

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

Ana Luiza de Abreu Esteves

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Ana Luiza de Abreu Esteves

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição
 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2024

E79s

Esteves, Ana Luiza de Abreu

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição
CaAl₁₂O₁₉:Mn / Ana Luiza de Abreu Esteves. -- Rio Claro, 2024
31 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e
Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Aluminato de cálcio. 2. Manganês. 3. Método dos precursores
poliméricos. 4. Material fotoluminescente. I. Título.

Ana Luiza de Abreu Esteves

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição
 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Professor Doutor Alexandre Mesquita (orientador)

Professor Doutor Adriano José Galvani Otuka

Professor Doutor Fábio Simões de Vicente

Rio Claro, 08 de Novembro de 2024.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Dedico este trabalho às mulheres guerreiras da minha família, sem as quais eu não estaria aqui, em especial à minha avó Dete e à minha mãe Solange.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de demonstrar minha gratidão pela minha mãe pelos inúmeros sacrifícios feitos para me dar o melhor que poderia e me proporcionar uma vida repleta de alegrias, me apoiando sempre nos momentos de necessidade e compreendendo, acreditando nos meus sonhos e que eu seria capaz, com certeza a única coisa mais difícil que a graduação foi aguentar as saudades. Não obstante também preciso expressar que sem ela e sem o apoio dos meus familiares eu não chegaria até este momento, agradeço imensamente a minha avó Dete, meu avô Ari e ao Ed por cuidarem de mim como se fosse a filha de vocês. E a tia Camila, tia Elaine e aos meus irmãos Gui, Bernari e Dora por sempre me apoiarem em tudo e me proporcionarem muitas felicidades. Também gostaria de dedicar um agradecimento especial para meu namorado Pedro por me ajudar nos momentos de desespero, sempre tentando me acalmar quando o pior parecia acontecer, acreditando em mim enquanto eu mesma não acreditava e me alegrando durante essa jornada. Aos meus amigos por deixarem a graduação mais leve e compartilhar as agonias e felicidades, em especial a Yoshimi, a Isadora, a Rafaela, ao Bruno, a Melina, ao Lucas e ao Toninho. E também aos meus amigos de longa data que mesmo de longe nunca me deixaram desamparada, ao Samuel, à Bárbara e ao Yuji. Agradeço veementemente aos meus colegas do grupo de pesquisa, em especial a Roberta, ao Thiago, ao Leonardo, a Naomi, ao Paulo e a Sofia por toda a ajuda e companheirismo durante o projeto. Também agradeço aos professores que me apoiaram, principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita. À Dra. Maria Inês Basso Bernardi (IFSC-USP) pelos dados de difração de raio X, ao Dr. Antonio Carlos Roveda Junior (IQSC-USP) pelas análises térmicas e ao Prof Dr. Fábio Simões de Vicente (Unesp- RC) pela termometria óptica. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pró-Reitoria de Pesquisa (PROPe) pelo fomento à pesquisa. Processo nº 2023/17412-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

Diante do avanço tecnológico, a procura por dispositivos luminescentes sustentáveis, pouco custosos, de síntese fácil e eficientes se tornou uma grande demanda no ramo dos optoeletrônicos. À vista disto, os compostos de aluminato de cálcio dopados com Mn têm atraído significativa atenção devido às suas propriedades físicas, versatilidade e potencial para aplicações tecnológicas variadas. Uma elucidação a isto é que o hexaaluminato de cálcio (CaAl_2O_9) é um ótimo candidato como matriz hospedeira para o Mn^{4+} , o qual luminesce na faixa do vermelho. Como a síntese do CaAl_2O_9 é comumente realizada através da reação do estado sólido, a qual é de difícil obtenção e requer altas temperaturas ($\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$), uma alternativa é a utilização do método dos precursores poliméricos. Este método permite a síntese de óxidos a baixas temperaturas, menor energia, tamanho de partícula controlada, alta pureza, baixo custo e materiais pouco sofisticados. Neste trabalho, as amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}$ foram preparadas através dos métodos dos precursores poliméricos com aquecimento convencional e com alta taxa de aquecimento, obtendo cristais luminescentes com temperaturas de síntese reduzidas (cerca de $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Os difratogramas de raios X mostraram que a temperaturas mais baixas, como $1100\text{ }^\circ\text{C}$, foi notada uma maior presença de fases espúrias, como de Al_2O_3 e CaAl_4O_7 . Isso ocorre devido a baixa temperatura de cristalização do Al_2O_3 , favorecendo a sua formação em menores temperaturas de síntese, para evitar essa formação foram realizadas sínteses com alta taxa de aquecimento. Notou-se que apenas a queima a alta taxa de aquecimento a temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ já reduziu consideravelmente a formação de fases indesejáveis. Análises de fotoluminescência apresentaram um espectro de uma emissão forte no vermelho, centrada aproximadamente em 650 nm , o que mostra que os íons Mn^{4+} foram inseridos com sucesso nos sítios de Al^{3+} .

Palavras-chave: Aluminato de cálcio; Manganês; Método dos precursores poliméricos; Material fotoluminescente.

ABSTRACT

In front of technological development, the search for sustainable, inexpensive, easily synthesized and efficient photoluminescent materials is a wide demand in optoelectronics. In this sense, the Mn-doped calcium aluminate compounds have received remarkable attention due to their physical properties, versatility and potential for varied technological applications. In order to clarify this is that calcium hexaaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) proved to be an excellent candidate for a host matrix for Mn^{4+} , which luminesces in the red range. As the synthesis of calcium hexaaluminate is commonly carried out through the solid state reaction, which is difficult to obtain and requires high temperatures ($\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$), an alternative is to apply the polymer precursor method. This method allows the synthesis of oxides at low temperatures, lower energy, controlled particle size, high purity, low cost and unsophisticated materials. In this work, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ samples were prepared by the polymer precursor method in the conventional heating rate and with high heating rate, obtaining luminescent crystals at reduced atmosphere temperatures (around $1200\text{ }^\circ\text{C}$). X-ray diffractograms demonstrated that at lower temperatures, such as $1100\text{ }^\circ\text{C}$, was noted a high presence of spurious phases, such as Al_2O_3 and CaAl_4O_7 . This presence is associated with the low crystallization temperature of Al_2O_3 , favoring its formation at smaller synthesis temperatures, to avoid this formation of spurious phases, synthesis was carried out with a high heating rate in the annealing. It was noted that just at a high heating rate at a temperature of $1200\text{ }^\circ\text{C}$ already considerably impairs the formation of undesirable phases. Photoluminescence analysis showed a spectrum of strong red emission, centered approximately at 650 nm , which demonstrated that Mn^{4+} ions were successfully inserted into the Al^{3+} site.

Keywords: Calcium Aluminate; Manganese; Polymeric precursor method; photoluminescent material.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
	2.1 Materiais fotoluminescentes	10
	2.2 Aluminato de Cálcio - CaAl_2O_9	12
	2.3 Materiais fotoluminescentes a base de Manganês	14
	2.4 Método dos precursores poliméricos	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	16
	3.1 Materiais	16
	3.2 Tratamentos térmicos	17
	3.3 Técnicas de caracterização	19
	3.3.1 Difractometria de raios X	19
	3.3.2 Espectroscopia de fluorescência	20
	3.3.3 Análises térmicas	21
	a) Termogravimetria (TG)	21
	b) Análise Térmica Diferencial (DTA)	21
	c) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	21
	3.3.4 Termometria óptica	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5	CONCLUSÃO	29
6	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	30

1 INTRODUÇÃO

A luz vem sendo utilizada como forma de transmissão de informações através de dispositivos semicondutores, os quais transformam a corrente elétrica em luz e vice-versa [1], alguns exemplos destes materiais são as células solares e os LED's (do inglês *light-emitting diode* - diodo emissor de luz). Acerca do avanço da optoeletrônica, há a crescente necessidade de se desenvolver materiais luminóforos mais sustentáveis, não custosos, de síntese fácil e eficientes [2]. Assim, os LED's brancos se tornaram uma das fontes de iluminação mais abrangentes devido a sua economia de energia, tamanho reduzido, durabilidade e aplicabilidade [3].

Os LED's brancos podem ser compostos pelos luminóforos vermelho, azul e verde (designados pela sigla RGB, do inglês *red, blue, green*). Mas os luminóforos de emissão na faixa do vermelho puro são de difícil aquisição, sendo normalmente obtidos através de nitretos ou fluoretos dopados por terras raras (Eu^{2+} , Tb^{3+} ou Dy^{3+}) por possuírem grande capacidade luminescente e estabilidade térmica [4]. No entanto, estes componentes são de difícil aquisição por serem quimicamente instáveis, sensíveis ao ar por reagirem com o oxigênio, dispendiosos e podem formar subprodutos tóxicos [3] [5].

Assim, a atenção foi atraída para estudos sobre formas alternativas para a obtenção de materiais luminescentes no vermelho. Os nitretos e fluoretos dopados com o metal de transição Mn^{4+} surgiram como ótima escolha para substituir a dopagem com terras raras, devido ao seu bom grau de absorção, por ser sintetizado de forma fácil, ser abundante na terra e, principalmente, luminescer na faixa do vermelho [3]. No entanto, sua síntese envolve questões de toxicidade e agentes poluentes. Conjuntamente, houve um grande interesse no ramo da optoeletrônica em compostos binários de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, devido a suas propriedades refratárias, por ser um material quimicamente estável, abundante na terra, sustentável e por possuir uma ampla gama de aplicações tecnológicas devido a suas propriedades elétricas e ópticas [3].

Devido a estas características, o hexaaluminato de cálcio CaAl_2O_9 (CA_6) se tornou um ótimo candidato para matriz hospedeira para o Mn^{4+} , formando um material luminescente através de uma dopagem. A sua aquisição normalmente é realizada por meio do método de reação do estado sólido, a qual requer altas temperaturas (aproximadamente $1650\text{ }^\circ\text{C}$), o que leva a uma alta taxa de energia empregada e consequente custo mais elevado. Assim, houve uma comoção referente a técnicas que utilizam menores temperaturas na síntese de CA_6 [6].

O método dos precursores poliméricos surgiu como uma possibilidade para a obtenção do material a partir de temperaturas inferiores e menor energia, além de ser um método que não necessita de aparelhos sofisticados e ser relativamente pouco custoso. Este método tem como base a quelação ou complexação dos cátions através de um ácido hidroxicarboxílico com o objetivo de eliminar a maior parte de material orgânico do produto final. Este método também proporciona um maior controle de tamanho de partícula, homogeneidade química e alta pureza, além de não necessitar de reagentes caros. Trabalhos com a preparação do hexaaluminato de cálcio através deste método são escassos e ressaltam a presença de fases secundárias indesejadas, como o CaAl_4O_7 e principalmente o Al_2O_3 [7].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais fotoluminescentes

Materiais luminescentes são substâncias que ao serem excitadas por algum tipo de energia externa são capazes de emitir energia eletromagnética, a qual normalmente é na região da luz visível [8] [9]. Estes materiais estão amplamente presentes no nosso cotidiano, como em lâmpadas fluorescentes, na tela dos celulares, nas televisões e até nas pulseiras “brilhantes” que são dadas em festas [5]. A luminescência é dividida em diversas categorias a depender da forma de energia a qual esse material é excitado.

Os materiais fotoluminescentes são excitados a partir da energia eletromagnética ultravioleta ou na faixa do visível. Os átomos do material fotoluminescentes em seu estado fundamental de energia absorvem os fótons decorrentes da energia eletromagnética incidida, e, dessa maneira, os elétrons são promovidos a um estado eletrônico excitado (estado de maior energia). Este estado excitado é instável, então o elétron busca voltar ao estado fundamental liberando a energia sobressalente [9]. Essa emissão ocorre na forma de energia eletromagnética que pode ocorrer na faixa do visível e como uma emissão não radiativa [8].

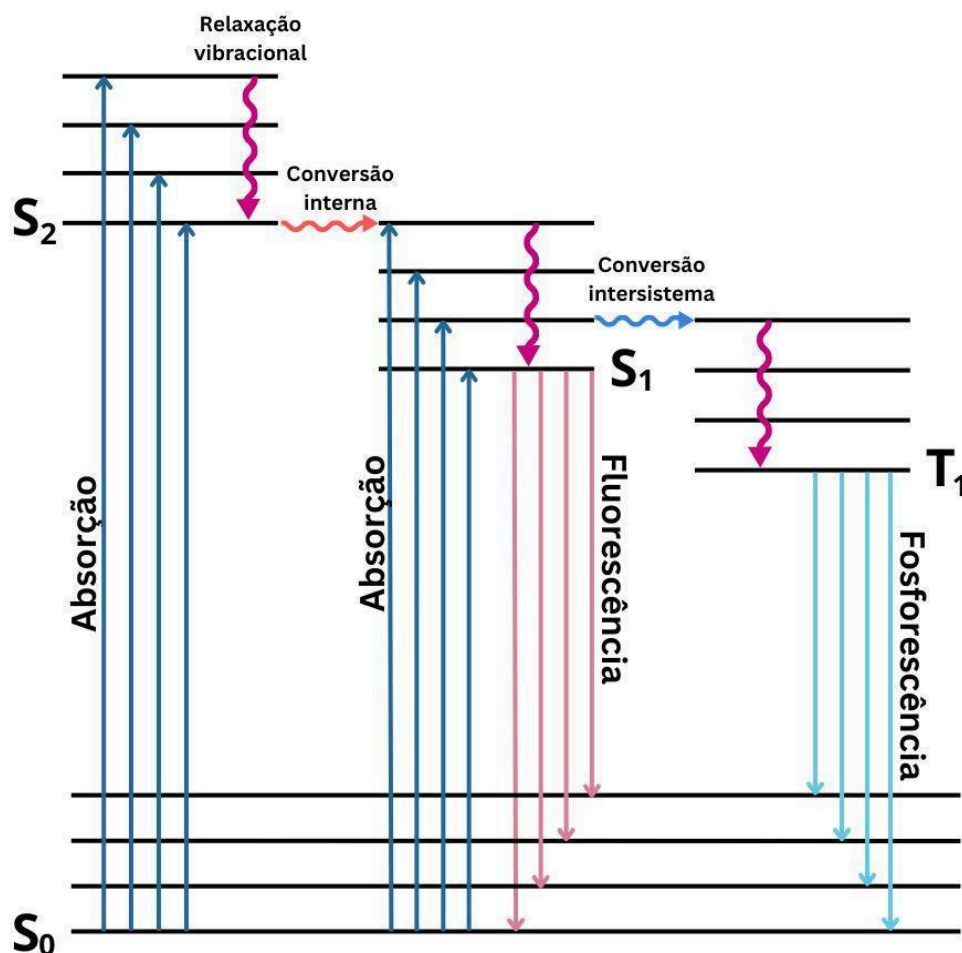


Figura 1. Diagrama de Jablonski.

Para compreender melhor o fenômeno de absorção e emissão de energia eletromagnética é conveniente analisar o Diagrama de Jablonski (Figura 1). A letra S indica o estado singleto, no qual os elétrons possuem spins emparelhados (ou seja, opostos) resultando em uma multiplicidade igual a 1 ($M=2S+1$ onde S é o número quântico total de spins); em que S_0 é o estado fundamental de energia e S_1 e S_2 são os estados excitados de energia. O T indica o estado tripleto, no qual os elétrons têm spins paralelos e, portanto, a multiplicidade é 3 já que o número quântico total de spins é igual a 1 [9].

Quando há absorção do fóton, a molécula é promovida do estado fundamental S_0 aos estados excitados singleto de maior energia, essa transição é chamada de singleto-singleto ou de relação permitida de spin. Caso haja a promoção a um nível vibracional mais alto, ocorre uma relaxação vibracional interna para um nível menor de energia dentro do estado. A conversão interna é a tendência de relaxação de estados singletos excitados maiores para o estado S_1 , estas duas relaxações são não radiativas. Mas quando a molécula está nos menores

níveis vibracionais de S_1 há o retorno ao estado fundamental $S_1 \rightarrow S_0$, resultando em uma emissão fluorescente [10].

A molécula que está no estado S_1 também pode realizar uma conversão intersistema para o primeiro estado tripleto excitado T_1 e quando essa molécula decai do estado tripleto para o estado fundamental $T_1 \rightarrow S_0$, há a emissão fosforescente, a qual possui menor energia em relação a emissão fluorescente [10].

2.2 Aluminato de Cálcio - CaAl_2O_9

Os aluminatos vem sendo amplamente estudados devido às suas propriedades estruturais, versatilidade e aplicabilidade tecnológica potencial. E são extensamente utilizados na indústria e sociedade devido a razões como a sua resistividade, sendo aplicados, por exemplo, em argamassas de secagem rápida e em próteses dentárias e ortopédicas [11]. O aluminato de cálcio é um material cerâmico poroso que além de possuir estas características é altamente refratário, o que levou a um grande interesse de estudo das suas propriedades [12].

Desta maneira, passou-se a investigar o mecanismo de formação do aluminato de cálcio, como descrito pelo diagrama de fases presente na Figura 2. Este diagrama demonstra um total de 10 fases deste aluminato, sendo estes dependentes da temperatura e presença de Al_2O_3 [11].

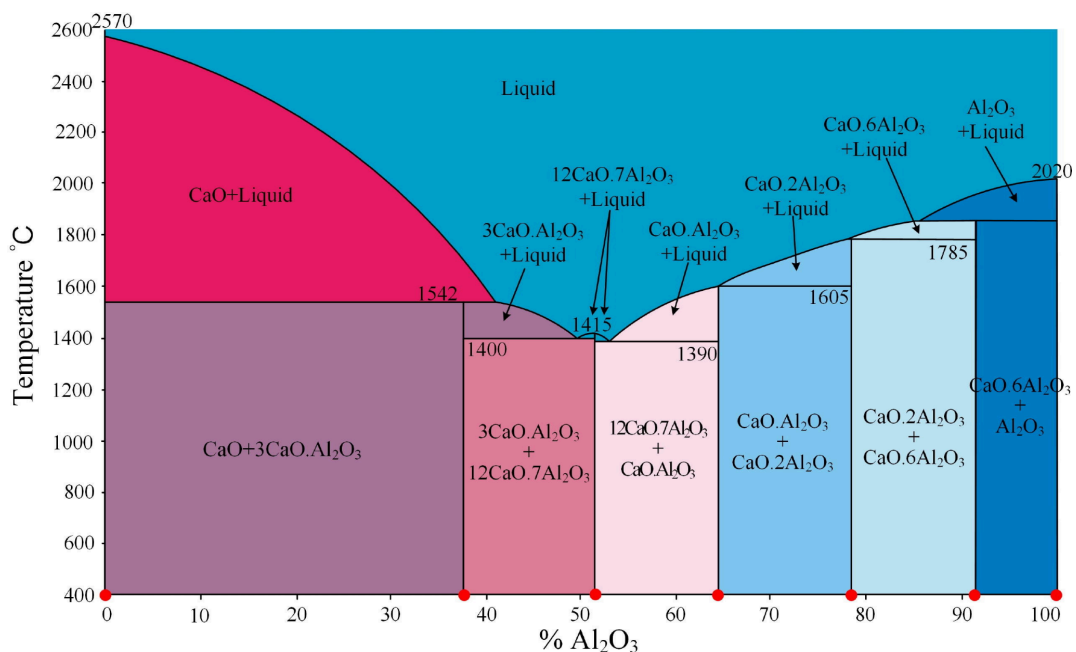
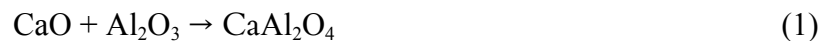


Figura 2. Diagrama de fases do CA_6 em sob pressão atmosférica. Imagem retirada da referência [16].

De acordo com a Figura 2, a presença da forma CA_6 ocorre aproximadamente a 1600 °C, Cinibulk *et al.* [13] demonstrou a cadeia de reações que ocorrem para a formação deste, como descrito abaixo. A formação de CaO e Al_2O_3 necessita de uma menor energia, favorecendo a formação das fases espúrias em temperaturas de síntese mais baixas, assim como em menores taxas de aquecimento [13]. Podemos notar que a formação das fases secundárias é um caminho para a formação da fase principal, tendo uma sobra residual de Al_2O_3 e $CaAl_4O_7$ no produto final.



Assim, quando a energia necessária é atingida, o hexaaluminato de cálcio é formado e possui tipicamente uma estrutura hexagonal de grupo espacial $P63/mmc$, como indicado na Figura 3. Podemos analisar que os átomos de cálcio intercalados as cadeias de alumínio e oxigênio trazem uma certa estabilidade ao material.

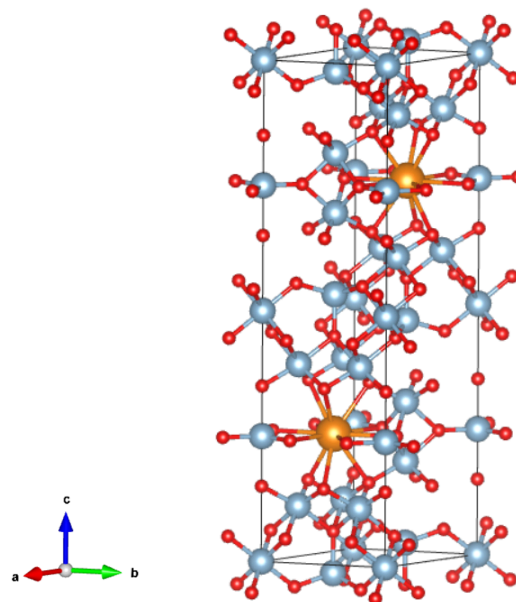


Figura 3. Ilustração da estrutura hexagonal do aluminato de cálcio. As esferas laranjas representam os átomos de Ca, as vermelhas os átomos de O e as azuis os átomos de Al.

2.3 Materiais fotoluminescentes a base do manganês

Óxidos a base de manganês vem recebendo atenção devido a suas características luminescentes, por serem abundantes na Terra e não possuírem subprodutos tóxicos [3]. Em particular, o íon Mn^{4+} possui uma ampla banda de absorção e emissão entre 640 a 700 nm (faixa do vermelho) devido a sua configuração eletrônica $3d^3$ de acordo com o código de transição de Tanabe-Sugano, amplamente utilizado para descrever metais de transição com níveis D parcialmente ocupados [8] [14], como mostra a Figura 4.

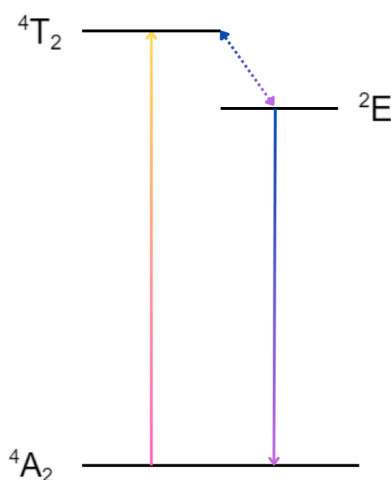


Figura 4. Representação das transições $^2E \rightarrow ^4A_2$ do manganês.

Essa faixa de emissão do Mn^{4+} se dá devido às transições $^2E \rightarrow ^4A_2$, indicadas na Figura 4. Onde a sigla A indica sem degenerescência, E dupla degenerescência, T tripla degenerescência, já o número na parte superior indica a multiplicidade e embaixo a configuração eletrônica [8]. Analisando a Figura 4, pode-se observar que a absorção de energia faz com que os íons passem do estado fundamental 4A_2 para o estado 4T_2 de maior energia. Desse modo, como esse estado possui tripla degenerescência, ele é rapidamente preenchido e essa energia transita para o estado 2E de dupla degenerescência em forma não radiativa. Assim, os íons de Mn^{4+} decaem espontaneamente e como esses íons estão excitados há a emissão de luz na faixa do vermelho [8] [15].

Os aluminatos vem sendo tomados como ótimas alternativas para matriz hospedeira do Mn^{4+} , em especial sítios de Al^{3+} por ser compatível em tamanho com o íon de manganês [3]. Assim, o $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ surgiu como uma opção para um material luminescente na faixa do vermelho.

2.4 Método dos precursores poliméricos

O composto CaAl_2O_9 foi preparado através do método dos precursores poliméricos, o qual consiste na quelação ou complexação dos cátions, objetivando reduzir a mobilidade dos cátions e uma maior homogeneidade da cadeia polimérica. O principal pressuposto da utilização deste método, como citado anteriormente, é a redução da temperatura de síntese.

A complexação dos cátions ocorre entre um ácido hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico utilizado, reagindo com um cátion metálico (como o alumínio, por exemplo) formando um citrato metálico [16]. A este citrato metálico é adicionado um diálcool, como o etilenoglicol. Desta maneira, o grupo hidroxila do álcool (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como resultado dessa reação a formação de água e um dímero éster. Esta reação acontece em cadeia formando um polímero por meio de uma reação de esterificação, como mostrado através da Figura 5 [17]. Uma vez formada a resina polimérica, o material é submetido a tratamentos térmicos de modo a eliminar o material orgânico em atmosfera oxidante. Esse método, além de permitir a obtenção de fases cristalinas em menores temperaturas comparado a outras rotas de preparação, possibilita a inserção de dopantes em proporções estequiométricas [17].

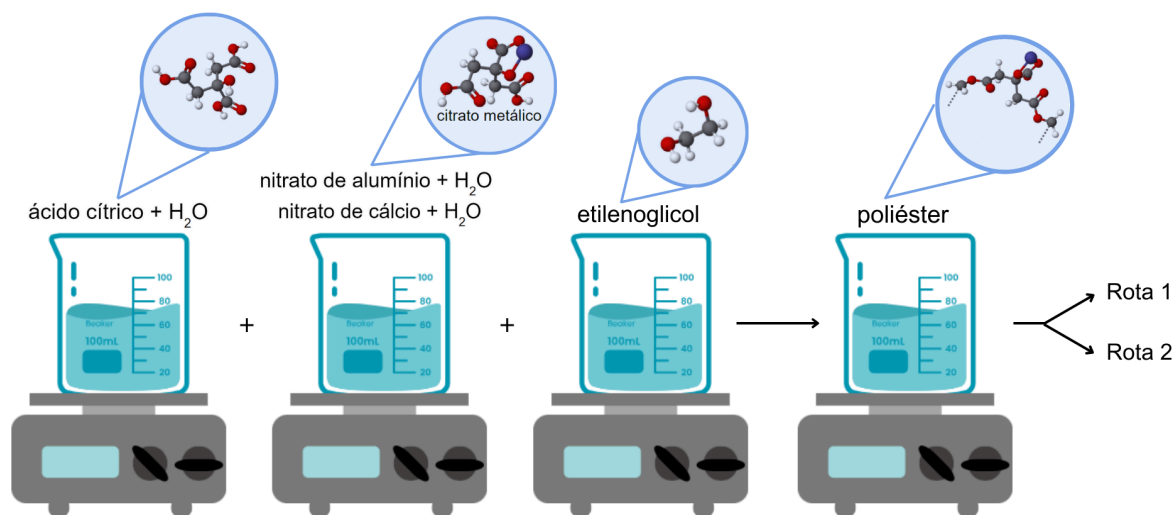


Figura 5. Representação esquemática da síntese realizada através do método dos precursores poliméricos. As esferas brancas simbolizam átomos de H, as vermelhas de O, as cinzas C e as azuis são cátions metálicos (Ca e Al).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A preparação do hexaaluminato de cálcio (CA_6) foi efetuada empregando os reagentes indicados na Tabela 1. Como indica a Figura 5, inicialmente foi diluído o ácido cítrico em água em um agitador magnético a 70 °C e é adicionada a esta mistura o nitrato de alumínio e o nitrato de cálcio ambos também diluídos em água, é importante ressaltar que a proporção utilizada de ácido cítrico para o metal foi a de 3:1. Finalmente é adicionado o etilenoglicol com proporção em massa 40:60 em relação ao ácido cítrico; a esta síntese se dará a abreviação de 1AC. Também foi realizada a síntese nos mesmos parâmetros mas dobrando a quantidade de ácido cítrico e etilenoglicol e mantendo as quantidades dos demais reagentes, a esta síntese se dará a abreviação 2AC. Assim, foram seguidas 2 rotas de tratamento térmico, a Rota 1 seguindo a taxa de aquecimento de 10°C/ min e a Rota 2 seguindo uma queima a alta taxa de aquecimento, ambas realizadas em atmosfera convencional. Estas rotas de queima podem ser conferidas através da Tabela 2.

Tabela 1. Reagentes utilizados na síntese, assim como suas respectivas purezas e procedências.

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Procedência
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Synth
Nitrato de Alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98,0	Vetec
Nitrato de Cálcio	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	$\geq 99,0$	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	$C_2H_4O_2$	99,5	Synth

Tabela 2. Maneiras de preparo das amostras.

Rota 1	Preparação através do método dos precursores poliméricos com queima a taxa de aquecimento de 10°C/ min em atmosfera convencional.
--------	---

3.2 Tratamentos Térmicos

Seguindo a Rota 1, como indica a imagem, após a formação da resina polimérica, é realizado um tratamento térmico a 400 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min por 3 horas com o intuito que seja realizada a pirólise, resultando na eliminação do material orgânico e da água. Nesta fase, é possível a formação de um carbonato misto intermediário e para que se obtenha o composto em sua fase estequiométrica adequada é necessário realizar tratamentos térmicos posteriores. A Figura 6 ilustra esse processo.

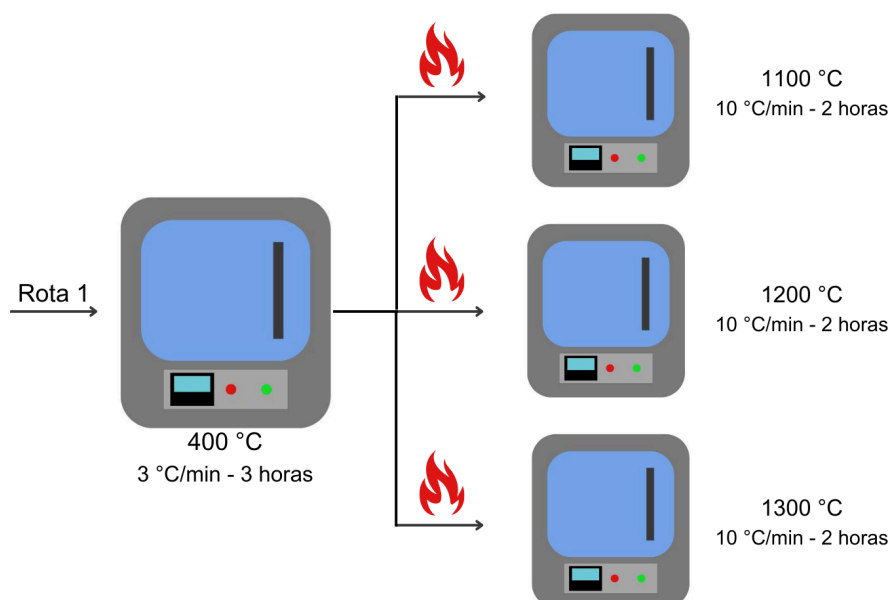


Figura 6. Esquema dos diferentes tratamentos térmicos para a Rota 1.

Como indicado na Figura 6, foram realizados tratamentos térmicos após a queima a 400 °C a temperaturas de 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto por 2 horas para a amostra com 1AC. Na Figura 7 é exibido diagrama esquemático referente à Rota 2.

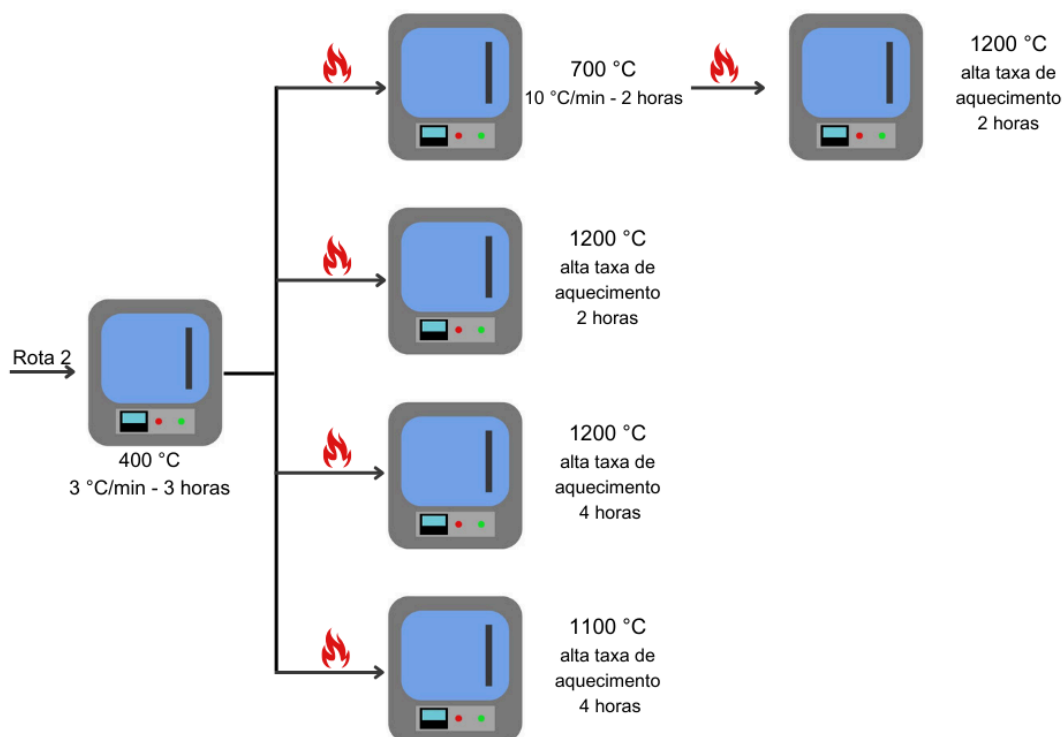


Figura 7. Esquema dos diferentes tratamentos térmicos para a rota 2.

Já na Rota 2, também é realizada a etapa de tratamento térmico inicial a 400 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C por minuto por 3 horas, entretanto os demais tratamentos térmicos são seguidos por uma alta taxa de aquecimento, no qual o material é colocado com o forno já aquecido na temperatura desejada, com o intuito de reduzir o tempo o qual o composto permanece em temperaturas favoráveis a formação de fases espúrias. Assim, foi realizado um tratamento térmico a 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto por 2 horas e depois realizada uma queima a alta taxa de aquecimento a 1200 °C por duas horas para 1AC. Também foi realizada a queima a 1200 °C a uma alta taxa de aquecimento por 4 horas para 1AC. Além disso, foram executadas queimas a alta taxa de aquecimento para 1100 °C por 4 horas e 1200 °C por 2 horas para 2AC.

As referidas amostras foram submetidas às seguintes técnicas de caracterização, com o intuito de analisar suas estruturas e suas propriedades ópticas.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difratomia de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é um procedimento utilizado para a determinação das fases cristalinas das amostras. Essa técnica foi aplicada com a finalidade de vincular as propriedades físicas com as propriedades estruturais; com ela é possível definir qual fase melhor descreve o material, além de estabelecer os parâmetros de rede e as posições atômicas [18].

A difração de raios X ocorre em estruturas cristalinas devido a maneira como a radiação eletromagnética incide nos diferentes planos atômicos do sólido; essa radiação possui comprimentos de onda muito pequenos, os quais são da ordem da distância entre os átomos nesse sólido. Desta maneira, uma fração dessa onda de raios X incidente é dispersa em várias direções pela ação dos elétrons presentes nos átomos que estão na trajetória desse feixe [18].

De acordo com a Figura 8, supondo que dois feixes de raios X incidentes monocromáticos, paralelos e em fase, possuem um comprimento de onda λ e reflitam sobre dois planos atômicos diferentes com um ângulo θ . E considerando uma distância interplanar entre os átomos do sólido d , temos que, se a diferença entre os comprimentos de onda entre estes dois feixes for um número inteiro n , o feixe difratado terá uma diferença de fase de cerca de 180° em relação ao feixe incidente, desta maneira haverá uma interferência construtiva e também será observado um ângulo θ em relação aos dois planos. Esta relação é conhecida como lei de Bragg e pode ser expressa matematicamente como: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ [18].

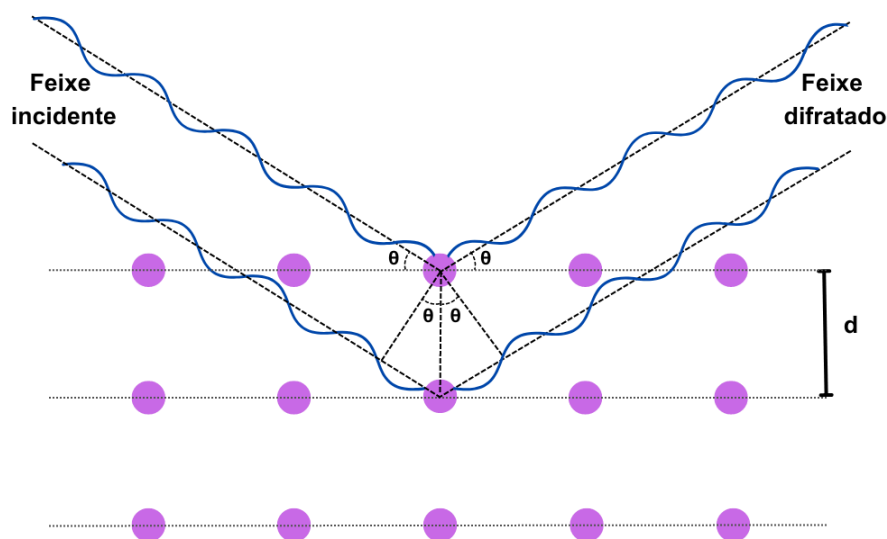


Figura 8. Difração de raios X em uma cadeia atômica.

Desta forma, o difratômetro é o instrumento que expõe o material a uma radiação X monocromática e controla o ângulo de difração, o modificando com uma velocidade angular constante. Assim, este instrumento registra a intensidade do feixe difratado em relação a 2θ (soma entre o ângulo de refração e o de difração) e quando ocorre uma interferência construtiva e a lei de Bragg é obedecida pelos planos cristalográficos há a formação de picos de alta intensidade [18].

O difratômetro utilizado para as análises foi o Rigaku Rotaflex RU200B, radiação K_{α} do cobre – 50 KV, 100 mA, 1,5405 Å. Os dados foram adquiridos em parceria com a Dr. Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.3.2 Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica através da qual é possível identificar as bandas de emissão em relação a luminescência. Isso é obtido por meio do equipamento o qual emite uma frequência variável de feixe de luz que é absorvida ou não pelos elétrons. Quando há a absorção estes saltam da sua órbita inicial para um estado excitado e quando retornam ao estado fundamental eles liberam energia. Esta técnica foi aplicada tanto para a emissão quanto para a excitação em uma das amostras dopada com Mn, com o objetivo de medir a eficácia da emissão luminescente de acordo com a estrutura cristalina do material [15]. O espectrofluorímetro utilizado foi o Varian Cary Eclipse em temperatura ambiente, situado no Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro.

As coordenadas colorimétricas a partir dos dados de espectroscopia de fotoluminescência foram tratados com base no sistema colorimétrico da CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage* - Comissão internacional de iluminação), o qual tem por base a sensibilidade dos cones L, M e S presentes no olho humano, os quais estão relacionados com os comprimentos de onda da luz. A CIE criou um de observador padrão, tomando como alicerce a tricromacia da retina humana, ou seja, dividindo o espectro nas cores vermelho, azul e verde [19].

Para isso foram realizados diversos experimentos com diferentes observadores para definir o “observador padrão” de acordo com as diferentes absorções da radiação eletromagnética no olho humano. Foi gerado um diagrama de cromaticidade bidimensional,

onde a coordenada x é relacionada ao espectro vermelho e a coordenada y ao espectro verde, a coordenada z que seria referente ao espectro azul é descartado pois $z=[-x-y]$, conseguindo assim determinar a percepção visual das cores com certa precisão tomando-se como referencial um “observador padrão” [19].

3.3.3 Análises térmicas

a) Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é um método que a partir de uma programação mensura a variação da massa com relação à mudança da temperatura. Esta relação é descrita em porcentagem da massa total inicial à medida que acontece a decomposição térmica através da interação do material com a atmosfera. O instrumento consiste em um forno com uma microbalança, que mensura a variação da massa do material com a temperatura medida em um termopar na amostra em comparação com um termopar a uma temperatura conhecida [20]. O instrumento de gravimetria utilizado foi o TGA-50 da Shimadzu, com uma temperatura limite de 1000 °C em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 5 °C/min, também localizado no Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro.

b) Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é um mecanismo que funciona por meio da comparação de temperatura entre a amostra a qual se quer analisar e uma amostra de referência submetidas a uma mesma temperatura variável. O aparelho consiste em um forno com duas balanças e dois termopares para medirem as respectivas temperaturas das amostras, a amostra de referência utilizada foi a alumina. Com esta técnica é possível analisar qualitativamente as reações exotérmicas, quando a amostra libera calor, assim como reações endotérmicas quando a temperatura for menor do que a da amostra de referência [20]. O instrumento de Análise Térmica Diferencial foi da BP engenharia, taxa de aquecimento de 5 °C/min com uma temperatura limite de 1150 °C em atmosfera convencional, também localizado no Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro.

c) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial possui a mesma lógica instrumental do DTA, entretanto ele explora os dados de forma mais quantitativa, buscando determinar a energia envolvida nas reações exotérmicas e endotérmicas. O aparelho funciona por um fluxo de calor, o qual mede a compensação de energia entre a amostra a ser analisada e uma amostra de referência com uma mesma fonte de aquecimento. Assim, quando há uma reação na amostra, um fluxo proporcional à diferença da capacidade térmica entre as duas amostras é gerado [20]. Essa análise foi realizada no DSC-50 da Shimadzu, com aquecimento até 700 °C em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 5 °C/min, localizado no Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro.

3.3.4 Termometria óptica

A termometria óptica é uma técnica que infere a relação do aumento da temperatura com as propriedades luminescentes do material, sem que haja contato direto de um termômetro com a amostra [21]. Ela mensura a emissão fotoluminescente do material ao ser excitado por uma fonte ultravioleta e, em conjunto a isto, aquece a superfície a qual o material está depositado, assim adquirindo uma conexão entre a diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura, sendo uma análise significativa para descrever se o material pode ser um bom sensor térmico [21]. Com este equipamento também é possível medir a energia de ativação (E_a) do material que é a estabilidade térmica do Mn^{4+} [3]. Essa medida é realizada por meio do ajuste de Arrhenius indicado pela equação 1, onde I_T é a intensidade de emissão a uma temperatura T , I_0 é a intensidade de emissão inicial, c é uma constante, E_a é a energia de ativação e K é a constante de Boltzmann [3].

$$I_T = \frac{I_0}{1+c \exp(-E_a/KT)} \quad (1)$$

O espectrofotômetro portátil utilizado foi o da Ocean Optics com velocidade de aquisição de até 1 espectro/segundo na região UV-VIS-NIR (200-1100 nm) com grade de difração de 500 linhas por mm e para a excitação foi utilizado um laser contínuo de 405 nm e 100 mW de potência nominal. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 1 °C/min com uma temperatura limite de 120 °C em atmosfera convencional e 1 ponto por segundo usando um termopar (tipo K) e um data logger conectado a um computador. Os espectros de luminescência foram coletados um por um. Este equipamento também está localizado no Departamento de Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 9 são apresentadas as curvas de DSC e TG da amostra de aluminato de cálcio na forma de resina, anterior aos tratamentos térmicos. No caso da curva DSC é observado um evento térmico endotérmico logo acima de 100 °C atribuído à evaporação de água decorrente da síntese da resina polimérica. Em torno de 300 °C é observado início de eventos térmicos exotérmicos atribuídos à degradação polimérica de grupos orgânicos que compõem a resina [22].

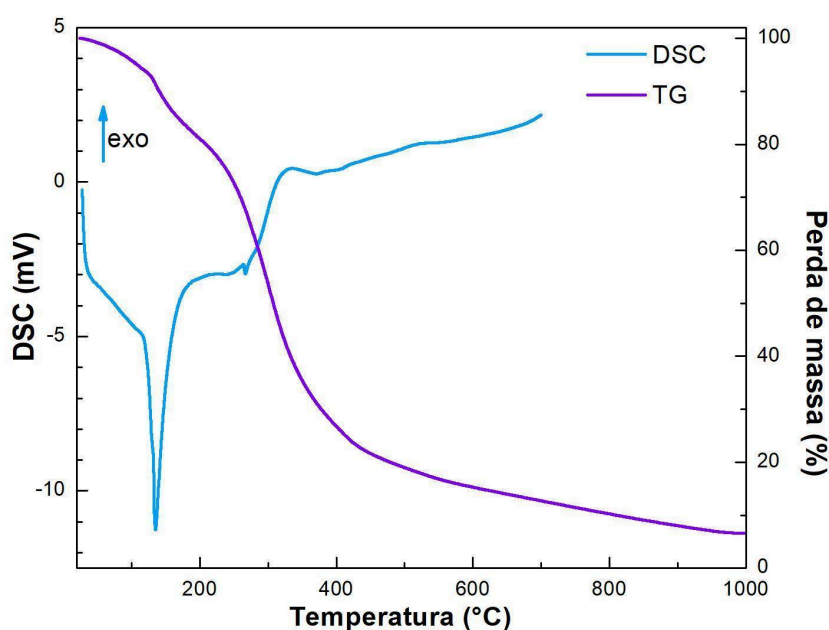


Figura 9. Curvas TG e DSC do material em resina.

Já para a curva TG pode-se analisar um evento de perda de massa significativa referente à evaporação da água até a temperatura em torno de 150 °C. Já de 150 °C até aproximadamente 400 °C podemos analisar curvas referentes à degradação de grupos CH_2 , com significativa perda de massa. O restante da curva indica processos de grupos residuais [6].

De modo a identificar eventos térmicos na faixa de temperatura em que as fases cristalográficas se formam, a amostra que foi calcinada a 700 °C em atmosfera convencional foi analisada através da técnica de DTA. Na Figura 10 é apresentada a curva resultante desta análise. É possível observar dois eventos exotérmicos até 200 °C atribuídos a processos de dessorção de água fisabsorvida [23]. Em torno de 740 °C ocorre um evento exotérmico provavelmente referente a formação de um aluminato de cálcio mais favorável

energeticamente, como o Al_2O_3 e o CaAl_4O_7 [13]. A partir de aproximadamente $880\text{ }^\circ\text{C}$ podemos analisar a possível formação de Al_2O_3 [6]. Acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a transformação da alumina e dos aluminatos em $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ [13].

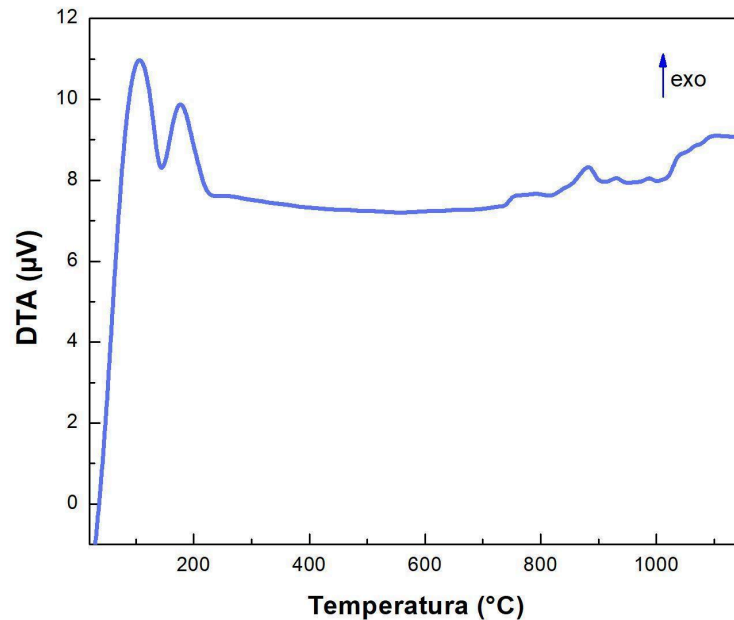


Figura 10. Curva DTA com os eventos exotérmicos e endotérmicos.

A seguir, serão apresentados os gráficos de difração de raios X; a indexação dos picos foi feita a partir da referência [6]. A Figura 11 é o gráfico referente às amostras que seguiram a Rota 1, a qual segue um tratamento térmico com taxa de aquecimento convencional de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. É observada a formação da fase do $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ de simetria hexagonal e grupo espacial $P63/mmc$ [6] para todas as temperaturas de calcinação na Rota 1. Pode-se notar que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, há uma diminuição significativa dos picos relativos às fases secundárias de Al_2O_3 e CaAl_4O_7 , como podemos analisar comparando as três temperaturas mostradas na Figura 11. Entretanto, como mostrado no tratamento térmico a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, mesmo havendo esta diminuição significativa ainda não houve a eliminação completa das fases secundárias indesejadas.

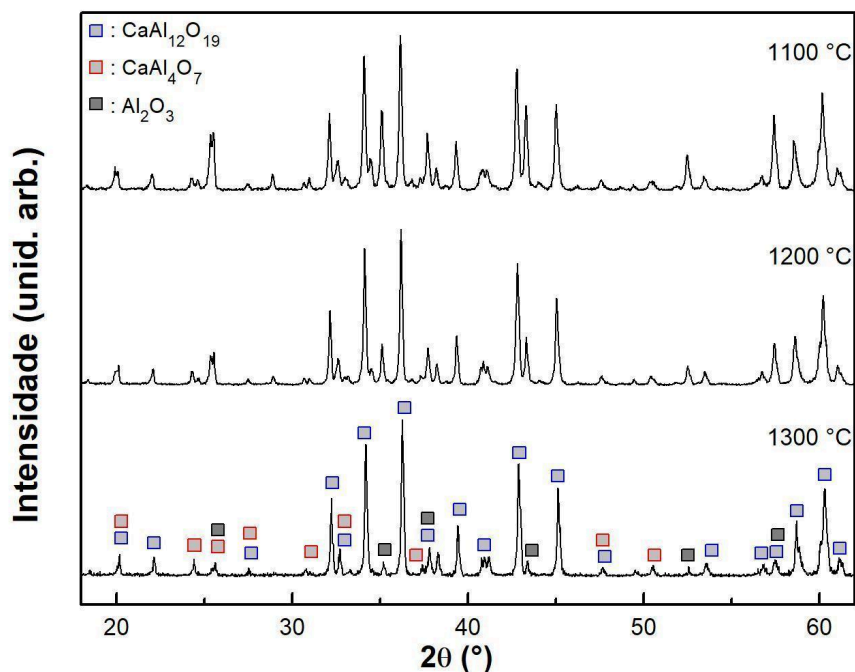


Figura 11. Difratoogramas das amostras a 1100 °C, 1200 °C e 1300 °C realizadas a partir da Rota 1.

Tendo em vista estes resultados, foi então proposta a Rota 2, na qual as amostras foram submetidas a uma alta taxa de aquecimento de tal modo que passasse um menor período de tempo em temperaturas favoráveis à formação destas fases espúrias. Como podemos observar na Figura 12, 1100 °C com alta taxa de aquecimento não é suficiente para reduzir a formação de fases secundárias mas para a temperatura de 1200 °C uma diminuição significativa de fases espúrias é observada. Também podemos analisar que a diferença no tempo de queima entre 2 ou 4 horas não afeta significativamente a redução ou aumento das fases espúrias.

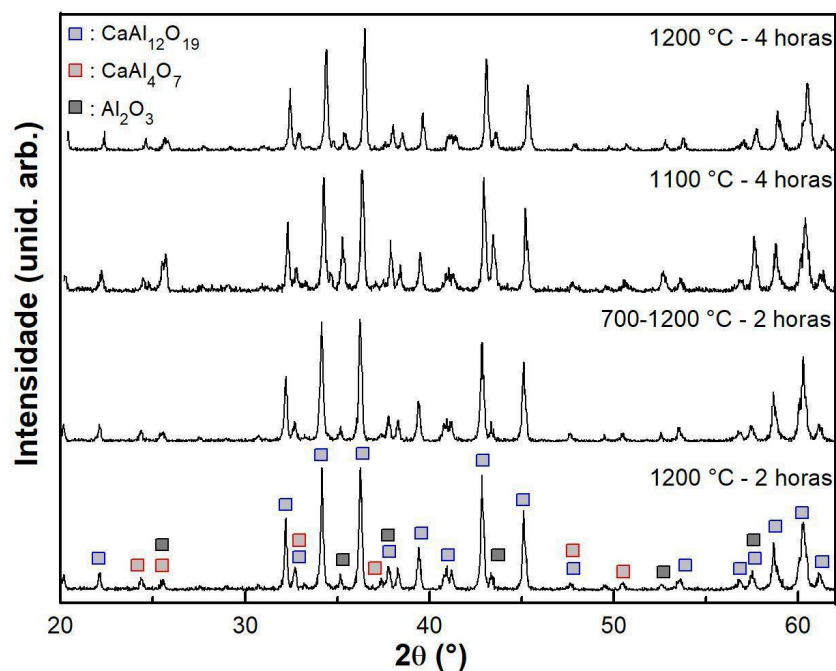


Figura 12. Difratogramas das amostras de 1AC a 1200 °C e 1100 °C com diferentes tempos de queima realizadas a partir da Rota 2.

Analisando a Figura 13, que segue a Rota 2, pode-se novamente notar que a 1200 °C há uma melhor resposta a diminuição de fases secundárias. Neste gráfico podemos observar que o aumento da quantidade de ácido cítrico e etilenoglicol (2AC) não afetou consideravelmente a presença de fases secundárias do material.

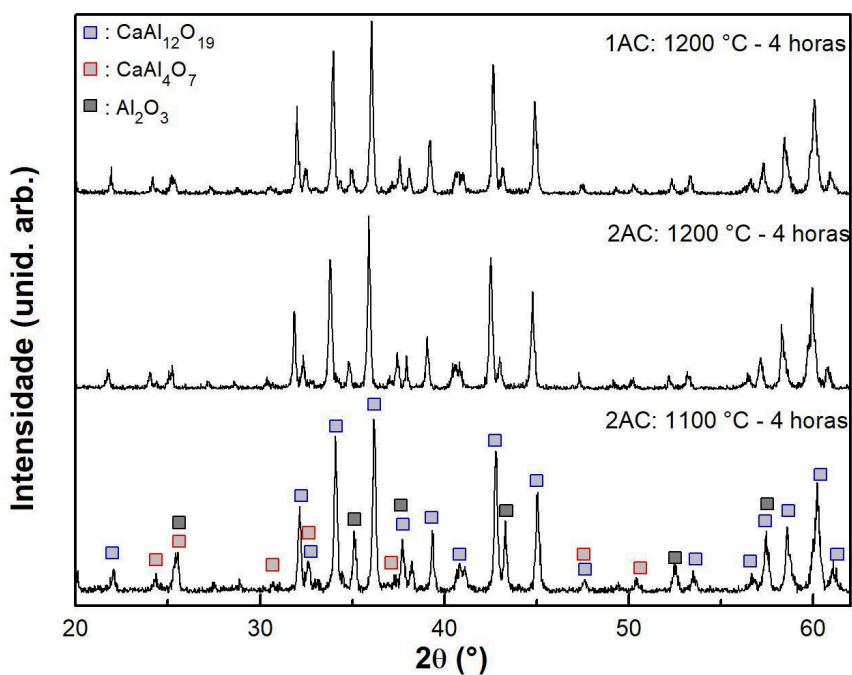


Figura 13. Difratogramas das amostras de 1AC e 2AC a 1200 °C e 1100 °C com 4 horas de queima realizadas a partir da Rota 2.

Foi realizada a dopagem por Mn^{4+} para uma amostra seguindo a Rota 2, a qual foi submetida a uma alta taxa de aquecimento a 1200 °C por 4 horas. A seguir estão os dados de espectroscopia de fotoluminescência e de termometria óptica.

A Figura 14 se refere ao espectro de emissão e excitação da amostra dopada com Mn e podemos analisar na curva de emissão um pico de largo aproximadamente entre 600 ~ 760 nm, com o seu centro em cerca de 653 nm e dois picos sobrepostos à direita e esquerda. Essa emissão é característica do Mn^{4+} e é originada em transições proibidas ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ em coordenação octaédrica, indicando que ocorreu a incorporação do manganês na matriz hospedeira [4]. Já para a excitação pode-se analisar que há um pico largo em torno de 323 nm, que tem sido atribuído a transições do tipo ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$ e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ do Mn^{4+} [3].

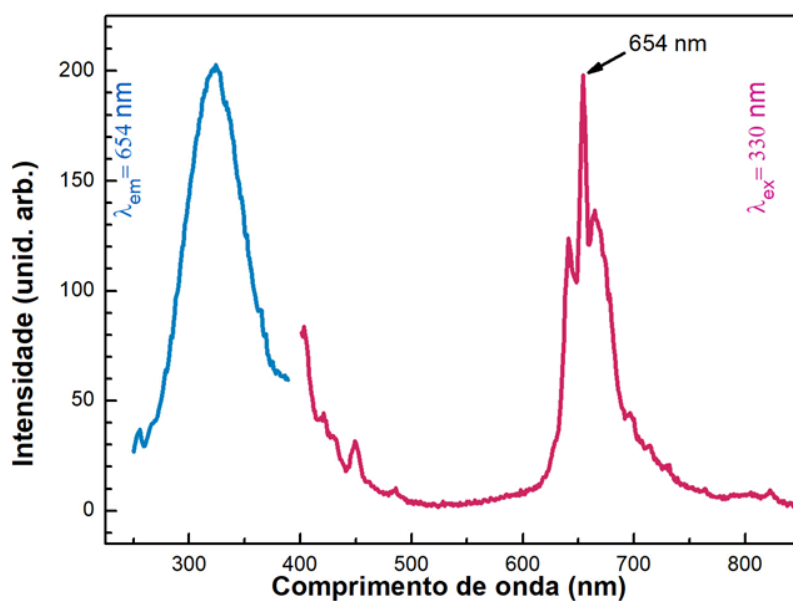


Figura 14. Curva de emissão e excitação da amostra dopada com manganês.

A partir dos dados de emissão do CA_6 dopado com Mn^{4+} foram geradas as coordenadas colorimétricas do material por meio da base da CIE, mostrada na Figura 15. Desta maneira, é possível analisar que o material apresenta uma emissão magenta, em destaque vê-se o material sob a ação da luz ambiente a esquerda e sob a ação da luz ultravioleta de comprimento de onda de cerca de 380 nm a direita.

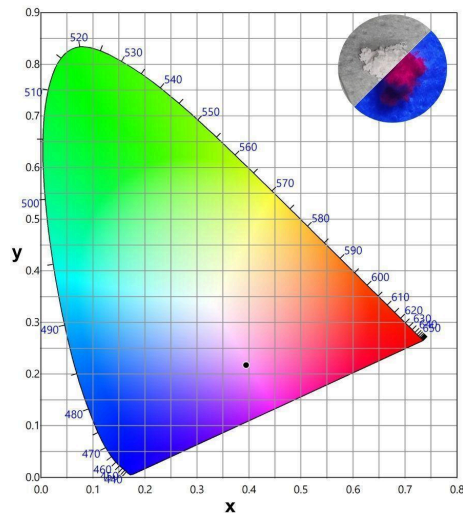


Figura 15. Coordenadas colorimétricas da fotoluminescência, em detalhe a esquerda o pó sobre a ação da luz ambiente e a direita sob a ação da luz ultravioleta.

A Figura 16a indica a termometria óptica do CA_6 dopado com Mn^{4+} , podemos analisar que a intensidade de emissão decai exponencialmente com o aumento da temperatura, o que também pode ser notado a partir da Figura 16b. A partir da Figura 16a, pode-se inferir que houve uma diminuição de cerca de 50 % da intensidade de emissão nos primeiros 50 °C, ilustrando que o material pode ter aplicações como um termômetro para processos fisiológicos (aqueles que ocorrem entre 20 °C e 100 °C). Com o ajuste de Arrhenius, realizado na Figura 16b, foi possível medir a energia de ativação (E_a) do material $E_a = 0,499$ eV, indicando que o material reage rapidamente com o aumento da temperatura.

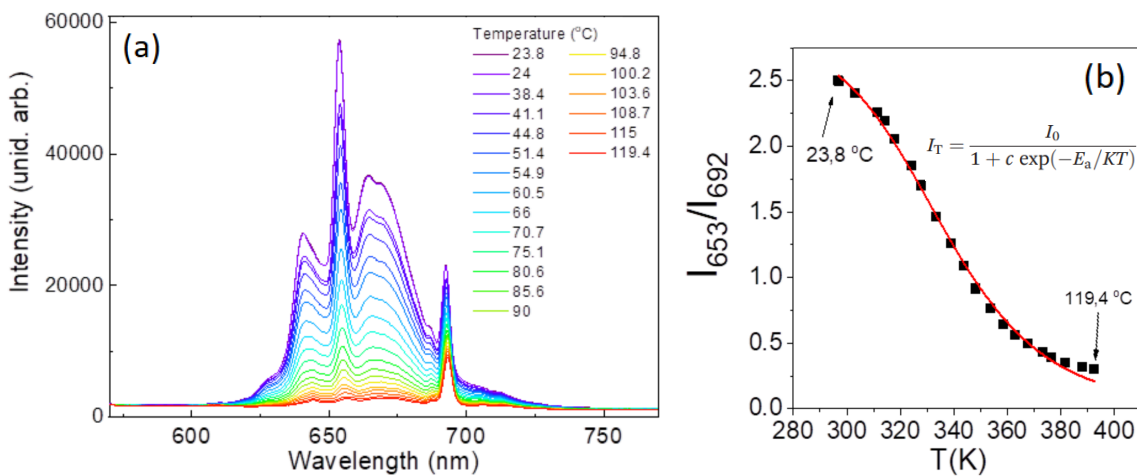


Figura 16. (a) Curva da termometria óptica, a qual indica a diminuição de intensidade com relação ao aumento da temperatura. (b) Ajuste de Arrhenius da curva da relação entre duas emissões significativas do $\text{CA}_6:\text{Mn}^{4+}$ pela temperatura.

5 CONCLUSÃO

Os dados dos tratamentos térmicos mostraram que a temperaturas inferiores a 1000 °C, fases de mais fácil formação, como o Al_2O_3 e o CaAl_2O_6 , são evidenciadas. Assim, o tratamento térmico da Rota 1, indicou que as mais altas temperaturas acabam por apresentar menor formação de fases secundárias. Entretanto, o tratamento térmico mais efetivo para a diminuição das fases espúrias é aquele demonstrado pela Rota 2, com alta taxa de aquecimento a uma temperatura de 1200 °C, já que a 1100 °C é observado uma formação significativa destas fases. A partir dos dados de difração de raios X é possível analisar que o aumento do tempo de aquecimento de 2 para 4 horas e o aumento na quantidade de ácido cítrico e etilenoglicol na síntese não afetaram significativamente a diminuição de fases secundárias. Além disso, o material demonstrou uma rápida diminuição da intensidade de emissão entre 20 °C e 100 °C, além de um baixo valor de energia de ativação ($E_a = 0,499$ eV), demonstrando uma possível aplicação do material como termômetro para processos fisiológicos. Por fim, é possível concluir que o Mn^{4+} conseguiu se acoplar com êxito à matriz hospedeira do CaAl_2O_6 , a partir dos dados de fotoluminescência, especialmente o espectro de emissão que indicou um comprimento de onda na faixa do vermelho, típico do Mn^{4+} .

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Piprek, J. Semiconductor Optoelectronic Devices - Introduction to Physics and Simulation, Academic Press, San Diego, 2003.
- [2] Henrique, D.F.; Paes Junior, H.R. Efeito da co-dopagem com Ce, Tb e Mn nas propriedades morfológica, estrutural e ótica de filmes de alumina. *Revista Materia*, v.22 (suplemento 1), 2017.
- [3] Wu, Y.; Zhuang, Y.; Xie, R.J.; Ruan, K.; Ouyang, X. Novel Mn⁴⁺ doped red phosphors composed of MgAl₂O₄ and CaAl₁₂O₁₉ phases for light-emitting diodes. *Dalton Transactions*, v. 49(11), p. 3606–3614, 2020.
- [4] Liu, Z.; Yuwen, M.; *et al.* Electrospinning, optical properties and white LED applications of one-dimensional CaAl₁₂O₁₉:Mn⁴⁺ nanofiber phosphors. *Ceramics International*. v. 43, p. 5674-5679, 2017.
- [5] Hernández, A.M.; de León Alfaro, M.A.; Villatoro, A.B.; Falcony, C.; Montalvo, T.R.; Medina, J.Z. Luminescence Characteristics of LaAlO₃:Eu³⁺ Obtained by Modified Pechini's Method. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, v. 06, p. 1–12, 2017.
- [6] Lazău, I.; Păcurariu, C.; Băbuță, R. The thermal behavior of some polymeric precursors used in CaAl₁₂O₁₉ synthesis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 110, p. 497–502, 2012.
- [7] Petrykin, V.; Kakihana, M. *Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors*. Springer, v.01, p. 81-112, 2018.
- [8] Blasse G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. Heidelberg, Berlin: Springer - Verlag, 1994.
- [9] Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
- [10] Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Maryland: Springer, 1999.
- [11] Qi, C.; Spagnoli, D.; Fourie, A. Structural, electronic, and mechanical properties of calcium aluminate cements: Insight from first-principles theory. *Construction and Building Materials*, v. 264, 2020.
- [12] Costa, L. M. M.; Sakihama, J.; Salomão, R. Characterization of porous calcium hexaluminate ceramics produced from calcined alumina and microspheres of Vaterite (μ-CaCO₃). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, p.5208-5218, 2018.

- [13] Cinibulk, M. K. Hexaluminates as a cleavable fiber–matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20 (5), p. 569-582, 2000.
- [14] T. Murata, T.; Tanoue, T.; Iwasaki, M.; Morinaga, K.; Hase, T. Fluorescence properties of Mn⁴⁺ in CaAl₁₂O₁₉ compounds as red-emitting phosphor for white LED. *Journal of Luminescence*, v. 114, p.207-212, 2005.
- [15] Chaim, T. A.; Mesquita A. Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrAl₁₂O₁₉:Mn. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociencias e Ciencias Exatas, Rio Claro, 2023.
- [16] Harada, M.; Goto, M. Synthesis of Y–Al–O compounds by a polymer complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, p. 1193–1195, 2006.
- [17] Mesquita, A. ; de Oliveira, R. C. ; Denis Expedito Martins, D. E.; Bernardi, M. I. B. Zn_{1-x}Mg_xO nanoparticles prepared by the polymeric precursor method: Correlation between photoluminescence and local structure. *Optical Materials*, v. 86, p. 71-78, 2018.
- [18] Callister Jr., William D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2021.
- [19] Hiller, Gabriele. *Libro 3: Princípios de gerenciamento de cores: Medição de cores – o Sistema CIE 1931*. Bassum, Alemanha: Datacolor, 2019.
- [20] Turi, Edith A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. California USA: Academic Press,, v. 1, segunda edição, 1997.
- [21] Vasconcelos, H.; Ignatec, A.; Farahani, A.; *et al.* *Luminescence – Basic Concepts and Emerging New Applications*. United Kingdom: IntechOpen, 2024.
- [22] Mesquita, A.; Bernardi, M. I. B.; Maia, L. J. Q.; Mastelaro, V. R. Synthesis and Characterization of Pb_{1-x}La_xTiO₃ Nanocrystalline Powders. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 87 (3), p. 747-751, 2007.
- [23] Afshani, J.; Perez Mellor, A.; Burgi, T.; Hagemann, H. Crystallization of SrAl₁₂O₁₉ Nanocrystals from Amorphous Submicrometer Particles. *J. Phys. Chem. C*, v. 126 (45), p. 19336–19345, 2022.