

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo
desta dissertação será
disponibilizado somente
a partir de 22/06/2020.



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

$\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 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 P6_322 , 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 BaAl_2O_4 doped or not with Eu^{3+} 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 $300\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ and calcination at $1000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$. 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 BaAl_2O_4 hexagonal major phase, spatial group P_6322 , with Ba^{2+} 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 Eu^{3+} transitions in the two sites of Ba^{2+} , 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, $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) via MP method under oxidizing atmosphere exhibited anomalous emission of Eu^{2+} , 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 Eu^{2+} .

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: Difratogramas 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: Difratogramas 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: Difratogramas 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: Difratogramas 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: Difractogramas 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^{11,17}.

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.

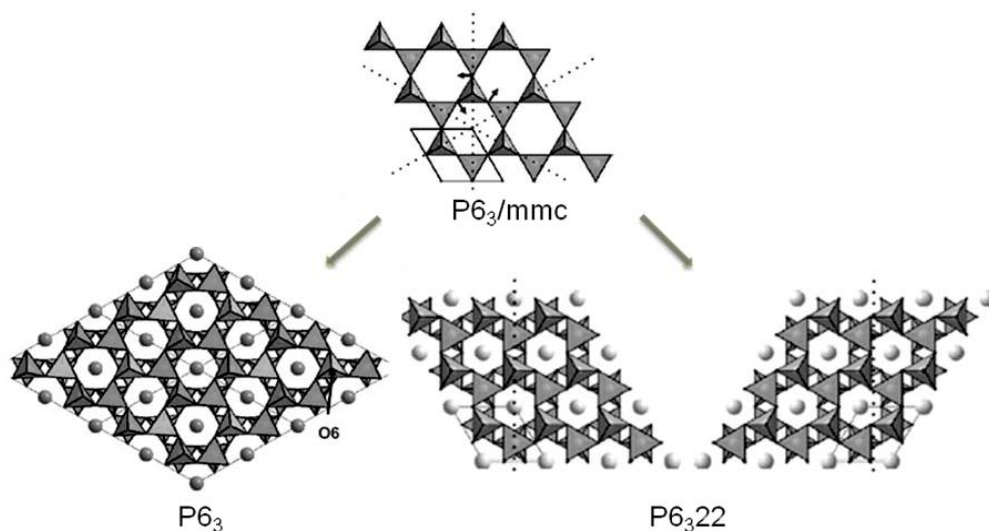
Fontes: Baseada em ²² e ²³.

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

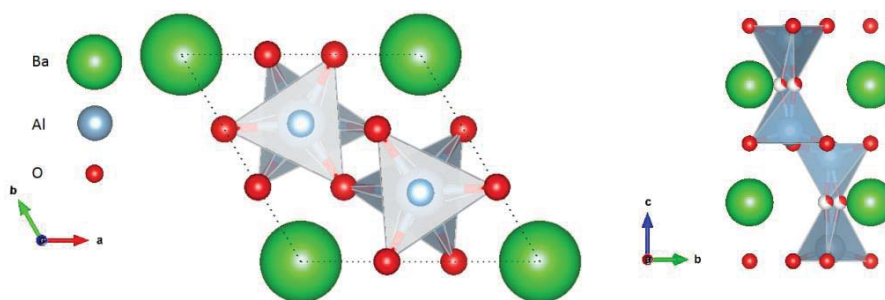
“stuffed β -tridimit”, ou β -tridimita preenchida da conformação hexagonal do BaAl_2O_4 obtida da cristalização a altas temperaturas a qual foi estudada por Huang, et. al., 1994²⁷. Para esta, são observadas a estrutura ferroelétrica P6_3 , a temperatura ambiente e a estrutura paraelétrica P6_322 a altas 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 conseqüentemente 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, $BaAl_2O_4:Cr^{3+}$, 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 $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$, 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 $BaAl_2O_4:Eu^{3+}$, 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.

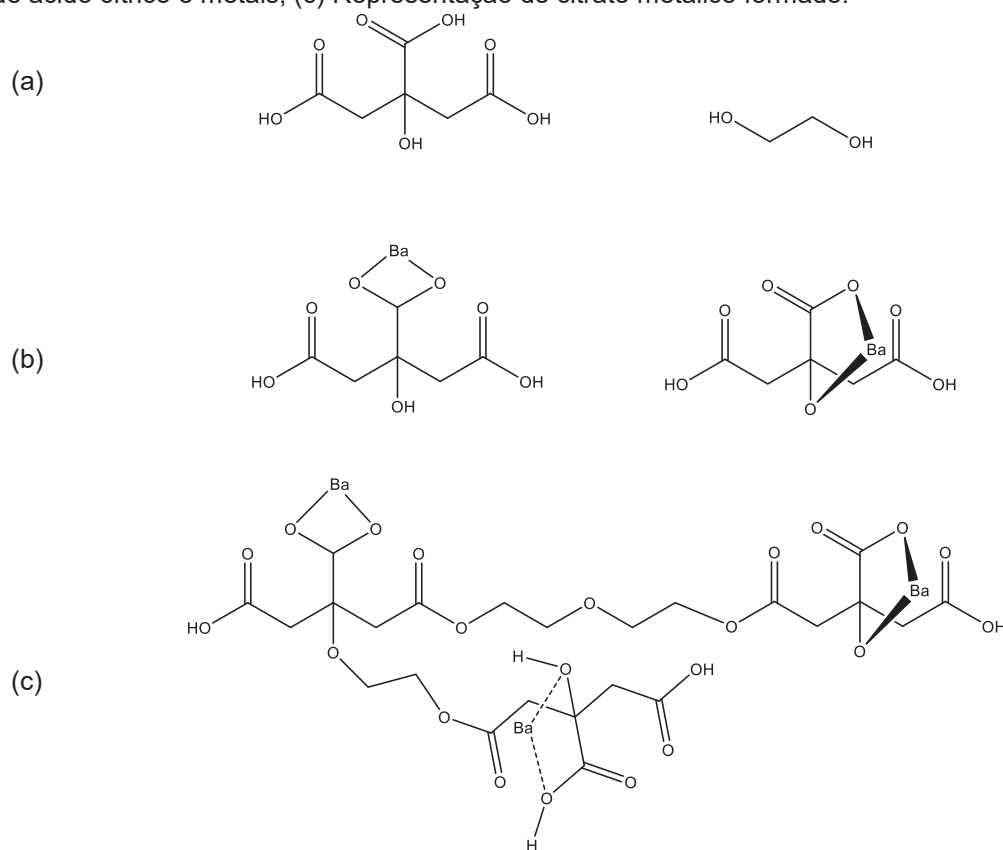
1.3 Método Pechini

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

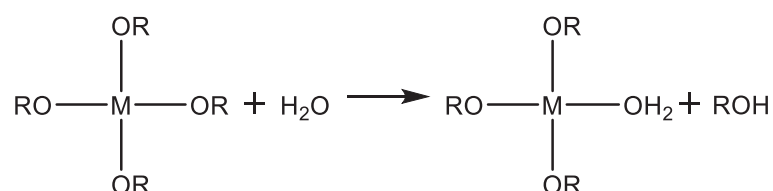
Existem relatos da química sol-gel desde o século 19, onde se observou a formação de um gel a partir de um alcóxido de sílcio exposto ao ar⁶² sendo que em 1864, Thomas Graham já obtinha géis de sílica. No entanto, a primeira aplicação deste método em escala industrial se deu em 1939 pela Schott Glass, 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.

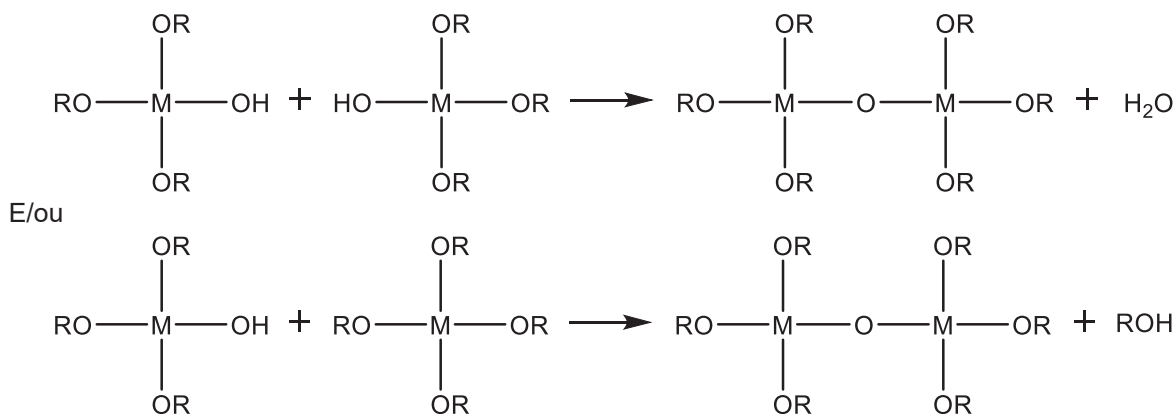
O processo sol-gel pode apresentar algumas vertentes que resultam em métodos distintos de acordo com os precursores utilizados. A utilização de água como solvente e ligante leva a reações inorgânicas de polimerização, as quais transformam uma solução precursora em um sólido inorgânico, origina o “método 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.

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 esferoidal.

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.

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.
- ²⁸KAUR, 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