic Society**. v. **85**, p. 437–443, 2002.
- ⁹⁰ CHEN, X.Y. *et al.* Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(\text{Eu}^{3+}), \text{Dy}^{3+}(\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})$ phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents. **Optical Materials**. v. **34**, p 48–55, 2011.
- ⁹¹ SUN, W. *et al.* Effects of reaction time and citric acid contents on the morphologies of BaCO_3 via PVP-assisted method. **Materials Research Bulletin**, v. **43**, p. 1099–1105, 2008.
- ⁹² LEAL, E. *et al.* NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. **Material Research Bulletin**. v. **46**, p 1409–1413, 2011.
- ⁹³ KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, **Z. Technical Physics**. (Leipzig), v. **12**, p. 593 – 601, 1931.
- ⁹⁴ SHAO, B. *et al.* Two-Step Synthetic Route to $\text{GdOF}:\text{Ln}^{3+}$ Nanocrystals with Multicolor Luminescence Properties. **Dalton Trans.**, v. **45**, p. 2485–2491, 2016.
- ⁹⁵ SHANG, M.; LI, C.; LIN, J. How to Produce White Light in a SinglePhase Host?. **Chemical Society Reviews**, v. **43**, p. 1372–1386, 2014.
- ⁹⁶ Chatterjee, R. *et al.* Neutralizing the Charge Imbalance Problem in Eu^{3+} -Activated BaAl_2O_4 Nanophosphors: Theoretical Insights and Experimental Validation Considering K^+ Codoping. **ACS Omega**, v. **3**, p. 788–800, 2018.
- ⁹⁷ Poort, S. H. M.; Blokpoel, W. P.; Blasse, G. Luminescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate. **Chemistry of Materials**, v. **7**, p. 1547–1551, 1995.
- ⁹⁸ YAO, S.; XUE, L.; YAN, Y. Properties Of Eu^{3+} Luminescence In The Monoclinic $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, **Ceramics – Silikáty**, v. **55**, p. 251–255, 2011.

-
- ⁹⁹ CARNALL, W. T. *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal lanthanum fluoride (LaF₃). **Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 3443 – 3457, 1989.
- ¹⁰⁰ R.J. WIGLUSZ, T. GRZYB. Sol–gel synthesis of micro and nanocrystalline BaAl₂O₄:Eu³⁺ powders and their luminescence properties, **Optical Materials**, v. 36, p. 539–545, 2013.
- ¹⁰¹ FIACZYK, K.; ZYCH, E. On the peculiarities of Eu³⁺ and Eu²⁺ luminescence in Sr₂GO₄ host. **RSC Advances**, v. 6, p. 91836-91845, 2016.
- ¹⁰² REZENDE, M. V. S.; VALERIO, M. E. G. JACKSON, R. A. Study of Eu³⁺/ Eu²⁺ reduction in BaAl₂O₄:Eu prepared in different gas atmospheres. **Materials Research Bulletin**, v. 61 p. 348–351, 2015.
- ¹⁰³ XIE, H. *et al.* Abnormal Reduction, Eu³⁺ → Eu²⁺, and Defect Centers in Eu³⁺-Doped Pollucite, CsAlSi₂O₆, Prepared in an Oxidizing Atmosphere. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 827–834, 2014.
- ¹⁰⁴ GUO, C. *et al.* Study on the stability of phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ in water and method to improvits moisture resistance. **Materials Chemistry and Physics**, v.106, p. 268-272, 2007.
- ¹⁰⁵ RACK, P.D. *et al.* Materials used in electroluminescent Displays. **Material Research Society Bulletin**, v. 21, p. 49, 1996.
- ¹⁰⁶ MCCAMY, C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates, **Color Research Applications**, v. 17, p. 142-144, 1992.
- ¹⁰⁷ RAKOVA, N.; MACIEL, G. S. Energy transfer mechanism for generation of white light in Tb³⁺-doped calcium aluminosilicate amorphous powder, **Journal of Luminescence**, v. 190, p. 249–253, 2017.

-
- ¹⁰⁸ SÁ, G.F. *et al.* Spectroscopic Properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- ¹⁰⁹ CARNALL, W. T. Em Handbook. **On the physics and chemistry of rare earths**; Gschneider Jr., K.; Eyring, L., eds.; North Holland: Amsterdam, chap. 24, 1979.
- ¹¹⁰ XIE, C. *et al.* First-principles calculations of the dielectric and vibrational properties of ferroelectric and paraelectric BaAl₂O₄. **Physics Letters A**, v. 378, p. 1867-1870, 2014.
- ¹¹¹ MOURA, R.T. *et al.* On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 420-430, 2016.
- ¹¹² MALTA, O. L. *et al.* Theoretical Intensities of 4f \leftrightarrow 4f Transitions Between Stark Levels of the Eu³⁺ Ion in Crystal, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, p. 587, 1991.
- ¹¹³ MA, Y. *et al.* Microstructure, Luminescence, and Stability of a Europium Complex Covalently Bonded to an Attapulgite Clay, **Journal of Physical and Chemistry B**, v. 113, p. 14139–14145, 2009.
- ¹¹⁴ ZHOU, L. YAN, B. Sol–gel synthesis and photoluminescence of CaSiO₃:Eu³⁺ nanophosphors using novel silicate sources, **Journal of Physical and Chemistry B**, v. 69, p. 2877-2882, 2008.
- ¹¹⁵ DACANIN, L. *et al.* Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from Zn₂SiO₄:Eu³⁺ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method, **Physica B**, v. 406, p. 2319–2322, 2011.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 20/07/2018


Assinatura do autor