

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$

Helena Braunger

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Helena Braunger

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$

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

Rio Claro - SP

2021

HELENA BRAUNGER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$

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

Comissão Examinadora

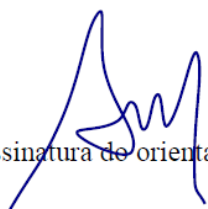
Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

Dr. José Dirceu Vollet Filho

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

Rio Claro, 05 de fevereiro de 2021.

Helena Braunger
assinatura da aluna


assinatura de orientador

Agradecimentos

Dedico meu primeiro agradecimento aos meus pais, Aidê e Bruno Braunger, por todo apoio que recebi ao longo do curso e da vida. Agradeço também aos matemáticos e físicos de minha família pelo incentivo na área, meus irmãos Matias e Maria Luisa e meu cunhado Igor Fier.

Ao meu Professor e orientador Alexandre Mesquita, que me guiou durante três anos de iniciação científica sem medir esforços na clareza e repetição de ensinamentos, além do cuidado e sensibilidade com as mais diversas situações, atitudes essenciais para a construção e finalização deste trabalho.

Aos amigos de graduação que me ajudaram a percorrer este caminho e que levo para a vida, essencialmente ao Felipe Bonganha Juliato, Luís Willms de Oliveira, Yoná Hirakawa Huggler e meu companheiro Vitor Diungaro.

Aos docentes e técnicos do Departamento de Física pelo suporte no decorrer da graduação, particularmente ao Leandro Xavier Moreno pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Professor Fábio Simões de Vicente pelas medidas de fotoluminescência.

À Maria Inês Basso Bernardi pelas medidas de difração de raios X.

À Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez e em especial à Raquel Riciati do Couto Vilela pelo comprometimento e ajuda nas medidas de fotoluminescência.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte nas medidas de espectroscopia de absorção de raios X.

Finalmente, agradeço às agências de fomento à pesquisa CAPES, CNPq e FAPESP (Processo nº 2018/07753-8) pelo suporte financeiro ao longo desta caminhada.

Resumo

Materiais nanoestruturados ganharam atenção dentre os luminóforos em razão da ampla gama de propriedades que adquirem na redução de escala. O aluminato de estrôncio é um material conhecido como boa matriz hospedeira de íons ativadores, com histórico de luminescência persistente. É bem estabelecido que a presença de defeitos na estrutura tenha influência na intensidade de luminescência do material, embora ainda não haja consenso no que diz respeito à sua natureza. Deste modo, o método de síntese, a dopagem e a concentração dos componentes se tornaram fontes de intensa pesquisa a fim de compreender seus papéis na luminescência dos materiais. O presente trabalho visou realizar a síntese e caracterização do SrAl_2O_4 puro, dopado com íons de Pr^{3+} e codopado com Zn^{2+} a fim de analisar a influência do codopante na luminescência do material. Nesse sistema, o átomo de zinco atua como um método de compensação de cargas para a substituição heterovalente de Sr^{2+} por Pr^{3+} , diminuindo defeitos na estrutura. Os materiais foram sintetizados com êxito pelo método dos precursores poliméricos e suas propriedades estruturais e luminescentes foram estudadas através das técnicas cristalográficas de difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. A fase cristalina de simetria monoclínica do SrAl_2O_4 foi identificada na calcinação a 900 °C para as amostras dopadas e os modos vibracionais desta fase foram confirmados sem alterações com a dopagem. Ademais, foi concluído que os íons Pr^{3+} foram inseridos nos sítios de Sr^{2+} e os íons de Zn^{2+} foram inseridos nos sítios de Al^{3+} com êxito. Nos espectros de emissão e excitação fotoluminescente foram observadas bandas correspondentes às transições eletrônicas características do íon Pr^{3+} , com alta absorção na região do azul e emissões que variam do verde ao vermelho. Essencialmente, observou-se um aumento expressivo na intensidade de emissão e absorção após a inserção de Zn^{2+} no material, além de um prolongamento em seu tempo de decaimento, fenômenos causados pela melhoria na luminescência do material advindo de efeitos de compensação de cargas. Deste modo, o material cerâmico $\text{Sr}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Al}_{1,99}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_4$ se mostrou eficiente para aplicações em iluminação de estado sólido, apresentando propriedades luminescentes superiores às daquelas do material $\text{Sr}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Palavras-chave: Materiais luminescentes, Método dos precursores poliméricos, Aluminato de estrôncio, Praseodímio.

Abstract

Nanostructured materials have gained attention among phosphors due to the wide range of properties they acquire in the scale reduction. Strontium aluminate is a material known as a good host of activator ions, with a history of persistent luminescence. It is well established that structural defects have influence on the luminescence intensity of the material, although there is still no consensus regarding its nature. Therefore, the synthesis method, the doping composition and the components concentration became sources of intense research in order to comprehend their roles in the material luminescence. The present work aimed to perform the synthesis and characterization of SrAl_2O_4 pure, doped with Pr^{3+} ions and co-doped with Zn^{2+} aiming to analyse the co-doping influence. In this system, the zinc atom acts as a charge compensation method for the previous heterovalent substitution of Sr^{2+} by Pr^{3+} , decreasing structural defects. The materials have been effectively synthesized with the polymeric precursor method. Its structural properties were analysed through the crystallographic techniques of X-ray diffraction, Raman spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy. The luminescent properties of the samples were analysed using photoluminescence spectroscopy. The monoclinic crystalline phase for SrAl_2O_4 compounds were identified for the calcination at 900 °C and the vibration modes of the phase were confirmed without any modifications for the doped systems. Moreover, it was concluded that the Pr^{3+} ions were inserted at the Sr^{2+} sites and the Zn^{2+} ions were inserted at the Al^{3+} sites with success. The excitation and emission spectra showed bands corresponding to characteristic electronic transitions of the Pr^{3+} ions, with high blue absorption and green to red emissions. Essentially, a significant increase in the emission and absorption intensity and a prolongation in its lifetime were observed with the insertion of Zn^{2+} in the material. Hence, the $\text{Sr}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Al}_{1,99}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_4$ ceramic material can be considered efficient for solid-state lighting applications, with upper luminescent properties to those of the $\text{Sr}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$ material.

Keywords: Luminescent materials, Polymeric precursor method, Strontium aluminate, Praseodymium.

Sumário

1. Introdução	7
2. Revisão bibliográfica	10
2.1 Aluminato de estrôncio – SrAl_2O_4.....	10
2.2 Luminescência.....	13
2.2.1 Matriz hospedeira	16
2.2.2 Íons terras raras.....	16
2.2.3 Ativador e sensibilizador	17
2.3 Método dos precursores poliméricos	18
3. Síntese e técnicas de caracterização	20
3.1 Síntese	20
3.2 Caracterização	22
3.2.1 Difração de raios X (DRX).....	22
3.2.2 Espectroscopia Raman.....	23
3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	23
3.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	24
4. Resultados e discussão.....	27
4.1 Difração de raios X.....	27
4.2 Espectroscopia Raman.....	32
4.3 Espectroscopia de absorção de raios X.....	35
4.4 Espectroscopia de fotoluminescência.....	40
5. Conclusões	48
6. Referências Bibliográficas	49

1. Introdução

A busca pela miniaturização de dispositivos funcionais aliada à vasta gama de possíveis aplicações deram espaço para a ascensão dos nanomateriais tornando-os alvo de intensa pesquisa científica. A diminuição de escala implica em diferentes relações entre a área superficial e o volume das partículas, permitindo combinações das propriedades dos átomos presentes em seu interior e superfície [1]. Em paralelo, a diminuição na quantidade geral de materiais implica em uma redução do uso de recursos e de lixo acumulado, fato que se alia às preocupações ecológicas em busca de um desenvolvimento tecnológico mais sustentável.

Modificando-se o tamanho da partícula altera-se o grau de confinamento quântico dos elétrons e consequentemente sua estrutura eletrônica. Ainda, um efeito de superfície se faz presente com o aumento relativo na quantidade destes átomos de superfície no material [2]. Ambos os efeitos geram novas propriedades com efeito de tamanho quântico. Como exemplo, existem materiais cuja característica clássica é uma boa condutividade elétrica mas se tornam isolantes em nanoescala, o caso do ouro. Outra exemplificação seria a magnetização de nanomateriais, em que ouro, prata e cobre adquirem magnetismo permanente em temperatura ambiente, todos com momentos magnéticos altos e características similares [2].

Em especial, materiais luminescentes nanoestruturados se destacam por sua grande aplicabilidade em optoeletrônica, cujos dispositivos são componentes chave de inúmeros sistemas de comunicação óptica. O material ideal deve ser capaz de permitir manipulação de luz e corrente elétrica, isto é, interação e troca de energia entre fótons e elétrons [3].

Aplicações para as partículas luminescentes abrangem as áreas biológicas, eletrônicas, de energia e segurança. O estudo de nanomateriais luminescentes com emissão na região do infravermelho próximo (NIR, do inglês *near infrared*) se mostrou promissor para aplicações biofotônicas, tal como bioimageamento e marcação biológica para diagnóstico e terapia fotodinâmica [4–6]. No que tange as tecnologias eletrônicas, o desenvolvimento e aprimoramento de dispositivos fotônicos se mantêm fonte de estudos científicos, em especial para LED/OLED/WLED (Diodo emissor de luz/Diodo orgânico emissor de luz/LED branco, do inglês: *Light Emitting Diode/Organic LED/White LED*) e mostradores digitais [7–10]. Na área de segurança, os nanomateriais envolvem desde sensores para detecção de explosivos até materiais cerâmicos para proteção balística. Este último engloba aplicações de nanocristais em janelas e

para-brisas de veículos militares e a otimização de materiais para sistemas expostos a condições ambientais agressivas [11].

Neste contexto, as propriedades luminescentes de compostos inorgânicos cristalinos em temperatura ambiente se destacaram ao longo dos anos. Aluminatos alcalino-terrosos dopados com íons terras raras apresentaram alta estabilidade química e emissão na região do espectro Ultra-Violeta (UV), visível e NIR [12,13]. Estes são considerados hospedeiros adequados para pigmentos luminescentes em razão de suas altas eficiências energéticas e largas faixas de comprimento de onda de excitação [13,14].

Dentre tais compostos, o aluminato de estrôncio na composição SrAl_2O_4 recebeu atenção em suas propriedades luminescentes a partir de 1996, na conhecida dopagem com o íon lantanídeo európio divalente (Eu^{2+}) em um sistema que apresentou o fenômeno de luminescência persistente [15]. Assim, a matriz dopada com vários íons se tornou alvo de interesse por resultar em excelentes luminóforos. Entre os estudos mais relevantes, a codopagem com Dy^{3+} levou a um tempo de emissão da luminescência persistente superior a 20 horas [16–18]. Diversos íons foram estudados como possíveis ativadores tendo o SrAl_2O_4 como hospedeiro, dentre eles Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} e Mn^{4+} [7,14,19]. Estas pesquisas mostraram a emissão fotoluminescente característica de seus íons ativadores com banda larga de excitação, porém não apresentaram o fenômeno da luminescência persistente.

A dopagem do SrAl_2O_4 com o íon terra rara Pr^{3+} se mostrou interessante para excitações com luz LED azul comercial, em razão das transições eletrônicas do Pr^{3+} na região do violeta e azul, essencialmente as transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_j$ ($j = 0,1,2$) [12]. Como as emissões decorrentes dessa excitação variam no espectro visível do verde ao vermelho, a geração de luz branca se torna uma possibilidade. A produção de luz branca quente, com percepção similar à da luz incandescente, é base de inúmeras pesquisas científicas pois a fonte de luz branca mais utilizada para LEDs brancos convencionais se mantém como luz branca fria. Para iluminação de exteriores, a luz fria é considerada econômica e eficiente, porém para iluminação de interiores é preferível o uso de luz quente devido ao conforto visual e à menor exposição à luz azul ao longo do dia e especialmente durante a noite [20].

Existem três métodos gerais capazes de gerar luz branca em LEDs: (1) combinando três LEDs monocromáticos de cores fundamentais (vermelho, verde e azul); (2) combinando um LED UV com luminóforos que tenham emissão na região do vermelho, verde e azul; e (3) combinando

um LED azul com um luminóforo amarelo ou com luminóforos que tenham emissão no vermelho e verde [21]. Desde a década de 1990, com o desenvolvimento do primeiro LED azul, a produção de luz branca mais comum é através do LED azul de InGaN revestido pelo luminóforo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) de banda larga de emissão na região do amarelo [22,23]. Ainda que amplamente utilizado, esse sistema fornece luz branca fria, isto é, com coloração mais deslocada para o azul, pois YAG: Ce^{3+} não apresenta emissão na região do vermelho [21].

Em 2013 foi realizado o primeiro Simpósio Internacional da Sociedade de Luz Azul (*International Symposium of the Blue Light Society*), em que foi discutida a ideia de proteção à exposição prolongada por luz azul devido à sua fototoxicidade [20]. Assim, a adição de um luminóforo com alta intensidade de emissão no vermelho e com alta absorção na região do azul se faz necessário para aperfeiçoar a produção de luz branca quente [20,23]. Em suma, a produção de luminóforos com boa reprodutibilidade de cor, estabilidade química e térmica e que sejam livres de elementos considerados tóxicos, permanece um desafio. Nesse cenário, o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ se torna viável para a produção de luz branca quente com boa reprodutibilidade de cor.

De acordo com Feng *et al.*, a codopagem no sistema pode ser utilizada como mecanismo que melhora a intensidade de emissão luminescente, em que a presença do íon adicional pode gerar compensação de cargas com a eliminação de vacâncias causadas pela substituição heterovalente de Sr^{2+} por Pr^{3+} [24]. Esse equilíbrio de cargas pode ser obtido com a inserção de cátion com menor valência, como íons Zn^{2+} substituindo o sítio do Al^{3+} , sendo possível reduzir o impacto de transições não radiativas ocasionadas por defeitos e aumentar a intensidade de emissão luminescente do material [24].

Há ainda o estudo sobre a possibilidade de manejo dos defeitos através do método de síntese, implicando em um tempo de luminescência mais longo e maior estabilidade térmica. Na preparação das amostras, a dificuldade se encontra no controle do processo, cuja finalidade é obter materiais com composição química, formas e tamanhos homogêneos. Sínteses químicas de preparação envolvendo reações sol-gel se mostraram simples, econômicas e eficientes [1]. Dentre estas, se destacou o método dos precursores poliméricos [13], já que ainda não foram reportados estudos envolvendo o SrAl_2O_4 dopado com Pr^{3+} com a síntese por este método.

Desta forma, este trabalho teve como intuito realizar a síntese e analisar as propriedades estruturais e ópticas do composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Zn}^{2+}$. Em suma, os materiais estudados foram o

SrAl_2O_4 puro, dopado com Pr^{3+} e codopado com Zn^{2+} ; na preparação foi empregado o método dos precursores poliméricos. Para a análise estrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção de raios X. A técnica de espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para estudar as propriedades luminescentes dos materiais.

2. Revisão bibliográfica

2.1 Aluminato de estrôncio – SrAl_2O_4

Diversos aluminatos alcalino-terrosos apresentam estrutura cristalina do tipo $\text{A}_m\text{B}_n\text{C}_p$, também conhecida como *perovskita*, em que sua fórmula geral é constituída por dois cátions (A e B) e um ânion (C), que comumente representa o oxigênio. Uma classe bem conhecida de *perovskitas* é a de composição $\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_{x+3y}$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) [25]. Nessa classe de óxidos cerâmicos está o aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4), um composto estável no sistema $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Apresenta fase cristalina estável de simetria monoclinica em temperatura ambiente, com quatro unidades da fórmula por célula unitária. Quando aquecido a temperaturas superiores a 650°C , sofre uma transição para a fase hexagonal, retornando à fase anterior com o resfriamento.

Como a ligação atômica de materiais cerâmicos é predominantemente iônica, sua estrutura cristalina pode ser estudada através de íons eletricamente carregados ao invés de átomos. Desta forma, o raio iônico tanto para o cátion quanto para o ânion é relativo ao sítio em que os átomos estão dispostos, tornando-os dependentes da formação do material. Alguns dos fatores que influenciam nesta quantidade são o número de coordenação (NC) e a carga de cada íon. O NC indica o número de íons vizinhos próximos de um íon específico, enquanto a carga dos íons apresenta papel fundamental no equilíbrio de cargas necessário para manter o material eletricamente neutro.

Em aluminatos com estrutura do tipo espinélio (AB_2O_4), bem conhecidos pelos aluminatos de magnésio (MgAl_2O_4), cálcio (CaAl_2O_4) e estrôncio (SrAl_2O_4), os ânions O^{2-} formam uma rede cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC). Os ânions formam planos compactos, pois costumam apresentar maior raio iônico e, conforme se dispõem de forma empilhada, criam pequenos sítios intersticiais entre eles, locais onde os cátions se alojam. Estes sítios podem ser do tipo tetraédrico ou octaédrico, com números de coordenação 4 e 6,

respectivamente [26]. Tomando o caso do aluminato de estrôncio, o íon alcalino terroso correspondente ao A (Sr^{2+}) comumente ocupa sítios tetraédricos enquanto os íons B (Al^{3+}) ocupam sítios octaédricos [27].

Ademais, o grau de deformação de estruturas espinélio é determinado de acordo com o tamanho dos íons A e, como os cátions Sr^{2+} são pequenos para as cavidades largas da estrutura do $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{2-}$, em temperatura ambiente a estrutura cristalina é colapsada de modo a formar poliedros irregulares que resultam na fase monoclinica. Quando o material é aquecido ocorre uma maior expansão dos sítios de A do que de B_2O_4 , levando à fase de simetria hexagonal [28].

A estrutura monoclinica do SrAl_2O_4 , ilustrada na Figura 1, corresponde ao grupo espacial P2_1 número 4 e consiste em tetraedros de AlO_4 que estão inclinados uns em relação aos outros nos cantos da célula unitária e cátions Sr^{2+} dispostos nas cavidades formadas pelos tetraedros [25]. Cada tetraedro possui uma carga negativa em excesso e cada átomo de O^{2-} é compartilhado com dois átomos de Al^{3+} . Ao ocupar os sítios intersticiais, o Sr^{2+} realiza o equilíbrio de cargas na molécula, formando a chamada estrutura de tridimita ou silicato [26]. Os íons Sr^{1+} e Sr^{2+} ocupam 2 dos 9 possíveis tipos de sítios coordenados de O, que diferem entre si apenas por uma pequena distorção de seus planos quadrados [28,29]. Estes dois sítios cristalográficos apresentam diferentes números de coordenação e distâncias médias entre Sr e O semelhantes.

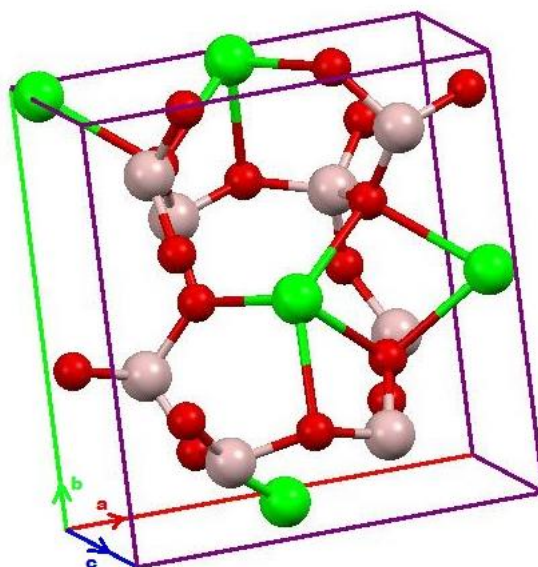


Figura 1. Célula unitária do SrAl_2O_4 na fase de simetria monoclinica. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as verdes os átomos de Sr e as roxas acinzentadas os átomos de Al.

A estrutura hexagonal do aluminato de estrôncio pertence ao grupo espacial $P6_3$ e é metaestável a temperatura ambiente, isto é, esta não é sua fase de simetria de maior estabilidade. De acordo com Jia *et al.* [30], a fase hexagonal do $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}$ apresenta maior eficiência de emissão de luz que a fase monoclinica. Ainda não há um consenso na literatura em relação às propriedades luminescentes de cada fase, uma vez que há diversos relatos sobre o surgimento de luminescência apenas na fase monoclinica do material dopado com terras raras. Como ambos os sistemas cristalinos apresentam importância em suas propriedades ópticas, o desafio atual permeia a síntese do composto hexagonal sem a utilização de altas temperaturas. Uma das formas encontradas foi por meio de dopantes como Ca, Ba, B e Eu, além de compostos tal como o ZnO [31,32]. A Figura 2 traz a representação da célula unitária do SrAl_2O_4 na fase hexagonal.

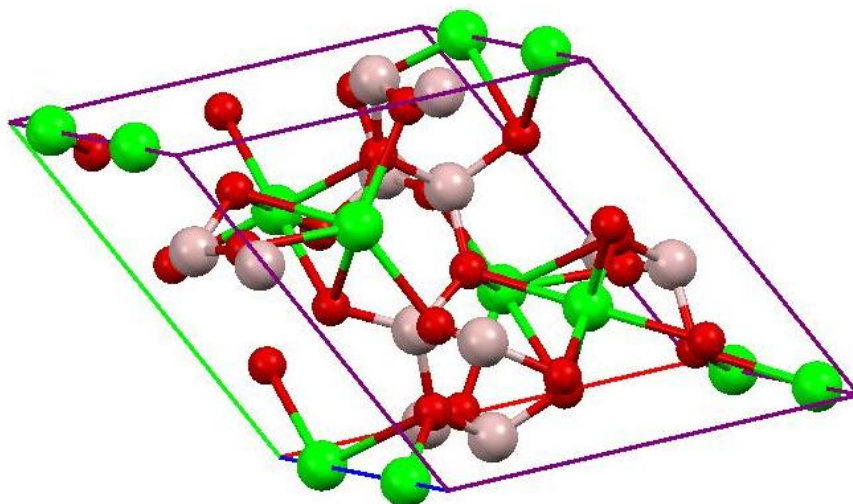


Figura 2. Célula unitária do SrAl_2O_4 na fase de simetria hexagonal. As esferas vermelhas representam os átomos de O, as verdes os átomos de Sr e as roxas acinzentadas os átomos de Al.

2.2 Luminescência

Um material luminescente consiste em um sólido capaz de converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética que usualmente ocorre na região do espectro de luz visível (370 a 750 nm), mas também pode ocorrer na região do NIR e UV. O fenômeno de luminescência é nomeado de acordo com o processo que excita o material e gera a emissão. Quando a excitação vem por meio da própria radiação eletromagnética (fótons) é chamada de fotoluminescência, por feixes de elétrons acelerados, de catodoluminescência, por campo elétrico, de eletroluminescência, por uma reação química, de quimioluminescência, dentre outras.

O processo de fotoluminescência ocorre com a incidência e absorção de uma determinada radiação na amostra, que possibilita a promoção de elétrons presentes no material para estados excitados. Para retornar ao estado fundamental e estável, o elétron pode emitir radiação ao causar transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução no sólido [26]. Porém, somente os fótons que possuem energia igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição eletrônica podem ser absorvidos e posteriormente emitidos. Ademais, isso não significa que todo material apresenta luminescência, uma vez que o processo de reemissão pode ocorrer de forma não radiativa (sem emissão de luz) através da liberação de calor por vibrações no material. A Figura 3 ilustra o diagrama de Perrin-Jablonski simplificado para os processos de absorção do fóton, conversão interna, relaxamentos vibracionais, fluorescência e transições singleto-triplete. Neste diagrama, linhas contínuas representam processos radiativos e linhas tracejadas processos não radiativos. Os estados singleto são denotados por S_0 (estado fundamental), S_1 e S_2 , e o estado tripleto por T_1 , entretanto esta configuração se estende para os demais estados eletrônicos subsequentes.

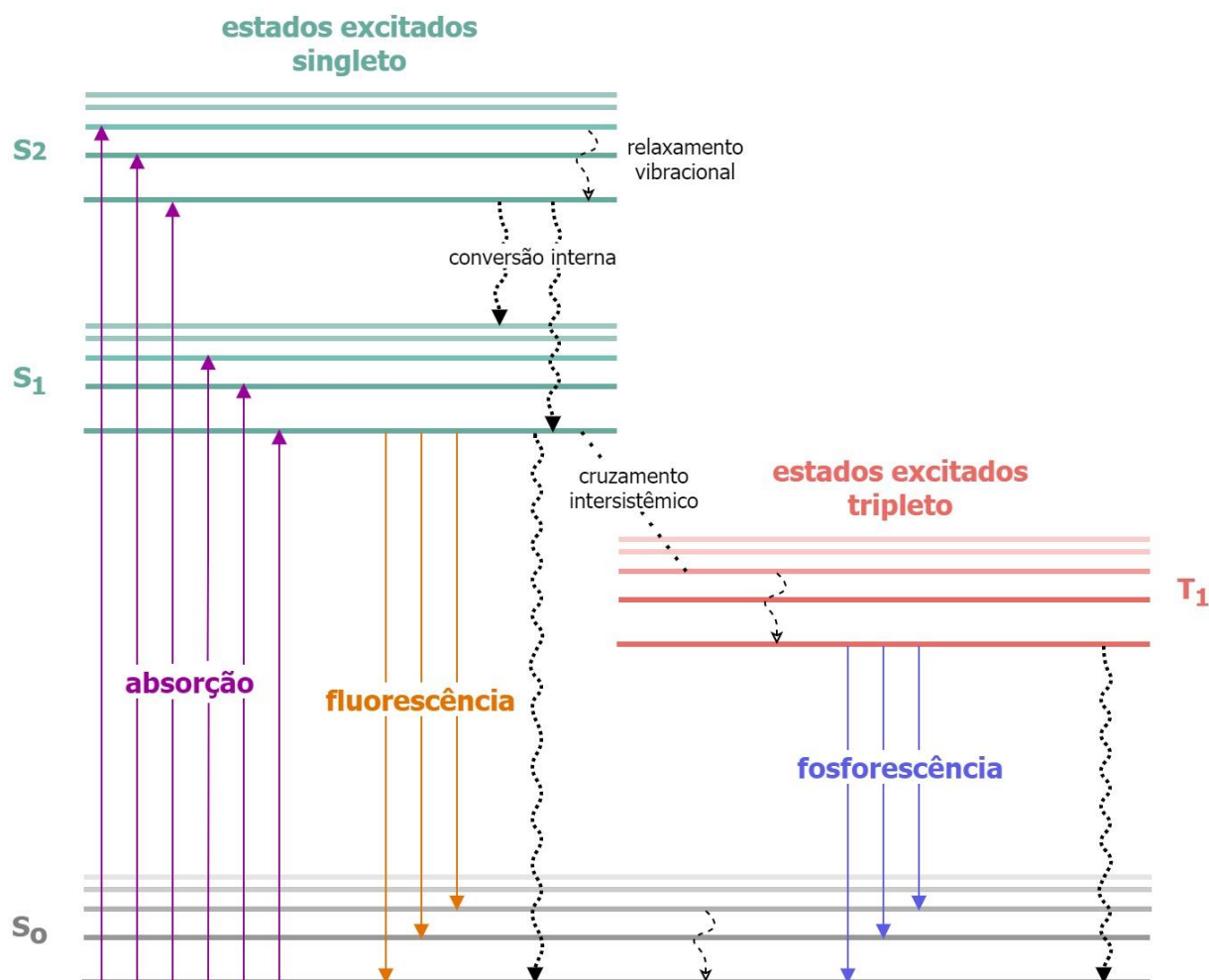


Figura 3. Diagrama de Perrin-Jablonski modificado da referência [33].

O cruzamento intersistêmico é em princípio proibido, porém devido ao acoplamento spin-órbita a regra de seleção de spin pode ser parcialmente relaxada de modo a permiti-lo. Desta forma, o cruzamento de S_1 para T_n pode gerar uma transição entre estados tripletos, já que outro fóton com comprimento de onda diferente pode ser absorvido neste processo. Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência, que se distinguem pelos estados de spin dos níveis envolvidos e usualmente são encontrados em compostos orgânicos. De maneira simplificada, a fluorescência e fosforescência podem ser distinguidas pelos tempos de vida que apresentam, isto é, o tempo que o material permanece emitindo radiação. Os tempos característicos de absorção, assim como o tempo de vida dos estados excitados S_1 e T_1 estão dispostos na Tabela 1 [33]. Porém, alguns pesquisadores consideram essa classificação inadequada para materiais inorgânicos, de modo que o termo utilizado deveria ser simplesmente

luminescência [34]. Como não há um consenso nesta questão, o presente trabalho seguirá utilizando as nomenclaturas de fluorescência e fosforescência para descrever estes fenômenos em materiais inorgânicos.

Tabela 1. Tempos característicos para absorção, fluorescência e fosforescência.

Absorção		10^{-15} s
Fluorescência	Tempo de vida do estado excitado S_1	$10^{-10} - 10^{-7}$ s
Fosforescência	Tempo de vida do estado excitado T_1	$10^{-6} - 1$ s

A luminescência em sólidos inorgânicos deve ser estudada em função de três espécies: *i*) a matriz hospedeira, que define a rede cristalina; *ii*) o ativador (dopante), íon incorporado na matriz em quantidades mínimas e que age como centro luminescente; *iii*) o sensibilizador (codopante), íon incorporado na matriz capaz de absorver a energia e transferi-la de forma mais eficiente para o íon ativador [35]. Uma ilustração dos mecanismos envolvidos no processo de luminescência com a presença de um sensibilizador está presente na Figura 4.

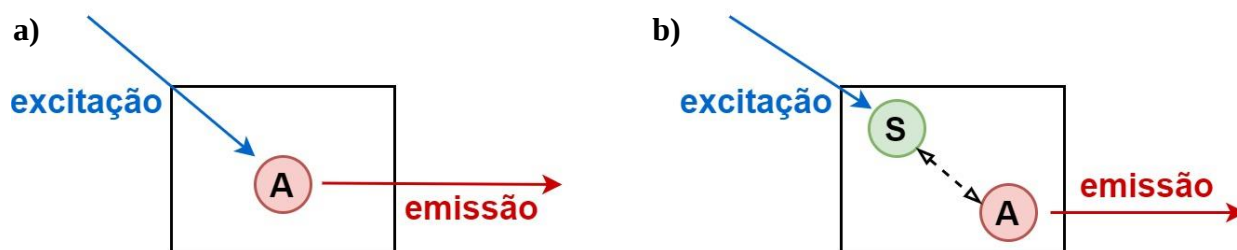


Figura 4. Mecanismo de luminescência para uma matriz a) com a presença de um ativador; b) com a presença de um ativador e um sensibilizador. O íon ativador é representado por A e o sensibilizador por S.

O sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Zn}^{2+}$ do presente estudo é composto pelo SrAl_2O_4 como matriz hospedeira, por íons Pr^{3+} como ativadores e íons Zn^{2+} como sensibilizadores. As Subseções 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3 trazem informações relevantes sobre os elementos envolvidos na luminescência de materiais cerâmicos.

2.2.1 Matriz hospedeira

A matriz hospedeira integra muitas vezes parte essencial no que diz respeito à luminescência do material. Dentre os fatores responsáveis pela diferença de espectros de um íon ativador em diferentes matrizes, a covalência e o campo cristalino são os mais relevantes. Ao aumentar a covalência, a interação entre elétrons é reduzida pois eles se espalham em orbitais mais amplos. Então, as transições resultantes da interação entre elétrons de níveis distintos de energia se localizam em níveis mais baixos [34]. Esse fenômeno pode implicar em maior absorção, pois a repulsão entre elétrons causa alterações nas bandas de absorção, que são dependentes das transições entre níveis energéticos dos elétrons [36].

Já o campo cristalino representa o campo elétrico que o sítio do íon sofre pelo que se encontra ao seu redor. Um aumento no grau de distorção do campo cristalino pode aumentar a eficiência luminescente do íon ativador, que é sensivelmente influenciado pela simetria e intensidade do campo cristalino [37]. Assim, a posição espectral de transições ópticas de metais de transição é determinada pela força do campo cristalino e a influência da matriz hospedeira nas transições de íons com configuração $4f^n$ é pequena, porém essencial [34].

2.2.2 Íons terras raras

Os elementos terras raras (TR) representam um importante fator na luminescência de materiais cristalinos inorgânicos, sendo utilizados como íons ativadores que atuam como centros emissores. Os íons TR abrangem todos os elementos do grupo dos lantanídeos (número atômico 57 até 71), além do escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$). São caracterizados por apresentarem o subnível $4f$ incompleto, em que este orbital se encontra protegido do ambiente químico pelos orbitais mais externos que estão preenchidos. O íon trivalente Pr^{3+} é um íon terra rara de baixa carga nuclear e $Z = 59$ com configuração $[\text{Xe}]4f^36s^2$.

A blindagem dos elétrons em relação ao ambiente químico implica em uma fraca influência do campo ligante, dificultando a sobreposição dos orbitais $4f$ com os orbitais do campo ligante [35]. Estas características conferem a eles estreitas linhas de absorção e emissão que são resultantes de transições intraconfiguracionais $4f-4f$ [38]. Desta forma, as transições são características de seus níveis de energia e a interpretação de seus espectros eletrônicos é facilitada.

2.2.3 Ativador e sensibilizador

A presença de impurezas nos materiais cerâmicos pode agir como mecanismo que altera as propriedades luminescentes do composto, sendo muito utilizada para intensificar e/ou prolongar a emissão de um composto. Porém, a dopagem com íons substitucionais pode gerar defeitos extrínsecos por efeitos de compensação de cargas. Isto é, para uma impureza com carga distinta daquela do íon hospedeiro substituído, essa diferença deve ser compensada a fim de que a eletroneutralidade do sólido seja mantida. Um modo de compensação é a criação de defeitos pontuais na rede cristalina, sendo eles do tipo vacância ou intersticial [26].

O surgimento destes defeitos pode alterar a estrutura dos níveis de energia que estão localizados dentro do espaço de energia (*band gap*) da matriz. Vacâncias aniônicas inserem níveis de energia próximos à base da banda de condução, enquanto vacâncias catiônicas inserem níveis próximos ao topo da banda de valência [35]. Os defeitos podem intensificar as propriedades luminescentes do material até um certo limite, a partir do qual sua presença envolve grande quantidade de transições não radiativas.

O estudo do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ na literatura mostra que o material tem potencial para diversas aplicações, incluindo LEDs brancos quentes com excitação por comprimento de onda do violeta e azul (430-490 nm), correspondendo à excitação do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para os estados excitados $^3\text{P}_{0,1,2}$ [12]. A coloração da radiação de emissão dos íons Pr^{3+} depende fortemente da matriz hospedeira, atingindo essencialmente a região do verde, vermelho e NIR na maioria dos casos. Os íons Pr^{3+} são tipicamente considerados como ocupantes dos sítios do Sr^{2+} devido à similaridade entre seus raios iônicos ($\text{Pr}^{3+} = 0,99 \text{ \AA}$; $\text{Sr}^{2+} = 1,18 \text{ \AA}$, com NC igual a 6).

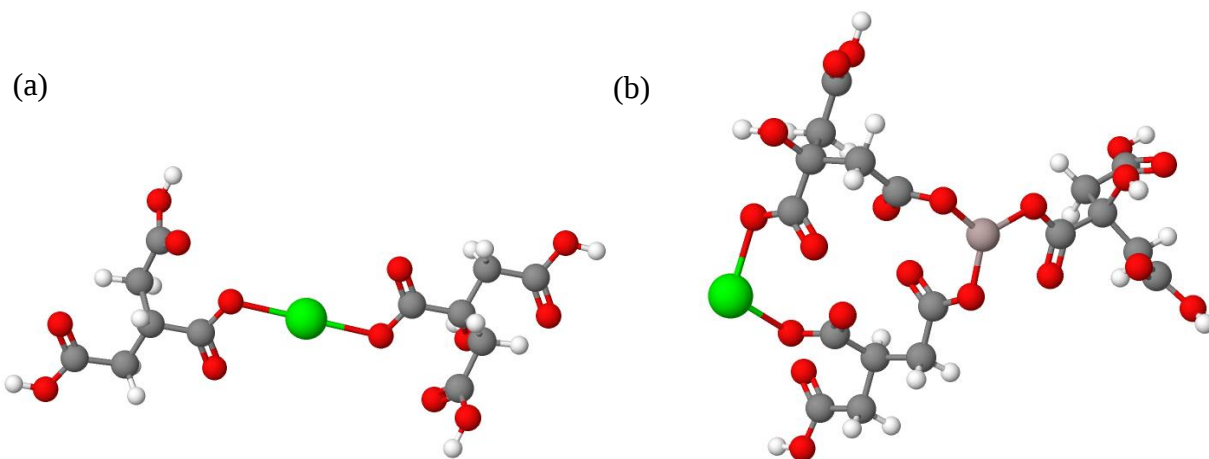
Além disso, o uso de codopantes neste sistema foi efetivamente utilizado como forma de aumentar a intensidade das bandas de emissão sem interferir na posição e formato dos picos [24]. O equilíbrio de cargas promovido pelo íon sensibilizador impede a formação de vacâncias de Sr^{2+} , criadas na substituição heterovalente de Sr^{2+} por Pr^{3+} . Assim, diminuindo a densidade de defeitos na estrutura do material é possível aumentar a transferência de energia para o íon ativador, reduzindo o impacto das transições não radiativas ocasionadas por defeitos. O íon divalente zinco é um metal de transição com raio iônico similar ao do íon trivalente alumínio presente na matriz do SrAl_2O_4 ($\text{Zn}^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$; $\text{Al}^{3+} = 0,54 \text{ \AA}$, com NC igual a 6). No presente estudo, foi incorporado com o papel de íon sensibilizador para realizar a compensação de cargas com a inserção de cátion de menor valência, substituindo sítios do Al^{3+} .

2.3 Método dos precursores poliméricos

A síntese dos materiais foi realizada através do método dos precursores poliméricos, que vem sendo largamente utilizado para obtenção de pós cerâmicos com alta homogeneidade e pureza, ao controlar a estequiometria em nível molecular. O método advém de uma rota sol-gel, caracterizada pela transição entre líquido e gel, e envolve a formação de uma rede polimérica orgânica a partir de precursores orgânicos.

O método desenvolvido por Pechini se baseia na preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico de mesma concentração que a solução inicial. Consiste em reduzir individualidades de diferentes íons de metais, cercando complexos estáveis de metal-quelato com a rede polimérica crescente de forma constante [39]. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida reduz segregações dos metais durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas, de modo a distribuí-los de forma homogênea na cadeia [40].

O processo de quelação/complexação dos cátions ocorre em uma solução aquosa na reação entre os sais metálicos e um ácido hidrocarboxílico, resultando em um citrato metálico. É adicionado um diálcool à solução, que reage com o ácido através de sucessivas reações de esterificação. Isso se dá pela reação entre o grupo hidroxila (-OH) do álcool com o grupo ácido carboxílico (-COOH) do ácido. Uma ilustração do processo de complexação e poliesterificação para a formação da resina polimérica está apresentada na Figura 5. Desta forma, o ácido utilizado se torna o agente quelante enquanto o diálcool é o agente polimerizante. Com a poliesterificação é formada a resina de poliéster termoplástica. Mais detalhes sobre as reações químicas envolvidas no processo de formação da resina estão na Subseção 3.1.



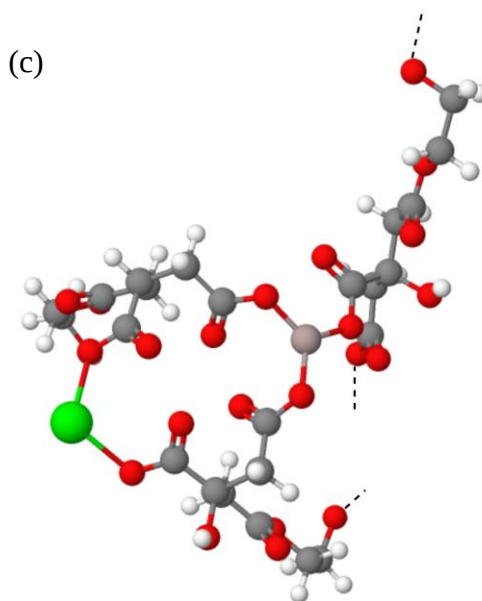


Figura 5. Ilustração para o processo de síntese, incluindo (a) o citrato de Sr; (b) o citrato metálico resultante da complexação com Al; (c) o poliéster após a reação de esterificação. As esferas cinzas representam os átomos de C, as vermelhas os átomos de O, as verdes os átomos de Sr e as roxas acinzentadas os átomos de Al.

Após a formação da cadeia polimérica, as amostras são submetidas a um tratamento térmico com temperaturas próximas a 400 °C para que ocorra a pirólise, com eliminação de água e material orgânico. Neste estágio pode ser formada uma fase intermediária de carbonato relativo aos íons metálicos advindos do poliéster [40]. A obtenção da fase inorgânica do material se dá com a calcinação, um tratamento térmico que utiliza temperaturas relacionadas aos cátions do óxido esperado.

3. Síntese e técnicas de caracterização

Serão utilizadas siglas para diferenciar cada amostra, seja o aluminato de estrôncio em sua forma pura (SA), seja ele dopado com 1% de praseodímio (SAP) e com 1% de praseodímio e 1% de zinco (SAPZ). Assim, a fórmula generalizada para SAP é $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$; para SAPZ a fórmula é $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Pr}_x\text{Al}_{(2-y)}\text{Zn}_y\text{O}_4$; em que x e y são iguais a 0,01 % em mol.

3.1 Síntese

Os materiais foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e todos os reagentes utilizados estão dispostos na Tabela 2. O ácido cítrico foi utilizado como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante. Tais substâncias são comumente escolhidas para a preparação através deste método pela presença de dois grupos funcionais hidroxila no etilenoglicol que tem forte afinidade com os íons metálicos e de três grupos funcionais ácido carboxílico no ácido cítrico.

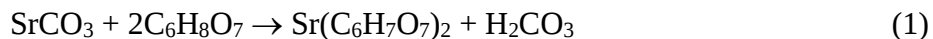
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese das amostras.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Procedência
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth
Etilenoglicol	$\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2$	99,5	Synth
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	97	Vetec
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec
Óxido de praseodímio III	Pr_2O_3	99,9	Alfa Aesar
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	98	Sigma-Aldrich

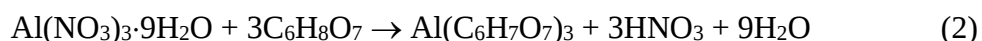
Todas as amostras foram preparadas numa proporção de 3 mol de moléculas de ácido cítrico para cada mol de metal. Durante a síntese, o carbonato de estrôncio e o nitrato de alumínio foram dissolvidos em uma solução aquosa de ácido cítrico sob agitação constante e temperatura

próxima a 70 °C. O nitrato de alumínio foi adicionado com um excedente de 5% para evitar formação de carbonato de estrôncio.

A partir deste momento foram adicionados os reagentes dos dopantes, isto é, óxido de praseodímio para SAP e acrescido de nitrato de zinco para SAPZ. A complexação do estrôncio levou à seguinte reação:

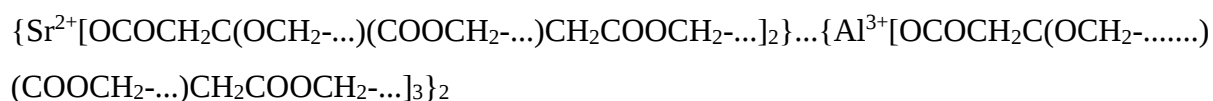


em que são formados o citrato de estrôncio como produto da reação e o ácido carbônico como subproduto. Para a complexação do alumínio, a reação envolvida se torna:



em que o produto da reação é o citrato de alumínio e os subprodutos correspondem ao ácido nítrico e água. As reações de complexação para os agentes dopantes seguem de forma análoga.

Após a homogeneização da solução foi adicionado o etilenoglicol, responsável pelas poliesterificação, em que a proporção em massa de ácido cítrico para etilenoglicol utilizada foi de 60:40. De acordo com as reações descritas pelas Equações 1 e 2 para a formação do SrAl_2O_4 , a poliesterificação forma as unidades:



A solução obtida foi mantida sob agitação a fim de evaporar parte da água e então seguiu para o processo posterior que visou a decomposição da matéria orgânica presente na cadeia polimérica. O primeiro tratamento térmico foi realizado em um forno resistivo convencional a 400 °C por 3 horas, sob uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. No segundo tratamento térmico, as amostras obtidas foram calcinadas a diferentes temperaturas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min durante 2 horas. Para SA, as amostras foram calcinadas a 700, 750, 800, 850, 870, 900 e 1100 °C. Para SAP e SAPZ as calcinações foram realizadas a 900 °C.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada para determinar a estrutura cristalina de um material. A técnica se baseia na presença de uma rede cristalina, ou arranjo periódico de células, conhecido como rede de Bravais [41]. Com a incidência de raios X nesta rede é formada uma figura de difração distinta para cada material, referente a relação entre a intensidade e o ângulo difratado pela amostra [26]. Após a preparação de cada amostra, a técnica foi realizada para determinar a fase em que o material se encontrava e analisar sua cristalinidade.

O tamanho e a geometria da célula unitária da amostra podem ser obtidos com as posições angulares de cada pico de difração e as intensidades relativas destes picos representam o arranjo atômico no interior da célula. Quando um feixe de raios X incide em um cristal, os fótons são refletidos por cada plano de átomos paralelos. No momento em que as reflexões formam interferências construtivas, ocorre a difração. Isso se dá quando a diferença de caminho entre os feixes for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, dado pela Lei de Bragg de acordo com a Equação 3, em que n é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda do feixe, d o espaçamento interplanar e θ o ângulo de incidência dos raios X.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

A distância entre cada plano paralelo é uma função dos índices de Miller (h, k, l) e dos parâmetros da rede cristalina. Cada interferência construtiva gera um pico e cada interferência destrutiva uma onda com amplitude resultante igual a zero [26]. A diferença entre as intensidades relativas dos picos se dá pelas distintas densidades planares, em que planos com maior densidade eletrônica apresentam maior intensidade no difratograma.

O difratômetro utilizado foi o Rigaku Rotaflex RY200B, com radiação $K\alpha$ do cobre – 50 KV, 100 mA e comprimento de onda de 1,5405 Å. Esta técnica de caracterização foi realizada em uma parceria com a técnica Dra. Maria Inês Basso Bernardi, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Os planos cristalográficos foram identificados neste trabalho com auxílio da base de dados cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e do programa *Mercury*, pertencente ao *The Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC).

3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Quando isso ocorre, uma pequena parte da luz espalhada apresenta frequência distinta daquela da radiação monocromática incidente. Assim, o espectro Raman observado estabelece a intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia da radiação. Essa energia é dada como a diferença entre a energia da radiação incidente e espalhada, nomeada deslocamento Raman [42].

Ao incidir um feixe intenso de radiação monocromática sobre um material, as moléculas presentes vibram, podendo haver uma alteração na polarizabilidade das mesmas, sendo este o momento em que é observado o espectro Raman. Com a variação da polarizabilidade da amostra, a luz é modulada de acordo com a frequência vibracional e finalmente espalhada. Desse modo, o dipolo oscilante induzido irradia em três frequências diferentes: a da própria luz incidente, a da soma e a da diferença entre esta e a frequência de vibração da molécula [40].

O interesse em utilizar a técnica em conjunto com a difração de raios X está na identificação do espectro Raman na fase determinada pelo difratograma e da consequente facilidade para visualizar tal fase em outras amostras [32]. Além disso, para auxiliar no estudo sobre a luminescência do material, é reconhecido que a presença de fluorescência usualmente dificulta ou até impossibilita o uso da técnica [42], fornecendo uma prévia sobre o estudo óptico.

O espectro Raman foi medido com um espectroscópio MonoVista CRS+ Raman do S&I. As amostras foram irradiadas com um laser focalizado com um microscópio Olympus. Para a excitação na geometria de retrodifusão utilizou-se a linha 633 nm de um laser He-Ne com 35 mW. Esta técnica foi realizada em colaboração com o técnico de laboratório Leandro Xavier Moreno, do Departamento de Física do IGCE da Unesp - Campus de Rio Claro.

3.2.3 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica de XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) consiste em excitar elétrons presentes nos níveis mais próximos do átomo absorvedor através da absorção de raios X. O fóton incidido através da luz síncrotron é absorvido por efeito fotoelétrico pelo absorvedor e gera elétrons de alta energia, essenciais para a obtenção de espectros pouco ruidosos. Quando o fóton atinge a energia necessária para desprender o elétron de níveis internos, a taxa de absorção tem um aumento rápido e o espectro apresenta um salto, chamado de borda de absorção. Quando o

elétron é excitado do nível 1s, a borda de absorção é denominada K, enquanto para a camada 2p, a borda é chamada de L.

A região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) engloba a região próxima a borda de absorção até a faixa de 50 eV da borda, uma vez que nestes valores de energia o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados. O espectro traz informações sobre a estrutura eletrônica em torno do átomo absorvedor, como seu estado de oxidação, o arranjo espacial dos átomos vizinhos e a densidade de estados desocupados referentes a ele. A região posterior a borda é chamada de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) e corresponde a faixa de 50 a 1000 eV da borda de absorção. Ela é caracterizada pelo espalhamento simples, em que o elétron é espalhado uma única vez antes de retornar ao átomo absorvedor. Assim, a energia do fóton é maior que a energia de ligação do elétron, fazendo-o adquirir energia cinética. Essa energia interfere no coeficiente de absorção gerando oscilações no espectro que fornecem informações sobre a estrutura atômica do material, como o número de coordenação e as distâncias interatômicas que circundam o átomo absorvedor de modo a estimar a desordem local da estrutura. Mais detalhes sobre esta técnica são apresentados nas referências [43] e [44].

Para o estudo em questão, a ênfase esteve no espectro XANES e a técnica foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP. Os espectros XANES da borda K do átomo de oxigênio foram obtidos em 543 eV, utilizando a linha PGM, em temperatura ambiente e com rendimento total de elétrons. Estes espectros foram tratados utilizando o pacote de softwares chamado *MAX (Multiplatform Applications for XAFS)*. Para a normalização do espectro, o software utilizado foi o *CHEROKEE*. O espectro XANES teórico foi calculado para o aluminato de estrôncio pelo *FEFF9 code* [45].

3.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Neste trabalho, a técnica de espectroscopia de fotoluminescência foi aplicada e os espectros fotoluminescentes, as medidas de tempo de vida e as coordenadas colorimétricas foram adquiridas utilizando um espectrofluorímetro modelo Horiba Fluorolog FL-1057 com esfera integradora Quanta-φ acoplada. Essas medidas foram realizadas em temperatura ambiente; os espectros de excitação foram medidos com comprimento de onda de emissão de 614 nm e os espectros de emissão foram medidos com comprimento de onda de excitação fixado em 445 nm. Estas análises foram realizadas em uma colaboração com a Prof. Dra. Andréa Simone Stucchi de

Camargo Alvarez Bernardez e sua orientanda de doutorado Ma. Raquel Riciati do Couto Vilela do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

a) Fotoluminescência de emissão e excitação

Quando uma excitação luminescente é realizada na região do visível e/ou do ultravioleta ela é dita fotoluminescente [46]. Neste processo, a luz incide num meio gerando um excesso de energia em razão de sua absorção, chamado de foto-excitação. Este tipo de excitação faz com que os elétrons presentes no material realizem transições para estados excitados com maior energia comparados ao estado de equilíbrio. No momento de retorno desses elétrons aos seus níveis estacionários a energia em excesso é transmitida com ou sem emissão de luz [47]. Com a inserção de defeitos na rede cristalina há o surgimento de átomos nomeados de impurezas doadoras e aceitadoras. A presença de impurezas doadoras forma um estado eletrônico com menor nível de energia do que a banda de condução do material. Analogamente, a presença de uma impureza aceitadora estabelece um estado mais energético do que o da banda de valência. A inserção destes defeitos na rede provoca diversas recombinações entre elétrons e buracos [47].

Uma técnica complementar é a fotoluminescência de excitação, na qual a energia de excitação é alterada enquanto se observa a variação de intensidade de uma linha de emissão. Quando é conhecida uma faixa de transição radiativa, esta técnica é empregada visando uma conexão com um estado energético do material, gerando maior absorção de fótons durante a excitação. Assim, com uma maior densidade de radiação sendo absorvida a luminescência do material se intensifica, permitindo a análise dos picos energéticos com a inserção de defeitos na rede cristalina do material.

b) Medidas de tempo de vida

Após certo tempo, todo estado excitado volta ao seu estado fundamental, seja através de decaimentos radiativos ou não radiativos. A emissão de fótons no decaimento radiativo tem comportamento cinético de primeira ordem, caracterizado pelo chamado tempo de vida ou tempo de decaimento (τ). A Equação 4 expressa este fenômeno, em que $I(t)$ descreve a intensidade da luz emitida pelo material após a irradiação e I_0 a intensidade no instante de tempo $t = 0$ [46]. Assim, o tempo de decaimento mede a probabilidade com a qual ocorre uma transição radiativa

do estado excitado para o estado fundamental, impactando diretamente em suas aplicações tecnológicas.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (4)$$

c) Índice colorimétrico

A técnica utilizada para determinar as coordenadas colorimétricas de um material foi criada pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) em 1931. O diagrama de cromaticidade consiste em uma representação XY do espaço colorimétrico XYZ correspondente ao espaço primário RGB (*Red, Green, Blue*; isto é: vermelho, verde, azul). Existem dois métodos capazes de produzir estímulo visual com cores, a mistura aditiva ou subtrativa de cores. A colorimetria básica usualmente é baseada na mistura aditiva de cores, em que as luzes vermelhas, verdes e azuis são misturadas e apresentadas como pequenos pontos próximos que geram uma sensação visual de unicidade de cor. Para a mistura subtrativa, um corante retira parte do espectro visível e, com a superposição de diversos corantes de intensidades distintas, torna-se possível modificar a coloração da luz transmitida [48], esse sistema é denominado CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow, Black*; isto é: ciano, magenta, amarelo, preto).

4. Resultados e discussão

4.1 Difração de raios X

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X (DRX) para SA, SAP e SAPZ calcinados em diversas temperaturas. O interesse em estudar o espectro de DRX do material puro está no entendimento de seu papel como matriz hospedeira. A Figura 6 mostra os difratogramas para SA calcinado a 700, 750, 800, 850, 875, 900 e 1100 °C (SA700, SA750, SA800 e SA850, SA875, SA900 e SA1100, respectivamente). É possível notar que o material está majoritariamente amorfo a 700 °C e começa a cristalizar a partir de 750 °C sem o surgimento de alterações significativas até 850 °C. Para SA875 nota-se o surgimento de picos em torno de 30° e picos pouco intensos na região de 60°. Na calcinação a 900 °C o material atingiu a cristalinidade com fase de simetria monoclinica do SrAl_2O_4 sem a formação de fases espúrias. Para o tratamento a 1100 °C houve a presença de fases que não correspondem à estrutura monoclinica do aluminato de estrôncio, representada pelos símbolos (*) na Figura 6.

Ademais, foi possível notar que os picos marcados pelos símbolos (*) já se faziam presentes a partir da calcinação a 750 °C, porém devido ao ruído dos espectros, enquanto o material está majoritariamente amorfo, estes elementos não estão bem definidos. De acordo com o estudo feito por Chang et. al [49] para a evolução de fase do SrAl_2O_4 , estes eventos corresponderiam à formação de carbonato de estrôncio ortorrômbico (SrCO_3), advindo do método de síntese, assim como foi utilizado nesta preparação pelo método dos precursores poliméricos. Ainda, foi visualizado que na calcinação a 900 °C esse elemento foi suprimido de maneira satisfatória.

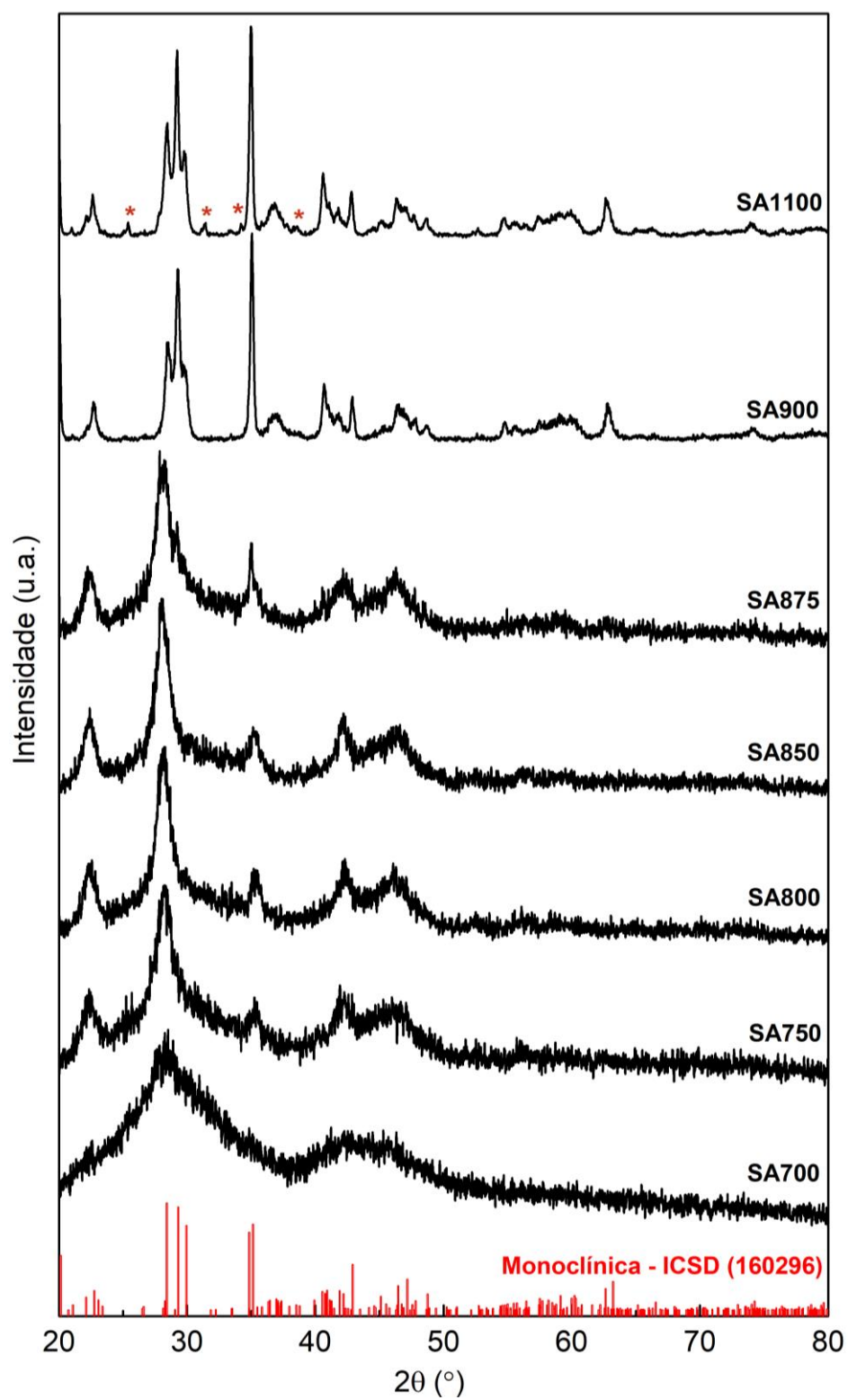


Figura 6. Difrátogramas de raios X para SA calcinado a diferentes temperaturas entre 700 e 1100 °C e para a fase de simetria monoclinica do grupo espacial $P2_1$.

A Figura 7 compara o resultado de SA875 aos difratogramas da literatura para as fases de simetria monoclinica do grupo espacial $P2_1$ e hexagonal do grupo espacial $P6_3$ com seus respectivos planos cristalográficos, retirados da base de dados ICSD [50]. Um pequeno deslocamento para ângulos menores foi observado para a amostra estudada. A identificação da fase é dificultada pois os picos de difração se localizam em ângulos semelhantes, mas o estudo da intensidade relativa destes picos pode trazer informações acerca da presença de fase única ou da combinação de fases. Ainda, pode ser observado que a fase monoclinica possui mais picos de difração do que a fase hexagonal. Assim, foi observada a coexistência das fases monoclinica e hexagonal do SrAl_2O_4 no material com síntese a 875 °C. Este fator é comum em materiais sintetizados a temperaturas mais baixas, como ocorre no método dos precursores poliméricos. Nos picos localizados na região próxima a 22°, 40° e 50° é possível perceber maior intensidade de difração na amostra do que nas fases únicas da literatura, que pode ter sido gerada pela coexistência das duas fases. Conforme a temperatura de calcinação aumenta, o processo de difusão entre os átomos das partículas permite um crescimento dos contornos de grão após a cristalização, de modo que o tamanho de grão tende a atingir a escala micrométrica [26]. De acordo com Escribano *et al.* [32], para cada conjunto de amostras de SA com determinada composição existe uma temperatura de síntese a partir da qual a fase monoclinica do material se ajusta muito bem. Isso se dá pelo grande número de coordenadas atômicas existentes na estrutura $P2_1$. Abaixo desta temperatura, porém, a introdução da fase hexagonal se faz necessária, em que possivelmente está sendo atingida a nanoescala do material.

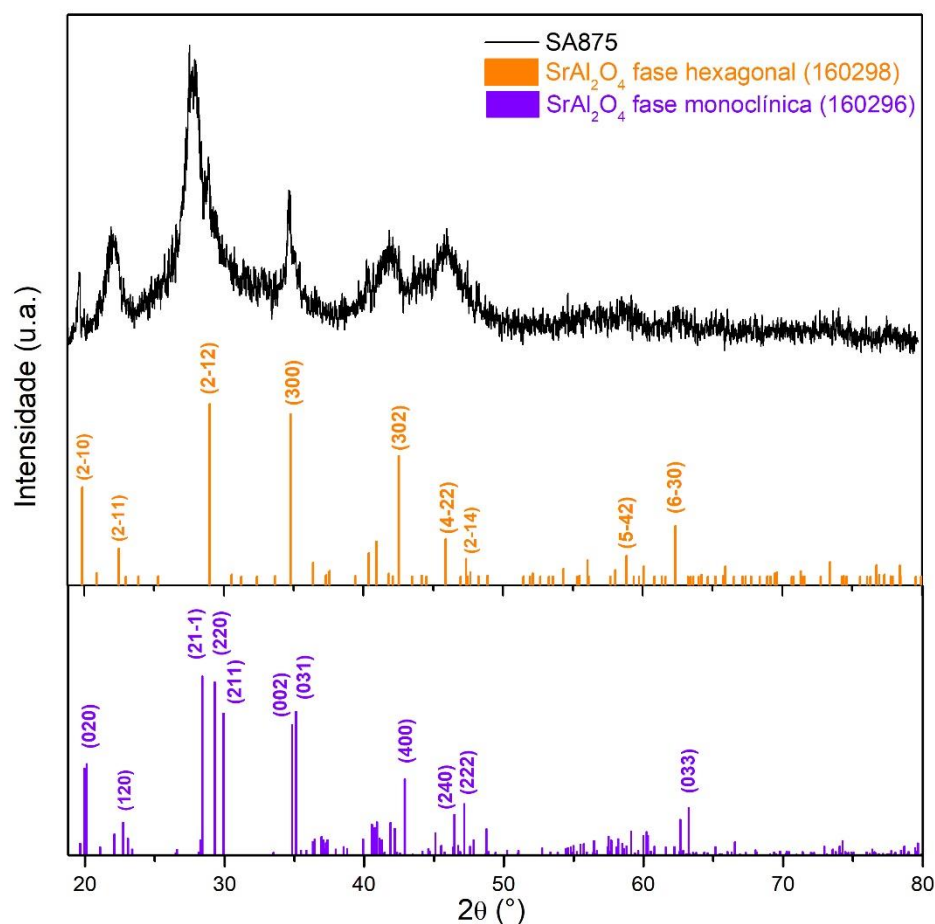


Figura 7. Difratomogramas de raios X para o aluminato de estrôncio calcinado a 875 °C e para as fases de simetria hexagonal do grupo espacial $P6_3$ e monoclínica do grupo espacial $P2_1$.

Para a calcinação a 900 °C houve cristalização com fase de simetria monoclínica do SrAl_2O_4 sem a presença de fases secundárias. Assim, na Figura 8 são apresentados os planos de difração para a estrutura monoclínica do grupo espacial $P2_1$ em boa concordância com a literatura. Para métodos de síntese em que o grau de cristalinidade é obtido controlando a temperatura do tratamento térmico, como o método dos precursores poliméricos, conforme o cristalito cresce, aumenta-se o grau de cristalinidade do material. Então, na obtenção de nanomateriais cristalinos, o padrão de DRX é caracterizado por picos largos, porém, quando a temperatura de calcinação é mais alta a fase pode se tornar micrométrica. O padrão de difração da amostra SA900 contém uma mistura de picos largos e alguns picos estreitos, de modo que não é possível afirmar a escala em que o material se encontra, mas há indícios da obtenção de nanoescala.

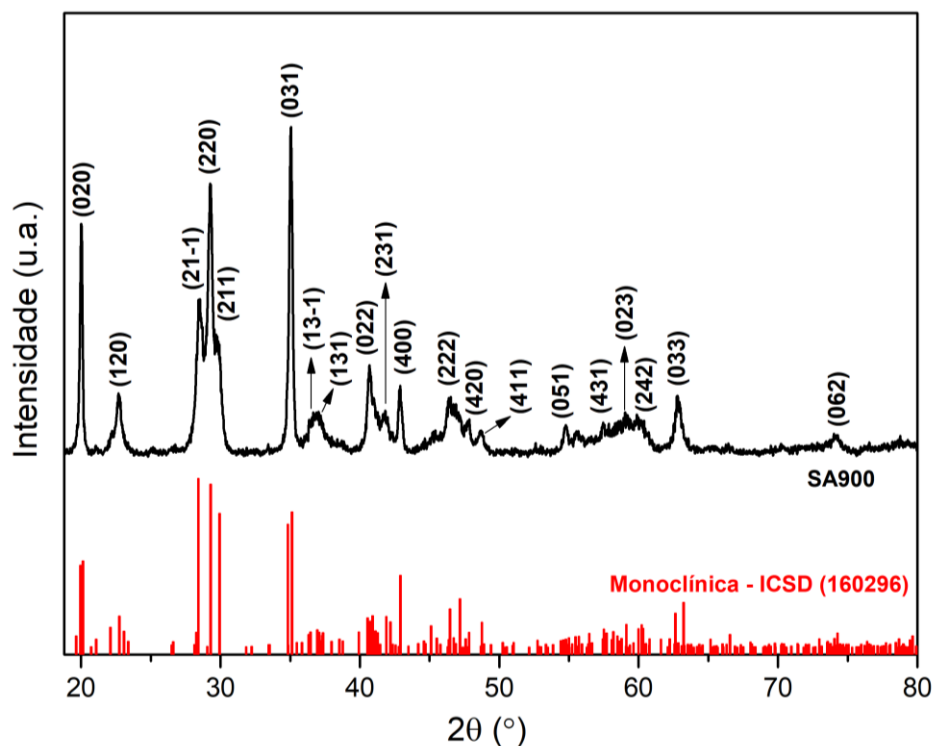


Figura 8. Difractogramas de raios X para o aluminato de estrôncio calcinado a 900 °C e para a fase de simetria monoclínica do grupo espacial $P2_1$.

A Figura 9 apresenta os resultados de DRX para os materiais dopados com calcinação realizada a 900 °C, temperatura na qual o material puro apresentou estrutura cristalina estável na fase monoclínica do SrAl_2O_4 . Foi observado que a incorporação dos íons dopantes não alterou significativamente a estrutura do aluminato de estrôncio, apesar do pico em 28° diminuir sua definição.

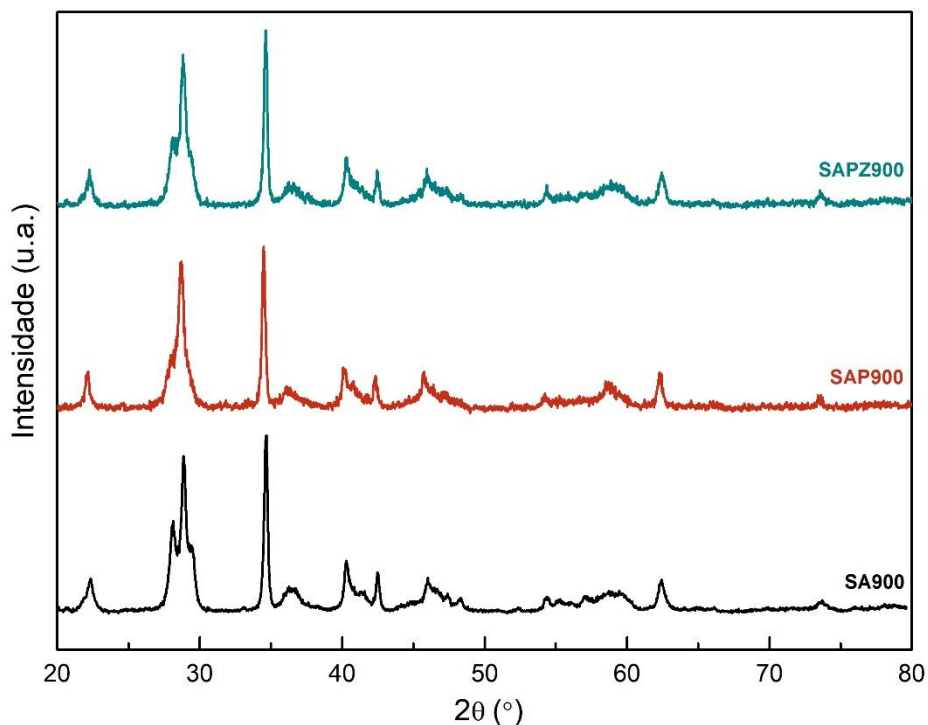


Figura 9. Difrátogramas de raios X de SA, SAP e SAPZ calcinados a 900 °C.

4.2 Espectroscopia Raman

Nesta seção são apresentados os espectros Raman obtidos e analisados para o sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$. Não foi possível obter resultados satisfatórios para os espectros da amostra SAP900 devido às condições experimentais. É conhecido que como o efeito Raman consiste em um fenômeno fraco, a presença de fluorescência na amostra comumente sobrecarrega o sinal e se torna um obstáculo no uso da técnica. O sinal largo presente na Figura 10 é referência à emissão fluorescente da amostra SAP900, que impossibilitou a análise dos modos vibracionais no material.

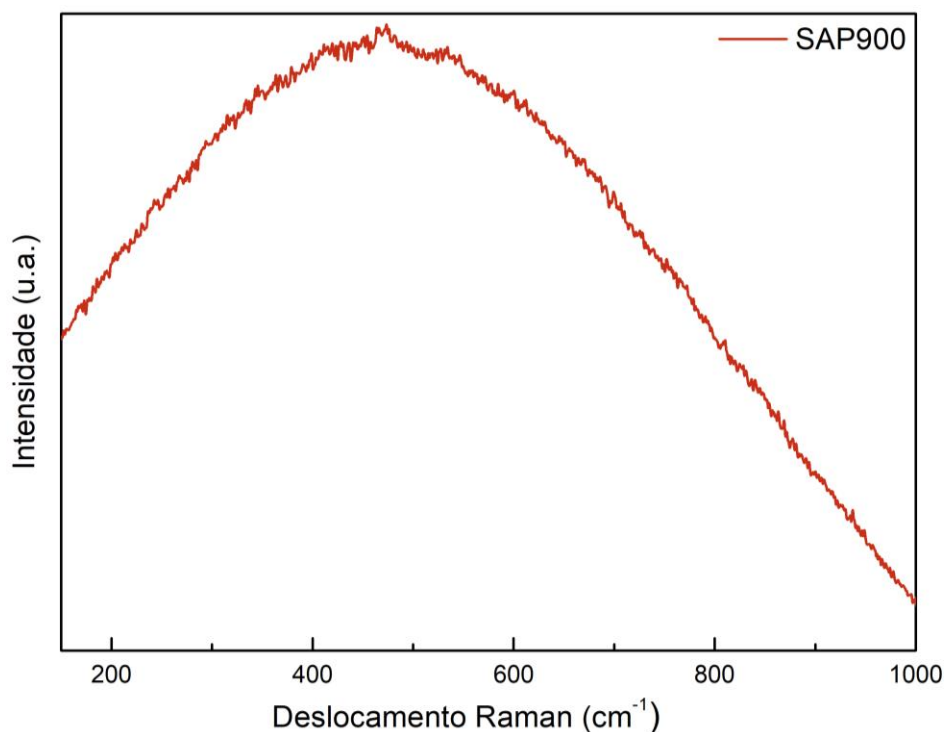


Figura 10. Espectro Raman de SAP900.

A Figura 11 apresenta os espectros Raman de SA e SAPZ calcinados a 900 °C. O pico de intensidade observado para todas as amostras em torno de 470 cm⁻¹ é atribuído ao modo vibracional de flexão ou deformação angular do alumínio com o oxigênio (O–Al–O) [32]. Um esquema deste modo, denominado em inglês de *bending vibration*, está apresentado no detalhe da Figura 11, em que as esferas vermelhas representam o oxigênio e a esfera cinza o alumínio. A literatura traz resultados análogos para o SrAl₂O₄ com simetria monoclinica, em que há picos de baixa intensidade e pouco definidos ao longo do espectro, somados à um pico de alta intensidade em torno de 465 cm⁻¹ [32]. Foi possível notar que a inserção de Pr³⁺ e Zn²⁺ na matriz do aluminato de estrôncio não deslocou a posição do pico, indicando que não houve variação de tensão residual com as dopagens. Então, apesar da impossibilidade de análise do espectro Raman da amostra SAP900, verifica-se que a dopagem não alterou significativamente os modos de vibração do SrAl₂O₄.

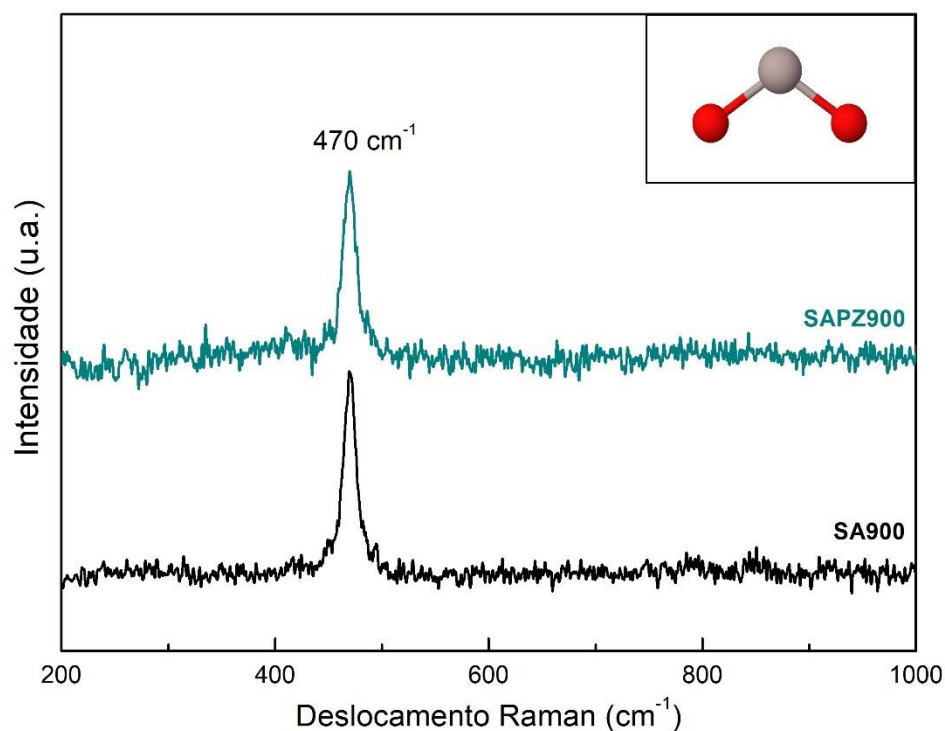


Figura 11. Espectros Raman de SA900 e SAPZ900. Em destaque, uma ilustração do modo vibracional de deformação angular para O-Al-O. Esferas vermelhas representam O, enquanto Al é indicado pela esfera cinza.

Além disso, a cristalinidade do material pode ser analisada qualitativamente a partir da largura dos picos e da largura da linha do espectro Raman de uma amostra. Quanto mais larga a linha, mais amorfo o material se encontra [51], já que a falta de cristalinidade permite uma variação nas energias de vibração ao longo do material. O número de onda do espectro Raman depende da simetria do cristal, de modo que as ondas vibracionais, isto é, os fônons, se propagam pela rede cristalina da amostra definindo as regiões em que ocorrem os modos vibracionais do material [52]. Como o efeito Raman se baseia na interação entre os fônons e os fótons incididos, pode-se entender a relação direta entre a cristalinidade e o espectro Raman. Para as amostras estudadas, notou-se que os espectros apresentam características de um material cristalino, porém com grau de cristalinidade intermediário, evidenciado pela largura à meia altura do pico em 470 cm⁻¹ e pela largura das linhas.

4.3 Espectroscopia de absorção de raios X

Esta seção contém os resultados da técnica de XAS para o sistema estudado. São apresentados ainda espectros teóricos do SrAl_2O_4 e diagramas de densidade de estados para os constituintes do aluminato de estrôncio puro e do sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Pr,Zn}$.

A Figura 12 traz os espectros XANES da borda K do oxigênio normalizados para SA900, SAP900 e SAPZ900. As transições presentes no espectro foram nomeadas de A até G, com valores de 545, 547, 548, 550, 553, 572 e 596 eV, respectivamente. As transições A, B, C e D localizadas na pré-borda de absorção mostraram uma diminuição de intensidade com a presença de praseodímio no material, resultado intensificado com a adição de zinco. Para SAPZ900, a região 555-560 eV, posterior à borda de absorção, demonstrou diminuição de intensidade enquanto a transição F apresentou um aumento de intensidade.

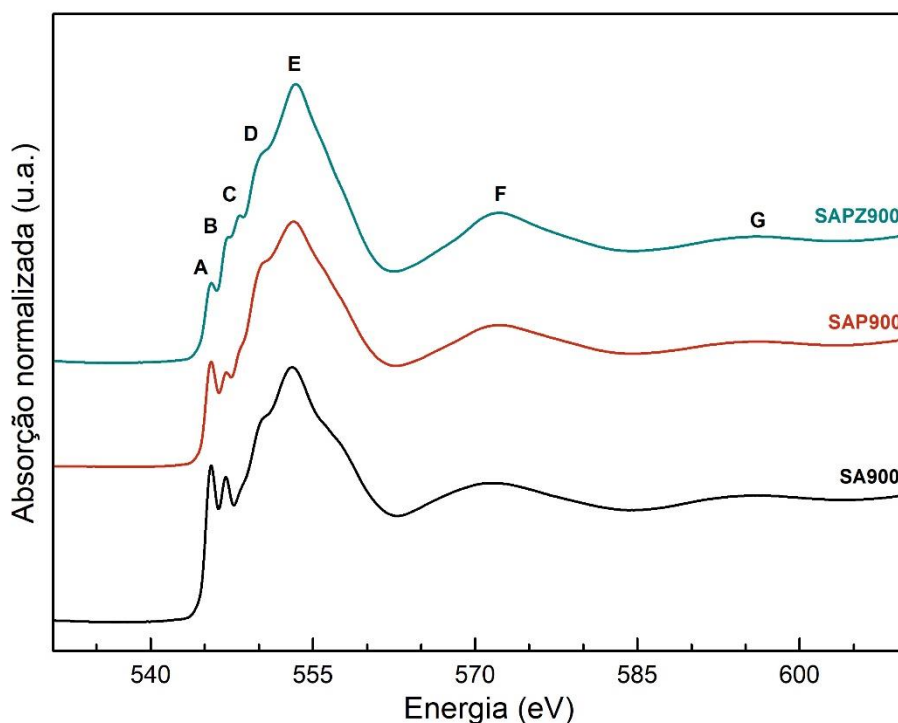


Figura 12. Espectros XANES da borda K do O normalizados para as amostras SA, SAP e SAPZ.

A fim de compreender a origem das transições presentes no espectro experimental XANES, espectros teóricos da borda K do O foram calculados com o programa *FEFF9 code* [45] através de dados cristalográficos da fase monoclinica do grupo espacial $P2_1$ do SrAl_2O_4 . Os espectros foram calculados para as oito posições do sítio do oxigênio, de modo a identificar qual

melhor representava o espectro experimental. Desta forma, o segundo sítio do O foi escolhido como sendo o átomo absorvedor e os procedimentos foram realizados com esta configuração. Os espectros XANES da borda K do O foram calculados em função do raio do *cluster*, conforme ilustrado na Figura 13. Com onze camadas em torno do átomo absorvedor, os cálculos foram realizados utilizando as configurações padrão do programa.

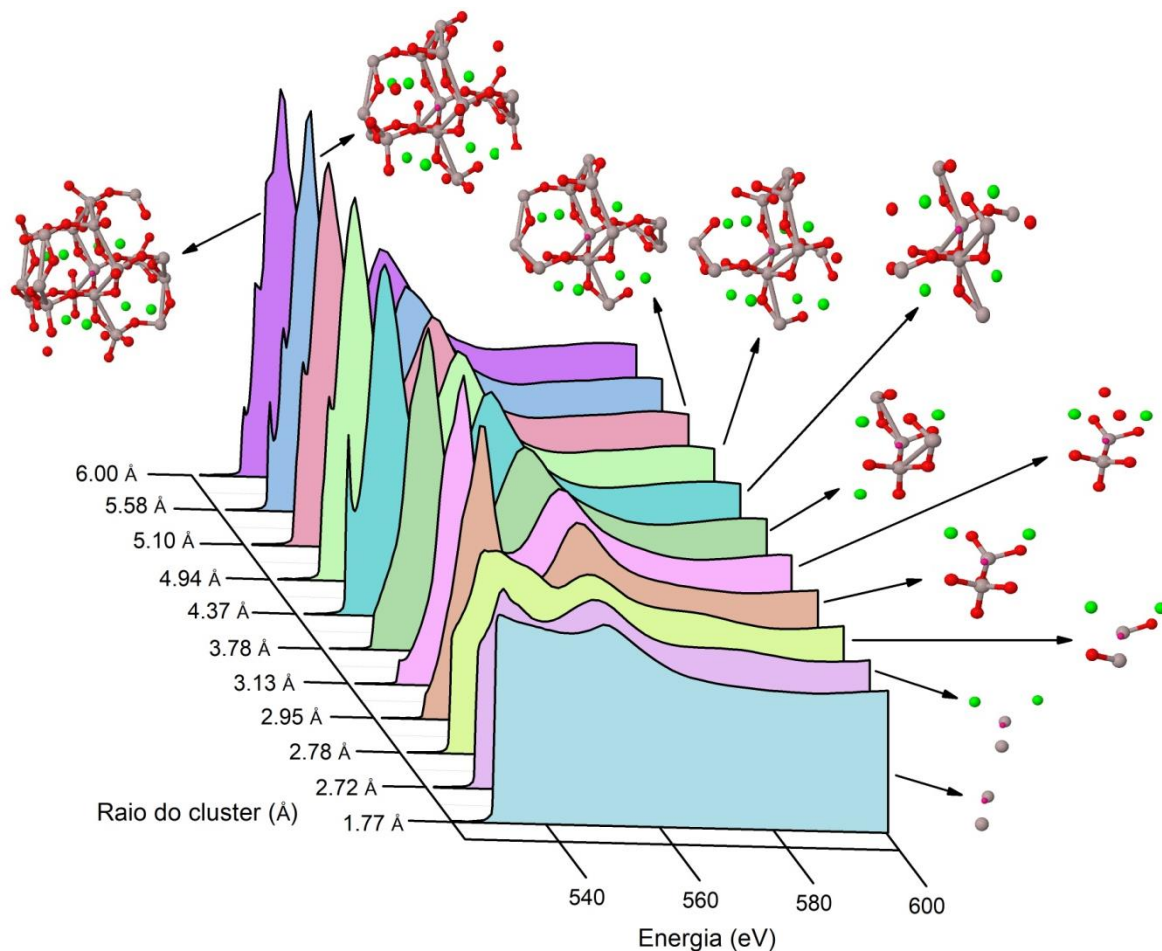


Figura 13. Espectros teóricos XANES da borda K do O para SrAl_2O_4 em função do raio do *cluster*. Uma ilustração para a célula unitária está apresentada a cada variação de raio. Esferas verdes, cinzas e vermelhas representam, respectivamente, os átomos de Sr, Al e O.

Analisando a presença dos átomos e das transições foi possível estabelecer uma relação entre eles. O primeiro agrupamento, com raio de 1,77 Å, envolve os 2 primeiros átomos de Al ao redor do átomo de O. Para os raios de 2,72 Å há o envolvimento dos 2 primeiros átomos de Sr, enquanto dois O são adicionados em 2,78 Å. Para 2,95 e 3,13 Å, mais 4 e 2 átomos de O são

agrupados, respectivamente. Em 3,78 Å, 2 átomos de Al e 1 de Sr entram no *cluster*, já em 4,37 Å são 4 átomos de O, 4 de Al e 1 de Sr, totalizando 24 átomos ao redor do átomo absorvedor. Para 4,94 Å são introduzidos mais 6 átomos de O, 4 de Sr e 3 de Al. No raio de 5,10 Å, 3 átomos de Al, no de 5,58 Å, 13 de O e 1 de Al. Para finalizar, com 6 Å houve a inserção de 9 átomos de O e 4 de Al, totalizando 67 átomos envolvidos.

A transição de pré-borda indicada como *A* na Figura 12 tem sua intensidade diminuída quando são removidos 1 átomo de Al e 13 de O, enquanto a transição *B* diminui sua intensidade quando são removidos 4 átomos de O, 1 de Al e 1 de Sr, evidenciando a influência dos átomos de Sr e Al nestas transições. Estas foram as transições que sofreram variação de intensidade com a inserção de Pr e Zn no material: a transição *A* diminuiu de intensidade para SAPZ900; e a transição *B* diminuiu de intensidade para SAP900. Assim, foi possível apontar que os átomos de Pr^{3+} estão sendo efetivamente inseridos nos sítios de Sr^{2+} , enquanto os átomos de Zn^{2+} estão substituindo sítios de Al^{3+} . O pico de alta intensidade próximo à borda de absorção (*white-line*) indicado como *E* e a transição *F* apresentam diminuição de intensidade quando são removidos 4 átomos de O, indicando que essas transições estão diretamente relacionadas com os segundos vizinhos do O.

Para melhor identificar as diferenças entre o espectro teórico e o experimental, foram calculadas as densidades de estados para os constituintes: O, Al, Sr, Pr e Zn. Este cálculo foi realizado entre -30 e 20 eV com o programa *FEFF9 code* [45]. As Figuras 14 e 15 apresentam as DOS (*density of states*) *s*-, *p*-, *d*- e *f*- para os sistemas SrAl_2O_4 e $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Pr,Zn}$, respectivamente. Duas posições para os átomos de O são mostradas, O_I e O_II . Os cálculos das DOS foram realizados sobre as mesmas condições que os espectros teóricos XANES da Figura 13.

Analisando o diagrama das DOS projetadas foi possível notar que as características do espectro XANES da borda K do O para o aluminato de estrôncio decorrem de transições de estados O 1s para estados desocupados O 2p. Assim, a componente *p* da DOS calculada para o O_II se assemelha ao espectro XANES experimental (Figura 12). A região compreendida entre -20 e -12 eV mostra estados O 2p hibridizados com estados 3spd do Al. Essa hibridização pode estar envolvida com as transições indicadas como *A*, *B*, *C*, *D* e *E* na Figura 12, pois se localizam na mesma região.

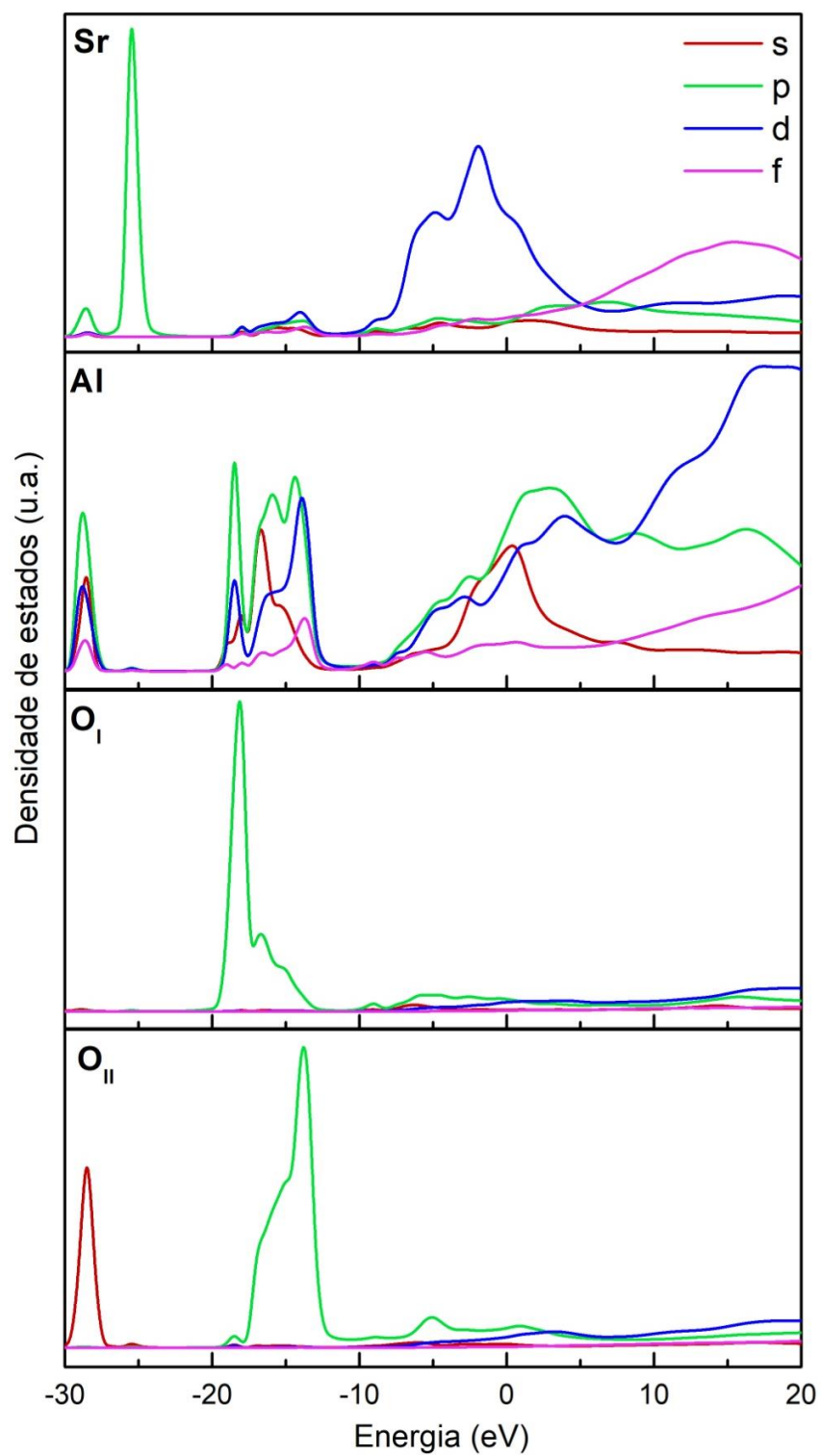


Figura 14. DOS projetadas dos elementos constituintes do SrAl_2O_4 .

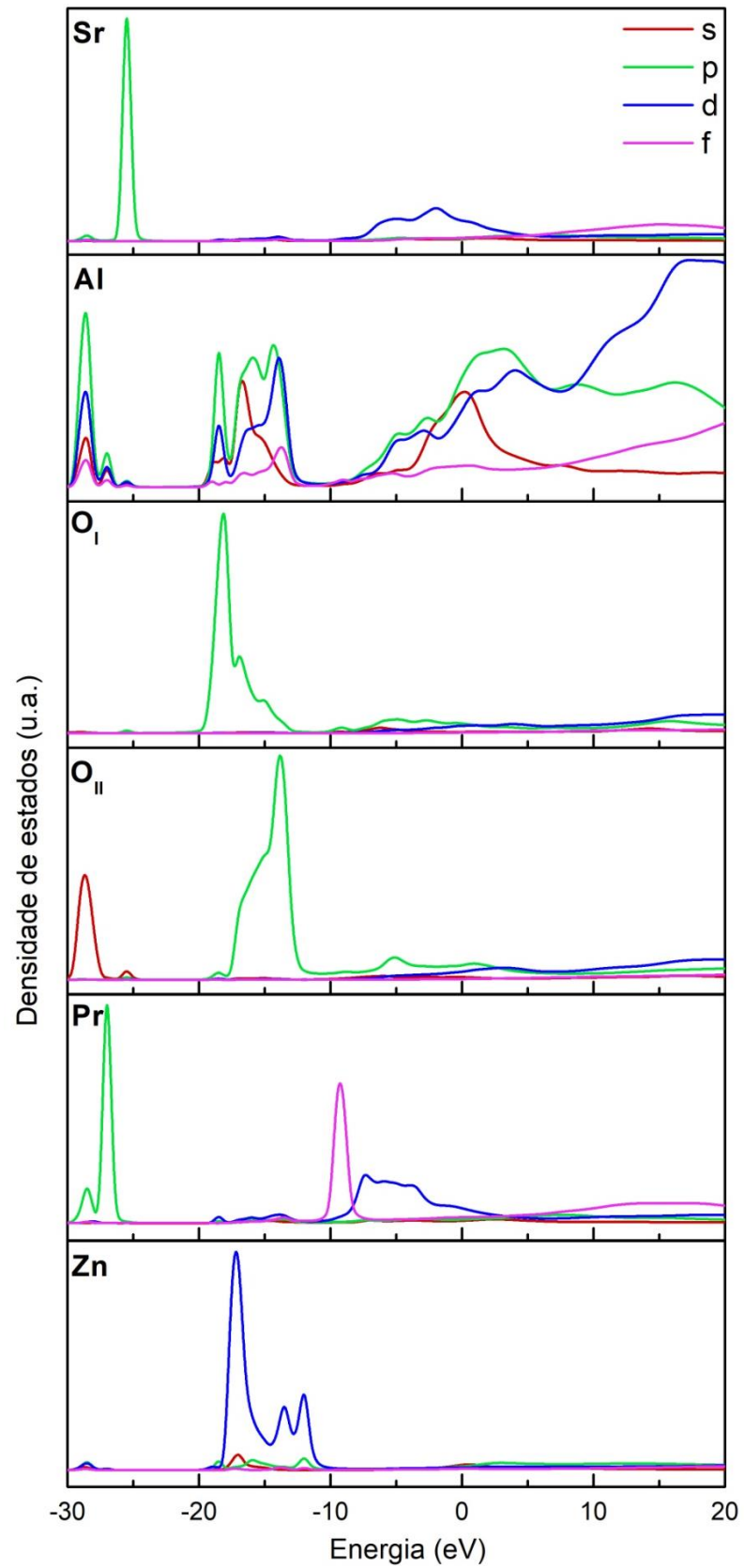


Figura 15. DOS projetadas dos elementos constituintes do sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr,Zn}$.

Comparando as Figuras 14 e 15 percebe-se que a diminuição de intensidade das transições *A* e *B* decorrem da diminuição no nível de hibridização entre os estados $2p$ do O e os estados $3spd$ do Al devido à substituição do Al pelo Zn. Além disso, foi observado que a componente *d* do Sr apresentou uma diminuição entre -10 e 5 eV no diagrama com a presença de Pr e Zn (Figura 15). Isto pode estar relacionado com a substituição de Sr por Pr, pois na mesma região estão presentes as componentes *d* e *f* do Pr. Também são observadas as componentes *s*, *p* e *d* do Al nesta região, indicando que a região compreendida entre 555 e 560 eV dos espectros experimentais XANES (Figura 12) são decorrentes de transições $1s$ do O para $3d$ do Sr e para transições $3spd$ do Al. Assim, a diminuição de intensidade nessa região pode estar associada ao fato dessas transições serem menos prováveis, uma vez que Pr e Zn substituem Sr e Al, respectivamente, embora ainda se encontrem os níveis $4df$ do Pr nessa região.

4.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Nesta seção são apresentados os resultados de emissão e excitação fotoluminescentes realizados através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência para as amostras dopadas.

Os espectros de excitação fotoluminescente (PLE) para SAP900 e SAPZ900 estão dispostos na Figura 16, monitorados com comprimento de onda de emissão em 614 nm. A excitação foi otimizada com uso deste comprimento de onda de emissão, de modo que não estão presentes neste trabalho os espectros submetidos à outras emissões. Os espectros de excitação de SAP e SAPZ consistem em cinco picos (442, 450, 469, 474 e 483 nm), correspondentes às transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2, ^1I_6, ^1I_6, ^3P_1$ e 3P_0 . Eles concordam com a literatura e cobrem os comprimentos de onda de emissão de LEDs azuis comerciais, sendo efetivamente excitados por luz violeta e azul [12,24]. Elétrons que são excitados para níveis $^3P_{0,1,2}$ podem relaxar para o estado 3P_0 e recombinar com os níveis 3H_j e 3F_j ou relaxar de modo não radiativo para o estado 1D_2 e então recombinar para níveis de energia mais baixos, aspecto evidenciado nos espectros de emissão da Figura 17.

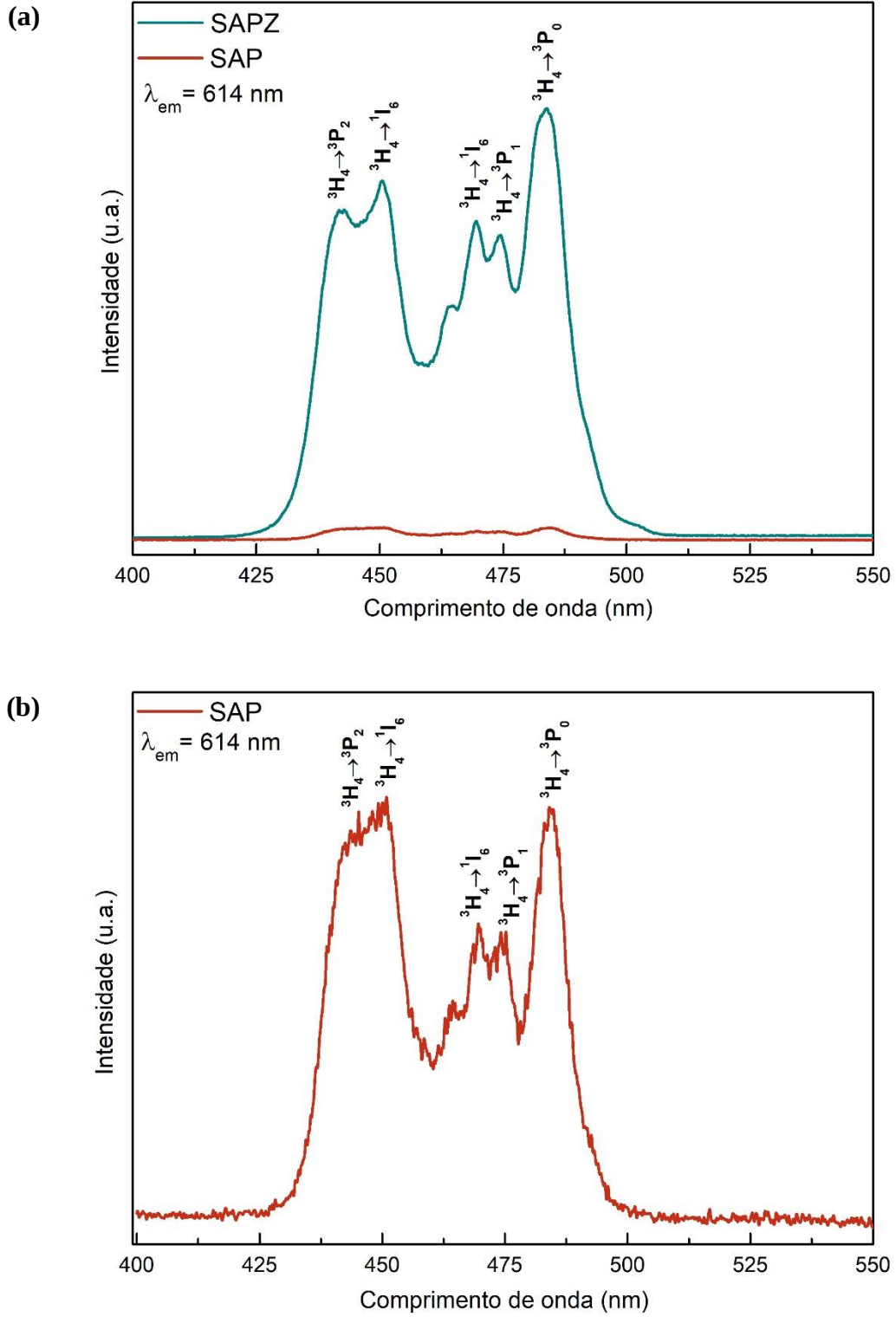


Figura 16. Espectros de excitação fotoluminescente para as amostras (a) SAP900 e SAPZ900; (b) com ampliação para a amostra SAP900.

Os espectros de emissão fotoluminescente (PL) para as amostras SAP900 e SAPZ900 estão dispostos na Figura 17. Essas medidas foram realizadas fixando o comprimento de onda de excitação em 445 nm, que corresponde a uma das bandas de excitação de alta intensidade do espectro de excitação. Com esta excitação foram obtidos os espectros de emissão mais intensos para as amostras. As bandas de emissão dos espectros são devido às transições do íon Pr^{3+} do estado excitado para o estado fundamental ocorrendo em 8 locais no intervalo de 500 a 750 nm: 531, 602, 614, 628, 646, 690, 710 e 730 nm, correspondentes, respectivamente, às transições $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Uma mistura de bandas de emissão estreitas e largas foram observados na região do verde, laranja e vermelho, confirmando que SAP900 e SAPZ900 são materiais com potencial aplicação em iluminação de estado sólido para a geração de luz branca com percepção quente.

Mesmo consideradas improváveis, emissões estreitas (*emission line*) originadas do nível $^1\text{D}_2$ para o estado fundamental $^3\text{H}_4$ já foram reportadas na literatura para sistemas dopados com Pr^{3+} [53–55]. No presente estudo, as bandas de emissão relativas à essa transição também foram consideradas estreitas (602 e 614 nm). Em um estudo comparativo entre SAP e SAPZ, pode ser visualizado que as bandas de emissão presentes na região entre 525 e 625 nm possuem alta intensidade no espectro de SAPZ, em concordância com o apresentado por Feng *et. al.* em um estudo similar [24], porém no espectro de SAP essas intensidades são mais baixas. Ademais, analisando as transições do tipo $^3\text{P}_j \rightarrow ^3\text{F}_j$, se apresentam muito intensas para o espectro de SAP e são suprimidas no espectro de SAPZ, tendo baixa intensidade relativa. Estes são indicativos que a compensação de cargas com a inserção de Zn^{2+} no material está favorecendo as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$.

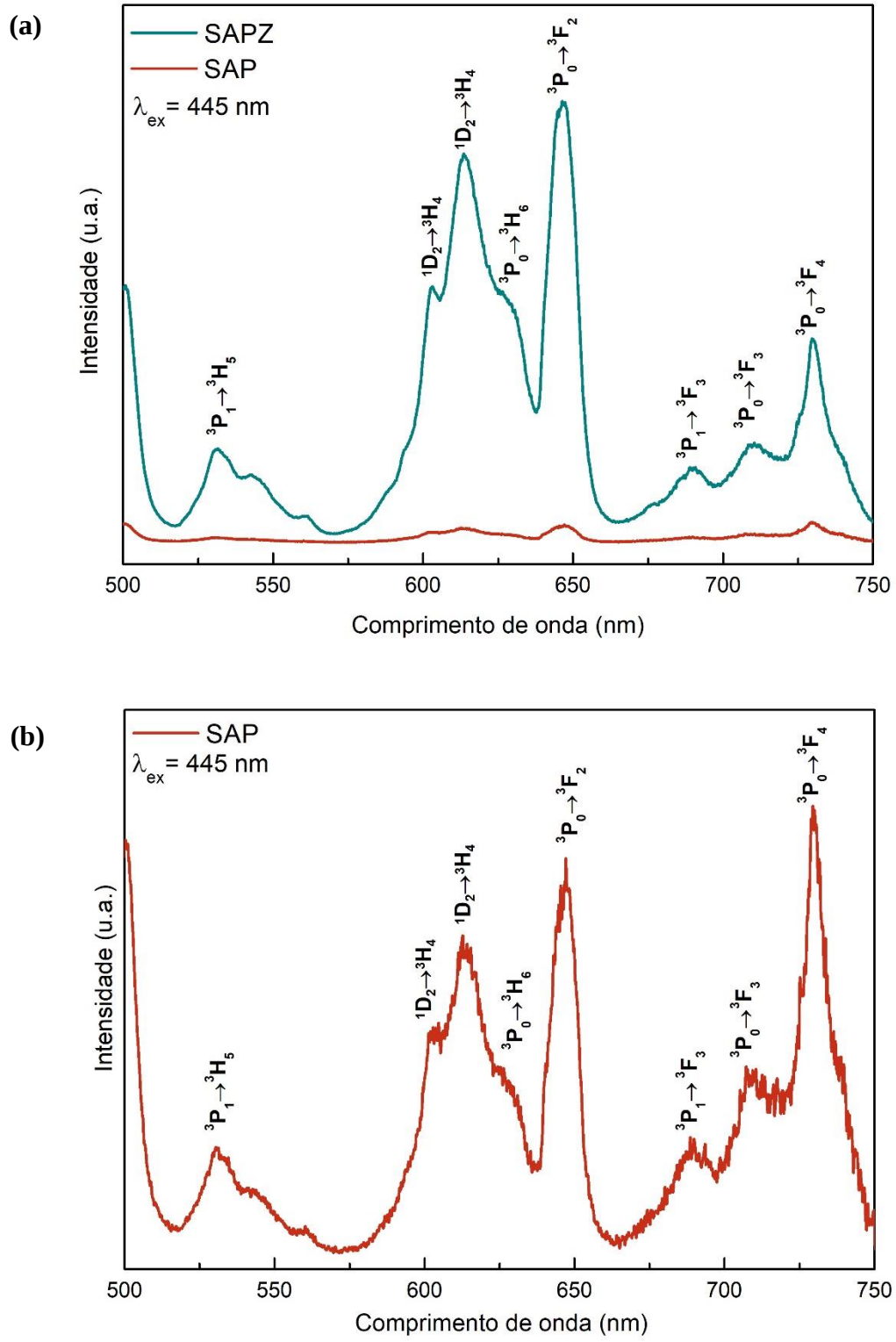


Figura 17. Espectros de emissão fotoluminescente para as amostras (a) SAP900 e SAPZ900; (b) com ampliação para a amostra SAP900.

Além disso, foi observado que quando 1 % de Zn^{2+} foi inserido na matriz, as intensidades dos espectros de excitação e emissão apresentaram um aumento significativo. O Zn^{2+} age como íon sensibilizador que transfere energia de forma mais eficiente para o íon ativador, conferindo emissões mais intensas para o material. Isso ocorre pois a substituição de dois íons divalentes (Sr^{2+}) por dois íons trivalentes (Pr^{3+}) criou uma vacância de Sr associada à condição de neutralidade de carga. O excesso de carga resultante da substituição heterovalente gerou dois defeitos positivos e um negativo, este último referente à vacância de Sr. Desta forma, a substituição de íons Al^{3+} por íons Zn^{2+} balanceou o excesso de carga no material hospedeiro e pode ainda ter gerado alguns centros de aprisionamento, uma vez que a diferença de carga e tamanho dos sítios pode produzir defeitos na estrutura cristalina do material.

A Figura 18 mostra os espectros de decaimento luminescente para as amostras SAP900 e SAPZ900, com comprimentos de onda de excitação em 445 nm e comprimentos de emissão fixados em 485, 602, 610, 614 e 735 nm. As curvas foram ajustadas de acordo com a expressão exponencial dupla dada pela Equação (5):

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (5)$$

em que $I(t)$ representa a intensidade de luminescência, A_1 e A_2 as amplitudes para cada componente e τ_1 e τ_2 as respectivas constantes de decaimento, que correspondem à 37 % do tempo de decaimento do estado excitado para o estado fundamental [53].

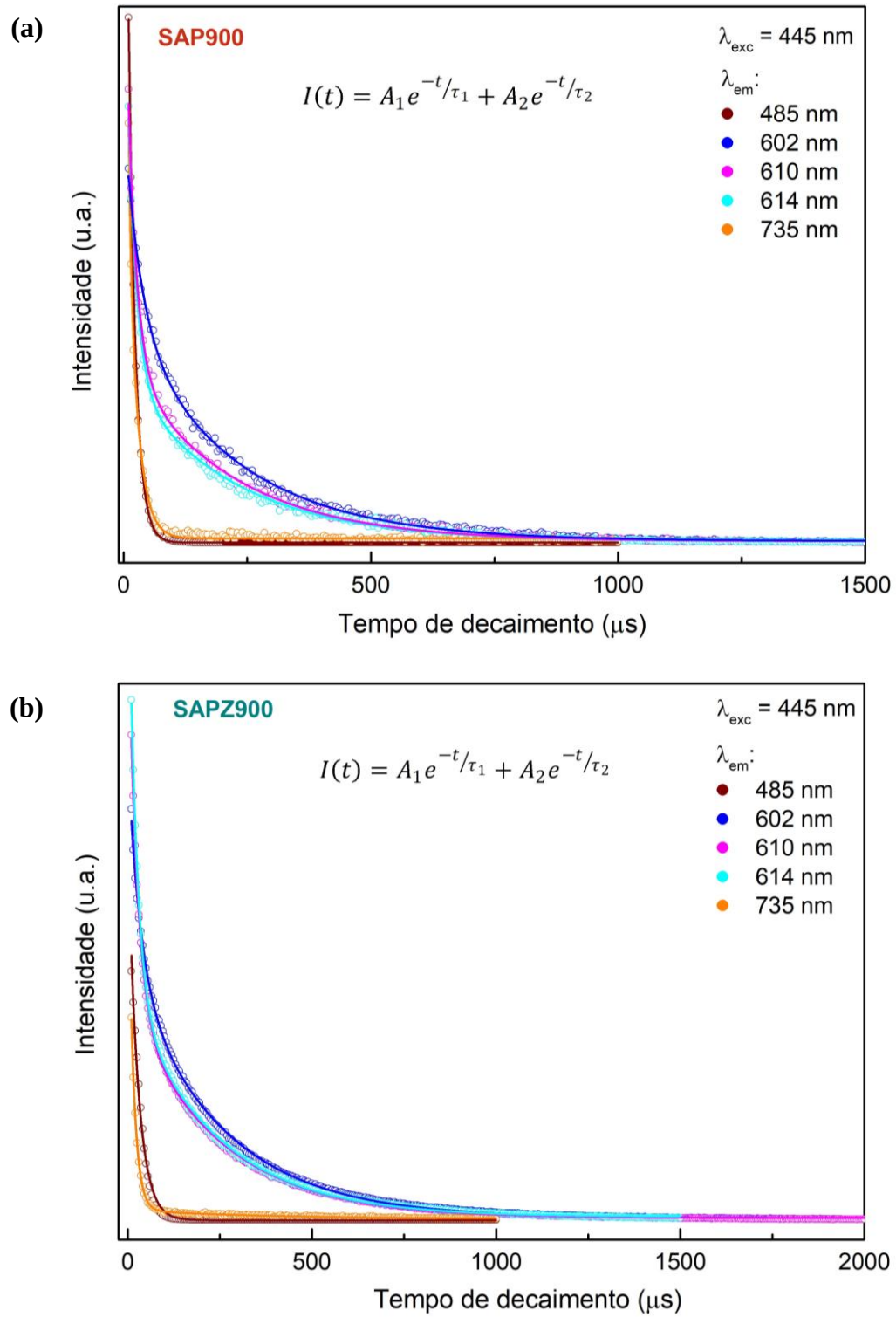


Figura 18. Curvas de decaimento luminescente para as amostras (a) SAP900 e (b) SAPZ900.

O tempo de vida característico de cada amostra foi determinado através da Equação (6):

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (6)$$

e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3 com os respectivos erros relativos aos ajustes biexponenciais. Emissões advindas de transições permitidas apresentam tempos de vida mais curtos, da ordem de $10^{-7} - 10^{-8}$ s, enquanto transições proibidas costumam implicar em tempos de decaimento mais longos, próximos de 10^{-3} s [56]. O perfil de decaimento medido contém ambas as partes radiativas e não-radiativas. Foi observado que a região próxima de 600 nm apresentou os tempos de vida mais longos, que foram prolongados com a presença de Zn no material SAPZ900, atingindo 227,5 μ s. Além disso, todos os tempos de vida calculados são considerados longos ($\tau > 10 \mu$ s), com emissão fosforescente (ver Tabela 1).

Tabela 3. Tempo de decaimento calculado para as amostras SAP900 e SAPZ900.

Comprimento de onda de emissão (nm)	Tempo de decaimento τ SAP900 (μs)	Tempo de decaimento τ SAPZ900 (μs)
485	15,2 $\pm$ 1,2	26,6 $\pm$ 2,0
602	197,4 $\pm$ 2,2	227,5 $\pm$ 1,0
610	179,1 $\pm$ 2,0	208,2 $\pm$ 0,8
614	178,0 $\pm$ 2,0	201,3 $\pm$ 1,0
735	13,9 $\pm$ 0,7	142,5 $\pm$ 2,7

As coordenadas colorimétricas (x;y) da CIE (*Commission Internationale d'Eclairge*) para a amostra SAPZ900 são (0,408; 0,405), com excitação em 445 nm. Como as curvas de emissão fotoluminescente apresentam diversas transições eletrônicas, sua coloração é resultado da contribuição de vários comprimentos de onda do espectro visível. Essa emissão corresponde a uma coloração clara de laranja amarelado no diagrama CIE de coloração, vide Figura 19.

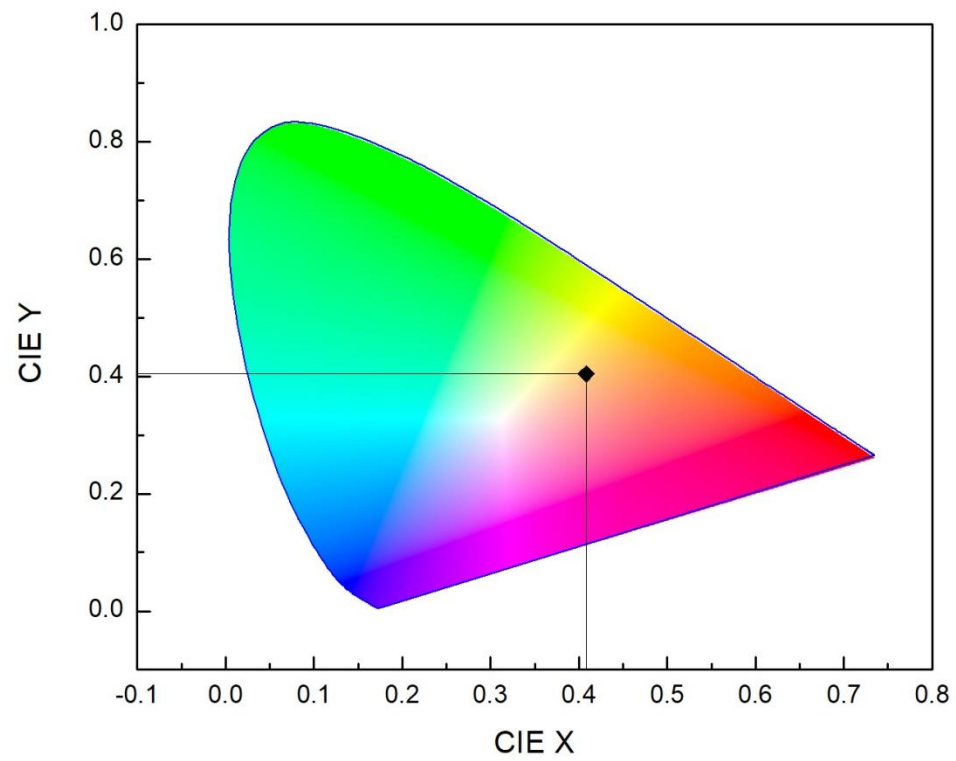


Figura 19. Diagrama CIE de coloração para a amostra SAPZ900.

5. Conclusões

Amostras de SrAl_2O_4 puras e dopadas com Pr^{3+} e Zn^{2+} foram preparadas com êxito pelo método dos precursores poliméricos e tiveram suas propriedades estruturais e luminescentes caracterizadas por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, de absorção de raios X e de fotoluminescência. Foi estudada a formação de fase cristalina no aluminato de estrôncio puro, em que se notou a coexistência das fases hexagonal e monoclinica para a calcinação a 875 °C. A cristalização completa do material puro e dos materiais dopados aconteceram na temperatura de calcinação de 900 °C, em que foi obtida a fase pura de simetria monoclinica do grupo espacial P2_1 . A partir da análise dos espectros XANES experimentais e teóricos da borda K do átomo de oxigênio e do cálculo das densidades de estados, foi confirmada a inserção dos íons Pr^{3+} e Zn^{2+} nos sítios dos íons Sr^{2+} e Al^{3+} , respectivamente, conforme almejado. A luminescência das amostras de SrAl_2O_4 dopadas com Pr^{3+} e codopadas com Zn^{2+} , envolveram emissões nas faixas do verde, laranja e vermelho, com alta absorção na região do azul. A inserção dos íons Zn^{2+} causou um aumento considerável na intensidade das emissões e um prolongamento no tempo de vida ao se comparar com o aluminato de estrôncio dopado somente com íons Pr^{3+} . Essa melhora na luminescência ocorreu por efeitos de compensação de cargas que diminuíram defeitos na estrutura da matriz e reduziram transições não-radiativas do material. Assim, a incorporação de íons Zn^{2+} no sistema $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ melhorou as propriedades luminescentes do material de modo a torná-lo promissor para aplicações em iluminação de estado sólido.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Y. Wang, G. Cao, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2787–2804.
- [2] J.S. Garitaonandia, M. Insausti, E. Goikolea, M. Suzuki, J.D. Cashion, N. Kawamura, H. Ohsawa, I.G. De Muro, K. Suzuki, F. Plazaola, T. Rojo, *Nano Lett.* 8 (2008) 661–667.
- [3] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation*, Academic Press, San Diego, 2003.
- [4] D.L. Fritzen, L. Giordano, L.C.V. Rodrigues, J.H.S.K. Monteiro, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–38.
- [5] T. Maldiney, A. Bessière, J. Seguin, E. Teston, S.K. Sharma, B. Viana, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman, C. Richard, *Nat. Mater.* 13 (2014) 418–426.
- [6] X. Liang, L. Fang, X. Li, X. Zhang, F. Wang, *Biomaterials* 132 (2017) 72–84.
- [7] N.T.K. Chi, N.T. Tuan, N.T.K. Lien, D.H. Nguyen, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 4571–4578.
- [8] U. Periyayya, J.H. Kang, J.H. Ryu, C.H. Hong, *Vacuum* 86 (2011) 254–260.
- [9] S.K. Hussain, J.S. Yu, *RSC Adv.* 7 (2017) 13281–13288.
- [10] U. Upendra Kumar, N. Vijaya, J. Oliva, C. Jacinto, E. de La Rosa, C.K. Jayasankar, *Mater. Express* 2 (2012) 294–302.
- [11] T.B.S. Amaral, I.H.W. Soares, F.S. Semaan, *Rev. Ibérica Sist. e Tecnol. Informação* (2019) 409–421.
- [12] S. Chawla, N. Kumar, H. Chander, *J. Lumin.* 129 (2009) 114–118.
- [13] I. Mindru, D. Gingasu, L. Patron, G. Marinescu, J.M. Calderon-Moreno, L. Diamandescu, M. Secu, O. Oprea, *Mater. Res. Bull.* 85 (2017) 240–248.
- [14] Z. Fu, S. Zhou, S. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14396–14400.
- [15] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2670–2673.
- [16] W. Jia, H. Yuan, S. Holmstrom, H. Liu, W.M. Yen, *J. Lumin.* 83–84 (1999) 465–469.
- [17] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3904–3912.
- [18] V. Vitola, D. Millers, I. Bite, K. Smits, A. Spustaka, *Mater. Sci. Technol.* (United

- Kingdom) 35 (2019) 1661–1677.
- [19] X. Xu, Y. Wang, X. Yu, Y. Li, Y. Gong, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 160–163.
 - [20] H.P. Barbosa, Materiais Luminescentes de Tungstato e Molibdato de Cálcio Dopados Com Íons Terras Raras Preparados Pelo Método de Coprecipitação, Universidade de São Paulo, 2018.
 - [21] R.J. Xie, N. Hirosaki, Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 588–600.
 - [22] J.R. DiMaio, B. Kokuoz, J. Ballato, Opt. Express 14 (2006) 11412.
 - [23] M. Peng, X. Yin, P.A. Tanner, C. Liang, P. Li, Q. Zhang, J. Qiu, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 2870–2876.
 - [24] X. Feng, W. Feng, K. Wang, J. Alloys Compd. 628 (2015) 343–346.
 - [25] N. Avci, K. Korthout, M.A. Newton, P.F. Smet, D. Poelman, Opt. Mater. Express 2 (2012) 321.
 - [26] W.D. Callister, Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução, 2007.
 - [27] M.C. Manaka, M.S. Dhlamini, B.M. Mothudi, Phys. B Condens. Matter 550 (2018) 360–366.
 - [28] K.A. Gedekar, S.P. Wankhede, S. V. Moharil, R.M. Belekar, J. Adv. Ceram. 6 (2017) 341–350.
 - [29] Nadia Khaled Zurba, José Maria da Fonte Ferreira, An. Do IX Congr. Nac. Eng. Mecânica (2016).
 - [30] D.D. Jia, B.Q. Wu, J. Zhu, Chinese Phys. 9 (2000).
 - [31] V.P. Singh, S.B. Rai, H. Mishra, C. Rath, Dalt. Trans. 43 (2014) 5309–5316.
 - [32] P. Escribano, M. Marchal, M. Luisa Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián, E. Cordoncillo, J. Solid State Chem. 178 (2005) 1978–1987.
 - [33] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2012.
 - [34] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials - Blasse and Grabmaier - 1994.Pdf, 1994.
 - [35] L.G. Merizio, Design de Materiais $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ Com Luminescência Persistente Eficiente: Efeitos Da Estrutura Eletrônica e Metodologia de Síntese, Universidade de São Paulo, 2019.
 - [36] D.N. Sathyanarayana, Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques,

Universities Press, Hyderabad, 2001.

- [37] R. Fujiwara, H. Sano, M. Shimizu, M. Kuwabara, J. Lumin. 129 (2009) 231–237.
- [38] J.M. Carvalho Junior, Síntese e Investigação Espectroscópica de Novos Fósforos Dopados Com Ti e Ce³⁺ Para Aplicação Em Luminescência Persistente e Iluminação de Estado Sólido, Universidade de São Paulo, 2015.
- [39] M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996) 7–55.
- [40] A. Mesquita, Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição Pb 1-x La x TiO 3 Em Escala Nanométrica, Universidade de São Paulo, 2007.
- [41] G.B. Arfken, H.J. Weber, F.E. Harris, Mathematical Methods for Physicists, 4th ed., Academy Press Limited, London, 2013.
- [42] D. DE FARIA, M. AFONSO, H. EDWARDS, Rev. Do Mus. Arqueol. e Etnol. 12 (2002) 249–267.
- [43] E.S. Ribeiro, M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, J.E. Gonçalves, Princípios Básicos de XAS e XPS, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.
- [44] M. Newville, Rev. Mineral. Geochemistry 78 (2014) 33–74.
- [45] A. Ankudinov, B. Ravel, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. (1998).
- [46] N.R. da S. et al SOUZA, (2015) 43.
- [47] A.D.G. Rodrigues, J.C. Galzerani, Rev. Bras. Ensino Fis. 34 (2012) 1–9.
- [48] J. Schanda, Colorimetry: Understanding the CIE System, Wiley, 2007.
- [49] Y.L. Chang, H.I. Hsiang, M.T. Liang, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2759–2765.
- [50] M. Avdeev, S. Yakovlev, A.A. Yaremchenko, V. V. Kharton, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3535–3544.
- [51] A.O. Lobo, A.A. Martin, E.F. Antunes, E.J. Corat, Ceramics 24 (2005).
- [52] D. Tuschel, Spectrosc. (Santa Monica) 32 (2017).
- [53] G.K. Ribeiro, F.S. Vicente, M.I.B. Bernardi, A. Mesquita, J. Alloys Compd. 688 (2016) 497–503.
- [54] H.S. Jang, W. Bin Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon, S.S. Kim, J. Lumin. 126 (2007) 371–377.
- [55] D. Haranath, A.F. Khan, H. Chander, J. Phys. D. Appl. Phys. 39 (2006) 4956–4960.
- [56] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer, New York, 2005.