

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 24/09/2026.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Maria Eduarda Marra Mesti

**Luminóforos baseados em MgAl_2O_4 do tipo espinélio contendo íons terras
raras e metais alcalinos: Espectroscopia de luminescência de európio(III) na
elucidação da ocupação de sítios**

São José do Rio Preto

2024

Maria Eduarda Marra Mesti

Luminóforos baseados em MgAl_2O_4 do tipo espinélio contendo íons terras raras e metais alcalinos: Espectroscopia de luminescência de európio(III) na elucidação da ocupação de sítios

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

Financiadora: FAPESP – Processo: 2022/09504-0

CAPES

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

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto

2024

M586l

Mesti, Maria Eduarda Marra

Luminóforos baseados em MgAl_2O_4 do tipo espinélio contendo íons terras raras e metais alcalinos : espectroscopia de luminescência de európio(III) na elucidação da ocupação de sítios / Maria Eduarda Marra Mesti. -- São José do Rio Preto, 2024

198 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Ana Maria Pires

Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Compostos de metais de terras-raras. 2. Espectroscopia de luminescencia. 3. Semicondutores dopados. 4. Defeitos pontuais. I. Título.

Maria Eduarda Marra Mesti

Luminóforos baseados em MgAl_2O_4 do tipo espinélio contendo íons terras raras e metais alcalinos: Espectroscopia de luminescência de európio(III) na elucidação da ocupação de sítios

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

Financiadora: FAPESP – Processo: 2022/09504-0

CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

FCT-UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Orientadora

Prof. Dr. Hermi Felinto De Brito

Universidade de São Paulo, USP – São Paulo/SP

Prof. Dr. Italo Odone Mazali

Instituto de Química – Unicamp, Campinas/SP

Presidente Prudente
24 de setembro, 2024

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que dedicaram suas próprias vidas a todo meu estudo e formação. Muito além disso, que forneceram amor, carinho e minha autoconfiança, que permitiram que eu acredite ser capaz de tudo que eu desejar. Vocês sempre priorizaram que eu me formasse, e estudasse. Vocês abdicaram muito da vida adulta de vocês para que eu pudesse viver uma boa vida, viver meus sonhos, e até mesmo que eu pudesse viver o sonho de vocês. Espero que um dia eu possa proporcionar a vocês um pouco do que me proporcionaram. À minha irmã, que foi minha companheira de toda vida, e sempre será. Que me ajudou durante toda a minha jornada, inclusive durante o mestrado, que é meu porto seguro, e que segurou minha mão mais vezes do que uma irmã mais nova deveria. À essas três pessoas, que a cada conquista que eu tive, me abraçaram com lágrimas nos olhos e sorriso no rosto dizendo “Eu já sabia que você ia conseguir!”. À toda minha família, avós, tios e primos, que foram meus sorrisos e alegrias de finais de semana. Toda a minha vida pessoal foi agraciada por vocês, e a vida profissional se tornou uma parte de mim. Vocês me mostraram que eu sempre tenho a quem recorrer.

À minha orientadora, que me acompanhou em toda minha jornada acadêmica, desde a primeira disciplina da graduação, juntamente com meu co-orientador. Agradeço a vocês por verem meu potencial, por cada vez que exigiram mais de mim, porque sabiam que eu tinha mais para oferecer. A vocês que foram muito mais do que professores e orientadores, mas se tornaram amigos durante esses anos. À professora Ana Maria, que além de seu papel de orientadora no laboratório, exerce um papel de mãe ali, cuidando de seus alunos, e acreditando em nós. Muitas vezes, a senhora priorizou o nosso desenvolvimento antes de qualquer outra coisa. Me recordo quando pedi à senhora para fazer um estágio no exterior, com dúvidas se eu realmente conseguiria, e a senhora me ajudou em um tempo *record*, sabendo que tinha chances, e vendo como eu poderia me desenvolver. O LLaMeS reflete os professores que temos, Ana Maria e Sergio, sendo um grupo leve e confortável de fazer parte. As pessoas desse grupo se tornaram mais do que colegas de trabalho, mas sim uma família para mim, com quem compartilhei risos, choros, comemorações e dificuldades. Quero agradecer a cada amigo que fiz no processo, que me acompanharam dentro do meio acadêmico, e também na vida pessoal, à Ariane, André, Augusto (e Danúbia), Caique, Felipe, Gustavo, Leonardo, Renan, Vytor. Também àqueles que não estiveram presentes no meu dia a dia, mas fizeram parte dessa jornada e me auxiliaram a cada pedido, Andressa, Airton, Alessandro e João.

Um grande momento do meu mestrado foi o estágio no exterior, a minha primeira viagem internacional, a primeira vez que conheci lugares que não esperava conhecer tão cedo na vida. Essa experiência é uma montanha russa de emoções, me proporcionou momentos tão emocionantes e felizes, e também momentos de desenvolvimento, o que sempre está atrelado à desafios. Eu vivi meus desafios na vida acadêmica, onde aprendi e amadureci muito, assim como na vida pessoal. Esse é o momento em que agradeço meu companheiro, Caio, que participou dos meus dias aqui, e dividiu os dias em Portugal comigo, você tornou cada dia mais alegre e mais leve. Você presenciou o momento em que tive minha bolsa aprovada, e comemorou comigo, mas também mostrou meu potencial profissional e minhas conquistas quando tive momentos de dúvida, obrigada por trazer meu lado mais divertido à tona. Diversas pessoas contribuíram para que meus dias em Portugal fossem mais especiais e divertidos, minha amiga Tatiana, que mora na mesma cidade que eu, e conheci em Portugal, ao Rodolpho, Gabriela, Edgar, Julio, Fernando, Luan, Yulian, Gerardo, Jacopo e Justyna.

A todos vocês que me viram crescer e evoluir profissionalmente e pessoalmente em dois anos e meio, obrigada, hoje, eu carrego um pouco de vocês em mim.

Ao Ibilce, que permitiu que fizesse a Pós-graduação, à Unesp que foi sede da minha jornada acadêmica, e que permitiu que eu me formasse, com educação pública e de qualidade oferecida. Agradeço à Universidade de Aveiro, e ao Ciceco por terem me recebido durante o estágio de pesquisa no exterior (BEPE), e aos professores Dra. Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André e Dr. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - 128803/2021-5 Código de Financiamento 001*, à qual agradeço.

Agradeço à FAPESP pela concessão da bolsa de pesquisa, sob o processo nº 2022/09504-0 e o processo nº 2023/10293-7 Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

“Gente não nasce pronta e vai se gastando. Gente nasce não-pronta e vai se fazendo.”

Mario Sergio Cortella (2000)¹

¹ Cortella, M. S. Não nascemos prontos... Folha de S. Paulo, São Paulo, 28 set. 2000. Equilíbrio: Outras ideias. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/fsp/equilibrio/eq2809200027.htm> Acesso em 16 set. 2024.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a síntese via método Pechini modificado de luminóforos emissores no vermelho ou no verde a base de MgAl_2O_4 tipo espinélio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} , respectivamente, utilizando os metais alcalinos Li^+ , Na^+ ou K^+ como co-dopantes, e monitorar suas propriedades ópticas e estruturais utilizando o Eu^{3+} como sonda. Também avaliar suas potencialidades como componentes em PC-LEDs ao serem suportados em filmes de PMMA, assim como sua atuação em termometria luminescente. Inicialmente o sistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ variando a concentração do ativador foi explorado, e resultados de difração de raios X (DRX) indicaram sua bem sucedida síntese sem a presença de fases espúrias. Por espectroscopia de luminescência estabeleceu-se a concentração ótima nas condições estudadas como sendo 2 at% de Eu^{3+} , utilizando o rendimento quântico intrínseco como figura de mérito, mantendo-a como padrão na preparação das demais amostras co-dopadas com metais alcalinos. Dentre estes, utilizando o mesmo critério, a co-dopagem com Li^+ foi a mais efetiva, e mantida na produção das amostras dali em diante. Embora a fase espinélio tenha se formado, dados de espectroscopia no IV, Raman e XPS sugeriam a presença de traços de carbonato provavelmente de natureza superficial. Em um segundo momento, espectroscopia de luminescência a temperatura do hélio líquido, medidas de decaimento do estado excitado e rendimento quântico absoluto foram empregadas para investigação das amostras dopadas com Eu^{3+} ou Tb^{3+} a 2at%, assim como co-dopadas com Li^+ , além da amostra dopada com 4at% de Eu^{3+} , utilizada como padrão de comparação. Um estudo aprofundado da ocupação dos diferentes sítios na matriz foi feito utilizando o Eu^{3+} como sonda estrutural, onde constatou-se que o íon deve se encontrar principalmente em defeitos da rede, e ao menos dois sítios de baixa simetria, sem centro de inversão. Os luminóforos dopados com Tb^{3+} , por sua vez, exibiram emissão na região espectral do verde, como esperado; no entanto, dados de rendimento quântico revelaram que a co-dopagem com Li^+ não influencia de forma significativa este parâmetro. A partir dos filmes de PMMA contendo luminóforo dopado com Eu^{3+} definiu-se sua concentração dita ótima de 60 %, tendo os filmes com os demais luminóforos sido avaliados opticamente na perspectiva de serem aplicáveis como componentes de PC-LEDs. Um protótipo emissor no vermelho foi construído e exibiu estabilidade radiante satisfatória; no entanto, sua emissão no vermelho foi relativamente menos intensa do que do LED UV utilizado na excitação, indicando a necessidade de estudos complementares para aprimorar o sistema. Por fim, para o luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2at%) aplicou-se, sob excitação em 393 nm, uma abordagem ratiométrica entre as áreas da banda atribuída à matriz, abaixo de 575 nm, e da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . Apesar do valor estimado de sensibilidade relativa ter sido de 0,25% K^{-1} entre 130 e 140 K, a incerteza da medida foi 0,005%, demonstrando certa potencialidade em termometria luminescente que pode vir a ser explorada em trabalhos futuros.

Palavras-chave: compostos de metais de terras-raras; espectroscopia de luminescência; semicondutores dopados; defeitos pontuais.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize, via the modified Pechini method, red- or green-emitting phosphors based on MgAl_2O_4 spinel type doped with Eu^{3+} or Tb^{3+} , respectively, using the alkali metals Li^+ , Na^+ or K^+ as co-dopants, and to monitor their optical and structural properties using Eu^{3+} as a probe. It was also intended to evaluate their potential as components in PC-LEDs when supported on PMMA films, as well as their performance in luminescence thermometry. Initially, the $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ system varying the activator concentration was explored, and X-ray diffraction (XRD) results indicated its successful synthesis without the presence of spurious phases. By luminescence spectroscopy, the optimum concentration under the studied conditions was established as 2 at% Eu^{3+} , using the intrinsic quantum yield as a figure of merit, maintaining it as a standard in the preparation of the other samples co-doped with alkali metals. Among these, using the same criterion, co-doping with Li^+ was the most effective, and was maintained in the production of the samples from then on. Although the spinel phase was formed, data from IR, Raman and XPS spectroscopy suggested the presence of traces of carbonate, probably of a superficial nature. In a second step, high-resolution luminescence spectroscopy at liquid helium temperature, measurements of excited state decay and absolute quantum yield were used to investigate the samples doped with 2 at% Eu^{3+} or Tb^{3+} , as well as those co-doped with Li^+ , in addition to the sample doped with 4 at% Eu^{3+} , used as a comparison standard. An in-depth study of the occupation of the different sites in the matrix was performed using Eu^{3+} as a structural probe, where it was found that the ion should be placed mainly in lattice defects, and at least two low-symmetry sites, without an inversion center. The luminophores doped with Tb^{3+} , in turn, exhibited emission in the green spectral region, as expected; however, quantum yield data revealed that co-doping with Li^+ does not significantly influence this parameter. From the PMMA films containing luminophore doped with Eu^{3+} , its optimal concentration of 60% was defined, and the films with the other phosphors were optically evaluated with a view to their applicability as PC-LED components. A red-emitting prototype was built and exhibited satisfactory radiant stability; however, its red emission was relatively less intense than that of the UV LED used for excitation, indicating the need for further studies to improve the system. Finally, for the phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2at%) a ratiometric approach was applied, under excitation at 393 nm, between the areas of the band attributed to the matrix, below 575 nm, and the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Eu^{3+} transition. Although the estimated value of relative sensitivity was $0.25\% \text{ K}^{-1}$ between 130 and 140 K, the uncertainty of the measurement was 0.005%, demonstrating some potential in luminescent thermometry that can be explored in future work.

Keywords: rare-earth metal compounds; luminescence spectroscopy; doped semiconductors; point defects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de interações e quebra de degenerescência de configurações 4f e seus estados correspondentes.	32
Figura 2. Diagrama de energia esquemático para o Eu^{3+}	35
Figura 3. Diagramas esquemáticos dos níveis de energia do íon Eu^{3+} com a indicação dos respectivos comprimentos de onda de emissão.	36
Figura 4. Diagrama de energia esquemático para o Tb^{3+}	44
Figura 5. Diagramas esquemáticos dos níveis de energia do íon Tb^{3+} com a indicação dos respectivos comprimentos de onda de emissão.	45
Figura 6. Diferença energética dos estados $4f^n$ e $4f^{n-1}5d$ em relação à força do campo cristalino.....	46
Figura 7. MgAl_2O_4 , rosa = Mg^{2+} , verde = Al^{3+} e vermelho = O^{2-}	47
Figura 8. Possíveis defeitos pontuais em cristal.	54
Figura 9. Modelos previstos de transição óptica induzidos por vacâncias de oxigênio em MgAl_2O_4	55
Figura 10. Estruturas formadas na quelação e polimerização no Método Pechini Modificado ..	57
Figura 11. Diagrama de Cor CIE 1931	58
Figura 12. (a) Arquitetura do principal wLED comercial baseado em um chip de LED emissor de luz azul recoberto por um luminóforo amarelo ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$), representando seu espectro de emissão genérico, abaixo. (b) Arquitetura de CM-LEDs (color-mixed LEDs). (c) Arquitetura de PC-LEDs (<i>phosphor-converted</i> LEDs) utilizando LEDs emissores na região espectral do UV próximo como fonte de excitação	60
Figura 13 Eficiência quântica externa de LEDs semicondutores monocromáticos com emissão na região espectral do visível.....	61
Figura 14. Estrutura do polimetilmetacrilato (PMMA).	65
Figura 15. Etapas envolvidas na metodologia <i>drop-casting</i> para deposição de filmes poliméricos	66
Figura 16. Recobrimento de LEDs	67
Figura 17. 1) Etapas de síntese da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)$; 2a) Solução em aquecimento, formando a resina; 2b) Resina formada; 2c) Carvão precursor; 2d) Carvão desaglomerado; 3a) Pó formado da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ ao fim da síntese; 3b) Amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ sob radiação UV.....	76
Figura 18. Calcinação da amostra Tb2% em atmosfera redutora.	80
Figura 19. Amostra de Tb2% preparada, sob radiação UV (270 nm).	80
Figura 20. Filmes de Eu2% produzidos (a) sob radiação UV e (b) sob luz branca.	81
Figura 21. Filme Tb2%/PMMA 60% produzido, sob radiação de 270 nm.	82

Figura 22. Difrátogramas de raios X das amostras calcinadas a 1000 °C/5 h comparados à ficha JCPDS 21-1152 referente a matriz de MgAl_2O_4 e aos luminóforos dopados com Eu^{3+} e co-dopados com metais alcalinos.....	89
Figura 23. Dados obtidos por refinamento de Rietveld da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) at. de grupo espacial Fd-3m, com $R_{\text{wp}} = 12,9$; $\chi^2 = 1,32$	90
Figura 24. (a) Célula unitária evidenciada através do refinamento da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%), (b) Ligações Al-Al, (c) Ligações Al-O, (d) Ligações Mg-Mg, (e) Ligações Mg-O. Verde = Mg^{2+} ; azul = Al^{3+} ; vermelho = O^{2-}	91
Figura 25. Tamanho médio de cristalito para as amostras MgAl_2O_4 e MgAl_2O_4 (1, 2, 3 e 4 %).92	
Figura 26. Espectros vibracionais de absorção na região do IV (a) de 4000 – 400 cm^{-1} , e (b) ampliação do espectro das amostras de MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 e 4%)......	94
Figura 27. Espectros vibracionais de absorção na região do IV (a) de 4000 – 400 cm^{-1} , e (b) ampliação do espectro das amostras de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%); $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) Li^+ (2%), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) Na^+ (2%) e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) K^+ (2%).	94
Figura 28. Espectros de espalhamento Raman das amostras MgAl_2O_4 e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) nas regiões de a) 2000 e 1000 cm^{-1} e b) 2000 a 100 cm^{-1} , com $\lambda_{\text{laser}} = 633 \text{ nm}$	96
Figura 29. Espectros de espalhamento Raman das amostras de MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 e 4%), $\text{EuLi}2\%$, $\text{EuNa}2\%$ e $\text{EuK}2\%$, com $\lambda_{\text{laser}} = 633 \text{ nm}$	97
Figura 30. Dados de XPS da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%).....	98
Figura 31. Dados de XPS referentes à Al 2p e Mg 2p.....	99
Figura 32. Dados de XPS referentes à Eu 3d _{5/2}	99
Figura 33. Dados de XPS referentes a C 1s e O 1s.....	100
Figura 34. Espectros de reflectância difusa na faixa de (a) 200-800 nm das amostras de luminóforos produzidas sem co-dopantes, e (b) ampliação dos espectros.	101
Figura 35. $(F(R_{\infty})h\nu)^2 \times h\nu$ de MgAl_2O_4 e dos luminóforos $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 e 4%), $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) M^+ (2%)......	103
Figura 36. Espectros de excitação com emissão em 620 nm a temperatura ambiente.	104
Figura 37. Espectros de emissão das amostras contendo Eu^{3+} , registrados a temperatura ambiente, com excitação fixa em 298 nm onde em a) a linha base foi subtraída para comparação entre intensidade relativa, e b) a visualização de cada espectro separadamente.	105
Figura 38. Espectros de emissão das amostras contendo Eu^{3+} , registrados a temperatura ambiente, com excitação fixa em 298 nm ampliado na região de 575 a 610 nm.	106
Figura 39. Espectros de emissão das amostras contendo Eu^{3+} , registrados a temperatura ambiente, com excitação fixa em 393 nm.....	107
Figura 40. Espectros de excitação com emissão fixa em 620 nm das amostras dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas ou não com metais alcalinos medidas a temperatura ambiente.	108

Figura 41. Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas com metais alcalinos com excitação na a) transferência de carga e b) diretamente no íon dopante à temperatura ambiente.....	109
Figura 42. Espectros de emissão das amostras contendo Eu^{3+} , registrados a 77 K, com excitação fixa em 298 nm (a) na região de 550 a 750 nm, (b) ampliado na região de 565 a 610 nm e (c) ampliado na região de 605 a 640 nm.	110
Figura 43. Espectros de emissão das amostras contendo Eu^{3+} , registrados a 77 K, com excitação fixa em 393 nm (a) na região de 550 a 750 nm e (b) ampliado na região de 565 a 610 nm.....	111
Figura 44. Curvas de tempo de vida de decaimento da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) sob diferentes excitações.	113
Figura 45. Curvas de tempo de vida de decaimento da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) sob diferentes excitações.	113
Figura 46. Curvas de tempo de vida de decaimento da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (3%) sob diferentes excitações.	114
Figura 47. Curvas de tempo de vida de decaimento da amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (4%) sob diferentes excitações.	114
Figura 48. Gráficos de tempo de vida linearizado das amostras $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 e 4%)	114
Figura 49. Diagrama de Cor de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3, 4%) e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) M^+ (2%) ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) excitados à 298 nm.....	118
Figura 50. Diagrama de Cor de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3, 4%) e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%) M^+ (2%) ($\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) excitados à 393 nm.	119
Figura 51. Difração de raios X das amostras (a) Eu%, EuLi2%, Eu4%, (b) MgAl_2O_4 , Tb2%, TbLi2% e Eu2%/PMMA 60% comparadas com a ficha JCPDS 21-1152.	122
Figura 52. Tamanho médio de cristalito para as amostras MgAl_2O_4 , Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2%.....	123
Figura 53. Dados obtidos por refinamento de Rietveld da amostra Eu2% de grupo espacial Fd-3m, com $R_{\text{wp}} = 13,3$; $\chi^2 = 1,27$	124
Figura 54. Dados obtidos por refinamento de Rietveld da amostra Eu2% de grupo espacial Fd-3m, comparando com simulação de dopagem de Eu^{3+} no sítio de Mg^{2+} , com $R_{\text{wp}} = 13,0$; $\chi^2 = 1,76$	124
Figura 55. Dados obtidos por refinamento de Rietveld da amostra Eu2% de grupo espacial Fd-3m, comparando com simulação de dopagem de Eu^{3+} no sítio de Al^{3+} , com $R_{\text{wp}} = 13,0$; $\chi^2 = 2,34$	125
Figura 56. Célula unitária (a) de MgAl_2O_4 obtida a partir do cif de MgAl_2O_4 e (b) da amostra Eu2% obtida a partir do refinamento estrutural.	126
Figura 57. Espectros vibracionais de absorção na região do IV (a) de 4000 – 400 cm^{-1} , e (b) ampliação do espectro das amostras de MgAl_2O_4 , Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% TbLi2%.	126

Figura 58. Espectros vibracionais de absorção na região do IV de 4000 – 300 cm ⁻¹ do filme Eu2%/PMMA 60%.	127
Figura 59. Espectros Raman das amostras MgAl ₂ O ₄ , Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2% no intervalo de 800 a 200 cm ⁻¹ usando laser com $\lambda_{\text{laser}} = 514$ nm.	129
Figura 60. Espectros Raman de MgAl ₂ O ₄ e Eu2%/PMMA 60% no intervalo de 1800 a 200 cm ⁻¹ , usando laser com $\lambda_{\text{laser}} = 514$ nm.	130
Figura 61. Espectros de reflectância difusa na faixa de 250-800 nm das amostras MgAl ₂ O ₄ e dos luminóforos produzidos (Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2%).	131
Figura 62. $(F(R_{\infty})h\nu)^2 \times h\nu$ de MgAl ₂ O ₄ e dos luminóforos (Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2%).	132
Figura 63. Imagens MEV com magnificação de 500 vezes das amostras a) Eu2% e b)EuLi2%	133
Figura 64. Imagens MEV com magnificação de 2000 vezes das amostras a) Eu2% e b)EuLi2%	133
Figura 65. Distribuição de tamanho e tamanho médio de partícula por MEV de a) Eu2% e b) EuLi2%.	134
Figura 66. Espectros de excitação de MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%), MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2 %)Li ⁺ (2%) e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (4%) com emissão fixa em 612 nm a 12 K.	135
Figura 67. Espectros de emissão da amostra MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%), MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%)Li ⁺ (2%), e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (4%), registrados a 12 K, sob diferentes excitações.	136
Figura 68. Espectros de emissão das amostras (a) Eu2%, (b) EuLi2% e (c) Eu4% registrados a 12 K, com diferentes excitações.	138
Figura 69. Deconvolução dos espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 298$ nm) das amostras (a) Eu2%, (b) EuLi2% e (c) Eu4% a 12 K, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.	139
Figura 70. Monitoramento da região de emissão relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ das amostras em pó dopadas com Eu ³⁺ com λ_{exc} = a) 250 nm, b) 298 nm, c) 342 nm, d) 360 nm, e) 393 nm.	141
Figura 71. Espectros de excitação das amostras (a) Eu2%, (b) EuLi2% e (c) Eu4% com emissão nas componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.	142
Figura 72. Espectro de emissão na região da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras (a) Eu2%, (b) EuLi2% e (c) Eu4% a 12 K.	143
Figura 73. Deconvolução do espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 342$ nm) das amostras (a) Eu2%, (b) EuLi2% e (c) Eu4% a 12 K, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.	144
Figura 74. Conversão da simetria T _d para simetria C _{3v} .	146
Figura 75. Espectros de emissão das amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4% a 12 K, com ênfase nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ com $\lambda_{\text{exc}} =$ a) 250 nm, b) 298 nm, c) 342 nm, d) 360 nm, e) 393 nm.	147
Figura 76. Espectros de emissão na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ para amostras em pó contendo Eu ³⁺ das amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4%.	148

Figura 77. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu2% com $\lambda_{exc}= 298$ nm e $\lambda_{em} =$ a) 577 nm e b) 579 nm.	149
Figura 78. Curvas de Decaimento biexponencial de EuLi2% com $\lambda_{exc}= 298$ nm e $\lambda_{em} =$ a) 577 nm e b) 579 nm.	150
Figura 79. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu4% com $\lambda_{exc}= 298$ nm e $\lambda_{em} =$ a) 577 nm e b) 579 nm.	150
Figura 80. Curvas de decaimento biexponencial de Eu2% com $\lambda_{em} = 580$ nm e $\lambda_{exc}= 298, 342, 360$ e 393 nm.....	152
Figura 81. Curvas de decaimento biexponencial de EuLi2% com $\lambda_{em} = 580$ nm e $\lambda_{exc}= 298, 342, 360$ e 393 nm.....	152
Figura 82. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu4% com $\lambda_{em} = 580$ nm e $\lambda_{exc}= 298, 342, 360$ e 393 nm.....	153
Figura 83. Curvas de Decaimento de Eu2% com $\lambda_{em} = 616$ nm e $\lambda_{exc} = 360$ e 393 nm com decaimento biexponencial.....	155
Figura 84. Curvas de Decaimento de EuLi2% com $\lambda_{em} = 616$ nm e $\lambda_{exc} = 360$ e 393 nm com decaimento biexponencial.....	155
Figura 85. Curvas de Decaimento de Eu4% com $\lambda_{em} = 616$ nm e $\lambda_{exc} = 360$ e 393 nm com decaimento biexponencial.....	155
Figura 86. Espectros de emissão das amostras a) Eu2%, b) EuLi2% e c) Eu4% a 12 K, com ênfase nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ com $\lambda_{exc} = 250$ nm, 298 nm, 342 nm, 360 nm, 393 nm.	158
Figura 87. Espectros de emissão das amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4% a 12 K, com ênfase nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ com $\lambda_{exc} =$ a) 250 nm, b) 298 nm, c) 342 nm, d) 360 nm, e) 393 nm..	159
Figura 88. Diagrama de Cor de Eu2% excitados à 250, 298 e 393 nm.	160
Figura 89. Diagrama de Cor de EuLi2% excitados à 250, 298 e 393 nm.	160
Figura 90. Rendimento Quântico Absoluto das Amostras Eu2% e EuLi2%.	162
Figura 91. Espectros de emissão da amostra Eu2% variando a temperatura entre 18 e 225 K com $\lambda_{exc} =$ a) 298 nm, b) 393 nm.....	163
Figura 92. Espectros de (a) excitação e (b) emissão da amostra $MgAl_2O_4$ a temperatura ambiente.....	164
Figura 93. Diagrama de Cor relativo à emissão da amostra $MgAl_2O_4$ quando excitada em 339 nm.	164
Figura 94. Espectros de Emissão de Eu2% com $\lambda_{exc} = 393$ nm, variando temperatura entre 18 e 225 K.....	165
Figura 95. Parâmetro termométrico (Δ) da amostra Eu2% em relação a temperatura, variando de 18 a 225 K.....	165
Figura 96. Sensibilidade térmica relativa (S_R) e incerteza da temperatura (δT) da amostra Eu2% em relação a temperatura, variando de 18 a 225 K.....	166

Figura 97. a) Espectros de excitação das amostras em pó dopadas com Tb ³⁺ , b) com ampliação da região de 300 a 500 nm a temperatura ambiente.	167
Figura 98. Espectros de emissão, a temperatura ambiente, de Tb2%, com λ_{exc} = a) 250, 300, 350, 360, 367 e 377 nm b) 298, 300, 350, 360, 367 e 377 nm.	168
Figura 99. Espectros de emissão, a temperatura ambiente, de TbLi2%, com λ_{exc} = a) 250, 300, 350, 360, 367 e 377 nm b) 300, 350, 360, 367 e 377 nm.	168
Figura 100. Curvas de Decaimento biexponencial de Tb2% com λ_{em} = 541 nm e λ_{exc} = 250, 300 e 350 nm.	169
Figura 101. Curvas de Decaimento biexponencial de TbLi2% com λ_{em} = 541 nm e λ_{exc} = 250, 300, e 350 nm.	169
Figura 102. Diagrama de Cor de Tb2% excitados à 250, 300 e 350 nm.	170
Figura 103. Diagrama de Cor de TbLi2% excitados à 250, 300 e 350 nm.	171
Figura 104. Rendimento Quântico Absoluto das amostras em pó Tb2% e TbLi2%.	172
Figura 105. Espectros de Excitação, a temperatura ambiente, dos filmes de Eu2% em PMMA, variando concentração entre 50 e 70 % de luminóforo	173
Figura 106. Espectros de excitação, a temperatura ambiente, dos filmes de Eu2% em PMMA, variando concentração entre 50 e 70 % de luminóforo com λ_{exc} = a) 250, b) 300 e c) 393 nm.	174
Figura 107. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu2%/PMMA (50-70%) com λ_{em} = 610 nm e λ_{exc} = 250 nm.	175
Figura 108. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu2%/PMMA (50-70%) com λ_{em} = 610 nm e λ_{exc} = 300 nm.	175
Figura 109. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu2%/PMMA (50-70%) com λ_{em} = 610 nm e λ_{exc} = 393 nm.	176
Figura 110. Rendimento Quântico Absoluto dos Filmes de Eu2%	177
Figura 111. Espectros de Emissão com λ_{exc} = 250, 300, 360 e 393 nm, a temperatura ambiente de a) Eu2%/60 e b) EuLi2%/60.	178
Figura 112. Espectros de Emissão com λ_{exc} = 250, 300, 360, 367 e 377 nm, a temperatura ambiente de a) Tb2%/60 e b) TbLi2%/60.	179
Figura 113. Curvas de Decaimento biexponencial de Eu2%/PMMA 60% com λ_{em} = 612 nm.	180
Figura 114. Curvas de Decaimento biexponencial de EuLi2%/PMMA 60% com λ_{em} = 612 nm.	180
Figura 115. Curvas de Decaimento biexponencial de Tb2%/PMMA 60% com λ_{em} = 542 nm.	182
Figura 116. Curvas de Decaimento biexponencial de TbLi2%/PMMA 60% com λ_{em} = 542 nm.	182
Figura 117. Diagrama de Cor de Eu2%/PMMA 60% excitados a 250 e 300 nm.	184
Figura 118. Diagrama de Cor de EuLi2%/PMMA 60% excitados a 250 e 300 nm.	184

Figura 119. Coordenadas de cor de (a) Tb2%/PMMA 60% e (b) TbLi2%/PMMA 60% excitados à 250 e 300 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.....	185
Figura 120. Rendimento Quântico Absoluto de Filmes com Eu ³⁺ a 60% em PMMA.....	187
Figura 121. Rendimento Quântico Absoluto de Filmes com Tb ³⁺ a 60% em PMMA.....	187
Figura 122. Espectro de emissão do chip LED UV do protótipo Eu2%/PMMA 60%.....	188
Figura 123. Gráfico de estabilidade radiante gerado a partir dos espectros de emissão do chip LED UV do protótipo Eu2%/PMMA 60%.....	189
Figura 124. LED recoberto com o filme de Eu2%/PMMA 60%.	189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) do Eu^{3+} e suas características.....	35
Tabela 2. Número de componentes do campo cristalino para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-2$) nos espectros de luminescência do íon Eu^{3+} em locais de simetria de grupo de pontos diferente, com grupos pontuais presentes em MgAl_2O_4 e C_i	38
Tabela 3. Comportamento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ de acordo com o sítio em que o Eu^{3+} está inserido.....	38
Tabela 4. Regiões espectrais de algumas transições do Tb^{3+}	46
Tabela 5. Raios iônicos dos cátions utilizados neste trabalho.	53
Tabela 6. Energia e comprimento de onda relativos às transições ópticas por vacâncias de oxigênio em MgAl_2O_4	56
Tabela 7. Comparação das três diferentes metodologias normalmente empregadas para geração de luz branca em LEDs. CM = <i>color mixed</i> LED; PC = <i>Phosphor-converted</i> ; CCT = Temperatura de cor correlata; CRI = índice de renderização de cor.....	61
Tabela 8. Lista de luminóforos aplicados em PC-WLEDs e sua faixa de excitação, máximo de emissão, rendimento quântico de emissão e extinção térmica de luminescência a 150 °C em comparação com 25 °C	62
Tabela 9. LEDs de emissão na região do vermelho, verde, azul ou ultravioleta, suas aplicações na área da saúde e influência no ritmo circadiano humano.	63
Tabela 10. Reagentes para a síntese de MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Li}^+$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Na}^+$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{K}^+$	72
Tabela 11. Equipamentos utilizados	72
Tabela 12. Dados sobre a síntese de MgAl_2O_4	74
Tabela 13. Porcentagens atômicas utilizadas na matriz MgAl_2O_4 dopada com Eu^{3+}	75
Tabela 14. Dados sobre a síntese de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 e 4%)	75
Tabela 15. Porcentagens atômicas utilizadas na matriz MgAl_2O_4 dopada com Eu^{3+}	76
Tabela 16. Dados sobre as sínteses de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{Li}^+(2\%)$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{Na}^+(2\%)$; $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{K}^+(2\%)$	76
Tabela 17. Amostras sintetizadas e siglas utilizadas.....	77
Tabela 18. Novas amostras sintetizadas.....	77
Tabela 19. Amostras analisadas na Segunda Fase deste trabalho.....	77
Tabela 20. Reagentes para a síntese de $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Li}^+$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}\text{Li}^+$. 78	
Tabela 21. Porcentagens atômicas utilizadas em $\text{EuLi}2\%$, $\text{Tb}2\%$ e $\text{TbLi}2\%$	79
Tabela 22. Dados sobre as sínteses de $\text{EuLi}2\%$	79
Tabela 23. Dados sobre as sínteses de $\text{Tb}2\%$	80

Tabela 24. Dados sobre as sínteses de TbLi2%.....	80
Tabela 25. Massa de reagentes usados para o preparo dos filmes de Eu2%.....	81
Tabela 26. Massa de reagentes usados para o preparo dos filmes de Eu2%, EuLi2%, Tb2% e TbLi2%.	82
Tabela 27. Tamanho médio do cristalito das amostras MgAl ₂ O ₄ e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1, 2, 3 e 4%) e co-dopados com M ⁺ calculado pela equação de Scherrer utilizando os picos <i>hkl</i> (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) e (4 4 0).	92
Tabela 28. Parâmetros de rede das amostras MgAl ₂ O ₄ e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1, 2, 3, 4%)	93
Tabela 29. Composição da amostra MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%).....	98
Tabela 30. Estimativa de valores de <i>bandgap</i> das amostras sintetizadas	102
Tabela 31. Valores de tempo de vida individuais considerando o decaimento biexponencial (τ_1 e τ_2) e seus respectivos fatores pré-exponenciais (A_1 e A_2); taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nr}) para os luminóforos excitados em 298 nm.....	115
Tabela 32. Valores de tempo de vida individuais considerando o decaimento biexponencial (τ_1 e τ_2) e seus respectivos fatores pré-exponenciais (A_1 e A_2); taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nr}) para os luminóforos excitados em 393 nm.....	115
Tabela 33. Valores dos parâmetros experimentais de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4}$) em $\times 10^{-20}$ cm ² , tempo de vida médio do ⁵ D ₀ considerando um decaimento biexponencial, rendimento quântico intrínseco (Φ_{EuEu}) e razão entre as taxas das transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ com excitação a 298 nm.	116
Tabela 34. Valores dos parâmetros experimentais de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4}$) em $\times 10^{-20}$ cm ² , tempo de vida médio do ⁵ D ₀ considerando um decaimento biexponencial, rendimento quântico intrínseco (Φ_{EuEu}) e razão entre as taxas das transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ com excitação em 393 nm.	116
Tabela 35. Coordenadas de cor de MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1, 2, 3, 4%) e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%)M ⁺ (2%)(M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺) excitados à 298 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.	118
Tabela 36. Coordenadas de cor de MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (1, 2, 3, 4%) e MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺ (2%)M ⁺ (2%)(M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺) excitados à 393 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.	119
Tabela 37. Tamanho médio do cristalito das amostras MgAl ₂ O ₄ , Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2% calculado pela equação de Scherrer utilizando os picos <i>hkl</i> (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) e (4 4 0).	123
Tabela 38. Atribuições das bandas observadas nos espectros no IV das amostras MgAl ₂ O ₄ , Eu2%, EuLi2%, Eu4%, Tb2% e TbLi2%.....	127
Tabela 39. Atribuições dos espectros no IV do filme Eu2%/PMMA 60%.....	128
Tabela 40. Modos ativos em Raman para MgAl ₂ O ₄	128
Tabela 41. Atribuições do espectro Raman da amostra de Eu2%/PMMA 60%.....	130
Tabela 42. Estimativa de valores de <i>band gap</i> das amostras sintetizadas.	132

Tabela 43. Valores dos máximos das componentes relativas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nos espectros das amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4%.	139
Tabela 44. Valores dos máximos das componentes relativas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do espectro de emissão das amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4%.	146
Tabela 45. Tempos de vida de estado excitado estimados para as amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4% com $\lambda_{exc} = 298$ nm com decaimento biexponencial em ms.	151
Tabela 46. Tempos de vida de estado excitado estimados para a amostra Eu2%, EuLi2% e Eu4% com λ_{em} em A com decaimento biexponencial em ms.	153
Tabela 47. Tempos de vida de estado excitado estimados para a amostra Eu2% com $\lambda_{em} = 616$ nm com decaimento biexponencial em ms.	156
Tabela 48. Valores dos parâmetros experimentais de Judd-Ofelt ($\Omega_{2,4}$) em $\times 10^{-20}$ cm ² , tempo de vida médio do 5D_0 considerando um decaimento biexponencial, rendimento quântico intrínseco (Φ_{EuEu}) e razão entre as taxas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com excitação a 360 e 393 nm.	157
Tabela 49. Valores de $I_{(0-2)}/I_{(0-1)}$ para as amostras Eu2%, EuLi2% e Eu4%, excitadas a 250, 298 e 342 nm.	158
Tabela 50. Coordenadas de cor de Eu2% e EuLi2% excitados à 250, 298 e 393 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.	161
Tabela 51. Tempos de Vida do Estado Excitado de Tb2% e TbLi2% com $\lambda_{em} = 541$ nm, usando decaimento biexponencial.....	170
Tabela 52. Coordenadas de cor de Tb2% e TbLi2% excitados à 250, 300 e 350 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.	171
Tabela 53. Tempos de Vida do Estado Excitado de Eu2%/PMMA (50-70%) com $\lambda_{em} = 610$ nm e $\lambda_{exc} = 250, 300$ e 350 nm, usando decaimento biexponencial.....	176
Tabela 54. Tempos de Vida do Estado Excitado de Eu2%/PMMA e EuLi2%/PMMA 60% com $\lambda_{em} = 612$ nm, usando decaimento biexponencial.....	181
Tabela 55. Tempos de Vida do Estado Excitado de Tb2%/PMMA 60% E TbLi2%/PMMA 60% com $\lambda_{em} = 542$ nm, usando decaimento biexponencial.....	183
Tabela 56. Coordenadas de cor de Eu2%/PMMA 60% excitados à 250 e 300 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.....	184
Tabela 57. Coordenadas de cor de Tb2%/PMMA 60% excitados à 250, 300 e 350 nm, pureza de cor e comprimento de onda dominante.	185

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ácido cítrico
BAM	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$
BEPE	Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior - FAPESP
CCT	Temperatura de Cor Correlata (<i>Correlated Color Temperature</i>)
CIE	Comissão Internacional de Iluminação de 1931 (<i>1931 Commission internationale de l'éclairage</i>)
CIF	Arquivo de índice cristalográfico (<i>crystallography index file</i>)
CRI	Índice de Renderização de Cor (<i>Color rendering index</i>)
CM-LED	<i>Color-mixed</i> LED
DRX	Difração de raios X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
Eu1%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$
Eu2%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)$
Eu3%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(3\%)$
Eu4%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(4\%)$
EuLi2%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{Li}^+(2\%)$
EuNa2%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{Na}^+(2\%)$
EuK2%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(2\%)\text{K}^+(2\%)$
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do IV (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
FWHM	Largura à meia altura do pico (<i>Full-width-at-half-maximum</i>)
IV	Infravermelho
LE	Eficácia Luminosa (<i>Luminous efficacy</i>)
LED	Diodos emissores de luz (<i>Light-emitting diodes</i>)
Ln	Lantanídeos
LuAG	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
M	Metal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PC-LED	LED baseado em luminóforos conversores (<i>Phosphor-converted LED</i>)
PL	Espectroscopia de Fotoluminescência
PMMA	Polimetilmetacrilato
PVDF	Fluoreto de vinilideno
Raman	Espectroscopia de espalhamento Raman
RGB	Vermelho, verde e azul (<i>Red, blue and green</i>)
SB	Sorbitol
SI	Sistema Internacional de Unidades (<i>International System of Units</i>)

Tb2%	MgAl ₂ O ₄ :Tb ³⁺ (2%)
TbLi2%	MgAl ₂ O ₄ :Tb ³⁺ (2%)Li ⁺ (2%)
TE	Transferência de Energia
TC	Transferência de carga
TR	Terras Raras
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
WLED	LEDs brancos (<i>White LED</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios x
YAG	Y ₃ Al ₅ O ₁₂

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
λ	Comprimento de Onda
λ_{exc}	Comprimento de Onda de excitação
λ_{em}	Comprimento de Onda de emissão
τ	Tempo de vida de estado excitado
A_{rad}	Velocidade de decaimento radiativo
A_{nrad}	Velocidade de decaimento não radiativo
eV	Elétron Volt
g	grama
K	Kelvin
mol	Mol
nm	nanômetro
V	Volt

SUMÁRIO

PRÓLOGO	29
Histórico da Linha de Pesquisa do Grupo.....	29
1 INTRODUÇÃO	29
1.1 Luminóforos inorgânicos	29
1.2 Características eletrônicas gerais de íons Lantanídeos	30
1.3 Európio(III)	34
1.3.1 Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	38
1.3.2 Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	39
1.3.3 Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	39
1.3.4 Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	40
1.4 Parâmetros de Judd-Ofelt.....	40
1.4.1 R2 – Razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	41
1.5 Térbio(III)	43
1.6 Aluminato de magnésio	47
1.6.1 Co-dopagem com metais alcalinos	48
1.6.2 $MgAl_2O_4$ – Características ópticas e estruturais da matriz	53
1.7 Método Pechini Modificado	56
1.8 Coordenadas de Cores da CIE	58
1.9 Diodos Emissores de Luz.....	59
1.10 Fabricação de Filmes e Protótipos de LEDs	64
1.10.1 Polímero PMMA.....	65
1.10.2 Método <i>drop-casting</i>	66
1.11 Termometria.....	67
2 OBJETIVOS.....	70
2.1 Objetivos Específicos.....	70
3 MATERIAIS E MÉTODOS	72
Primeira fase: Determinação da porcentagem de Ln^{3+}	72
3.1 Reagentes utilizados.....	72
3.2 Preparo de Soluções	72
3.2.1 Soluções de magnésio e alumínio	72
3.2.2 Solução e Titulação de Nitrato de Európio(III)	73

3.2.3	Soluções de lítio, sódio e potássio.	73
3.3	Procedimentos Experimentais.....	73
3.3.1	Obtenção da fase MgAl_2O_4	73
3.3.2	Variação da porcentagem do íon ativador Eu^{3+} na matriz MgAl_2O_4	74
3.3.3	Comparação dos co-dopantes Li^+ , Na^+ , K^+ no Luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ (2%).....	75
	Segunda fase: Estudos complementares e aplicações.....	77
3.4	Reagentes utilizados.....	78
3.5	Preparo de soluções.....	78
3.5.1	Solução e Titulação de Nitrato de Térbio(III).....	78
3.5.2	Solução de Nitrato de Lítio.....	79
3.6	Procedimentos Experimentais.....	79
3.7	Preparo de filmes de PMMA.....	81
4	CARACTERIZAÇÃO.....	83
	Primeira fase: Determinação da porcentagem de Ln^{3+}	83
4.1	Difração de raios X (DRX).....	83
4.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	83
4.3	Espectroscopia de Fotoluminescência no UV-Vis.....	84
4.4	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	84
4.5	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	85
4.6	Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa e Estimativa no valor de <i>bandgap</i> . ..	85
	Segunda fase: Estudos complementares e aplicações.....	86
4.7	Difração de raios X – DRX.....	86
4.8	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	86
4.9	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	87
4.10	Reflectância Difusa.....	87
4.11	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	87
4.12	Espectros de excitação e de emissão:.....	87
4.13	Rendimentos quânticos de emissão absoluto (Φ):.....	88
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
	Primeira fase: Determinação da porcentagem de Ln^{3+}	89
5.1	Difração de Raios X – DRX.....	89
5.1.1	Refinamento de Rietveld.....	90

5.1.2	Tamanho de Cristalito.....	91
5.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV) – FTIR	93
5.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	95
5.4	Espectroscopia de fotoelétrons de raios X – XPS.....	98
5.5	Espectroscopia Eletrônica de Reflectância Difusa	101
5.5.1	Estimativa de valor de <i>bandgap</i>	102
5.6	Espectroscopia de Fotoluminescência – PL.....	104
5.6.1	Amostras de MgAl_2O_4 dopadas com Eu^{3+}	104
5.6.2	Amostras dopadas com Eu^{3+} e co-dopadas com metais alcalinos Li^+ , Na^+ e K^+	107
5.7	Tempo de Vida do Estado Excitado.....	112
5.8	Parâmetros de Judd-Ofelt.....	115
5.9	Diagrama de Cor	117
	Considerações Parciais.....	120
	Segunda fase: Estudos complementares e aplicações	121
5.10	Difração de Raios X – DRX	121
5.10.1	Refinamento de Rietveld.....	123
5.11	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV) – FTIR ..	126
5.12	Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	128
5.13	Reflectância Difusa.....	131
5.13.1	Estimativa do valor de <i>Band Gap</i>	131
5.14	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	133
5.15	Espectroscopia de Luminescência dos Luminóforos em pó com Eu^{3+}	134
5.15.1	Espectros de Excitação	134
5.15.2	Espectros de Emissão.....	136
5.15.3	Análise da Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	137
5.15.4	Excitação seletiva.....	142
5.15.5	Deconvolução $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	143
5.15.6	Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	147
5.15.7	Tempos de Vida	149
5.15.8	Parâmetros de Judd-Ofelt.....	156
5.15.9	Simetria dos sítios em que o Eu^{3+} está inserido	158
5.15.10	Diagrama de Cor	159

5.15.11	Rendimento Quântico Absoluto.....	161
5.16	Variação de Temperatura.....	162
5.17	Análise de Luminóforos em pó com Tb^{3+}	166
5.17.1	Espectros de Excitação e de Emissão	167
5.17.2	Tempo de Vida.....	169
5.17.3	Diagrama de Coordenadas de Cor	170
5.17.4	Rendimento Quântico Absoluto.....	171
5.18	Filmes $MgAl_2O_4:Eu^{3+}(2\%)/PMMA$ 50 a 70 % – $Eu^{2+}/50$ a 70	172
5.18.1	Espectros de Excitação e de Emissão	173
5.18.2	Tempo de Vida.....	174
5.18.3	Rendimento Quântico Absoluto.....	177
5.19	Filmes $MgAl_2O_4:Ln^{3+}(2\%)/PMMA$ 60% e $MgAl_2O_4:Ln^{3+}(2\%)Li^+(2\%)/PMMA$ 60% 178	
5.19.1	Espectros de Emissão.....	178
5.19.2	Tempo de Vida.....	179
5.19.3	Diagrama de Coordenadas de Cor	183
5.19.4	Rendimento Quântico Absoluto.....	186
5.20	PROTÓTIPO DE LED	188
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	190
7	PERSPECTIVAS	192
	REFERÊNCIAS.....	193

1 INTRODUÇÃO

1.1 Luminóforos inorgânicos

Luminóforos são materiais no estado sólido cujos estados eletrônicos absorvem radiação de frequência específica, sendo então excitados, e ao retornarem ao estado fundamental emitem fótons em energia diferente da fonte de excitação¹. Um luminóforo pode ser baseado em uma rede hospedeira contendo espécies ativadoras, as quais são em grande parte as responsáveis pela emissão de radiação, oriundas de vacâncias (defeitos), ou impurezas inseridas na rede, tal como a dopagem com um íon ativador¹. Íons lantanídeos, em geral, apresentam propriedades luminescentes e, portanto, são frequentemente utilizados como ativadores em matrizes inorgânicas¹. O európio(III), em especial, é um emissor no vermelho, que apresenta transições do tipo $f-f$.

O fenômeno da luminescência, por sua vez, que é o termo mais geral, é definida como a emissão de radiação eletromagnética, seguida pela excitação eletrônica de uma espécie. Essa definição deve excluir o fenômeno de incandescência, que envolve altas temperaturas para produção de luz. Ou seja, trata-se de excitação por fótons, seja no UV, IV próximo ou no visível. As emissões podem envolver processos de emissão radiativas, podem ainda ser denominadas como fluorescência e fosforescência, embora seja muito comum defini-las de acordo com o tempo de vida, a regra de seleção de spin pode ser mais útil nesse caso¹.

Principalmente em sistemas que envolvem fluoróforos de natureza orgânica, é comum classificar a luminescência em fluorescência e fosforescência. A primeira aplica-se a casos quando os estados inicial e final de excitação forem de mesma multiplicidade de spin e assim, permitidos pela regra de seleção de spin, a qual será mais detalhada a frente, com tempo de vida curto do estado excitado emissor. Já na fosforescência, o estado emissor tem spin distinto do estado fundamental ($\Delta S \neq 0$), havendo então proibição pela referida regra, baixa probabilidade de decaimento, e susceptibilidade a processos de transferência de energia, com isso, exibindo tempo de vida de estado excitado mais longo, maiores que 10^{-6} s. Como nos sistemas em que íon lantanídeos são os protagonistas há a formação de níveis com multiplicidade mista, estas definições não são as mais adequadas, sendo a denominação luminescência a preferencial¹.

As transições do tipo $f-f$ apresentam baixa absortividade molar na região do UV-Vis, via excitação por absorção direta¹. Com isso a escolha da matriz é fundamental, já que transições de transferência de carga, por exemplo, entre íons O^{2-} para o íon ativador, podem vir a contornar esta deficiência via transferência de energia. Estruturas do tipo AB_2O_4 , onde os íons de metais alcalinos terrosos são cátions formadores de rede, são consideradas, por sua vez, matrizes hospedeiras adequadas para alocarem estes íons ativadores. $MgAl_2O_4$, a matriz utilizada neste presente trabalho, apresenta estrutura de espinélio com sistema cristalino monoclinico², onde os átomos de oxigênio, de maior raio, formam uma camada na estrutura e os cátions, de raio reduzido, se encaixam nos interstícios. O íon metálico Mg^{2+} ocupa sítios tetraédricos e o Al^{3+} , dois sítios de simetria octaédrica, em que um deles apresenta distorções^{3,4}. Assim, esta matriz se enquadra no requisito de rede que contém íons oxi, sendo então adequada para hospedar o ativador Eu^{3+5} . Mais à frente será detalhada de forma mais completa as características estruturais desta rede hospedeira.

Para que luminóforos tenham suas propriedades ópticas aprimoradas, sua composição deve ser controlada, de forma a evitar a presença de espécies indesejadas que levem à perda de energia via processos não radiativos¹. Alta resistência térmica e mecânica são características igualmente necessárias, para viabilizar seu uso em dispositivos em geral. E em dispositivos de iluminação, por exemplo PC-LEDs (*phosphor converted light emitting diode*), uma das vantagens do uso de luminóforos na sua composição é o longo tempo de vida útil que o dispositivo apresenta.

Neste sentido, a matriz $MgAl_2O_4$, foco do presente estudo, atende a todos os requisitos para ser utilizada como uma rede hospedeira na composição de luminóforos inorgânicos. Com célula unitária cúbica de face centrada, apresenta sítios tetra e octaédricos de Mg^{2+} e Al^{3+} , respectivamente, que permitem a inserção de um íon ativador em substituição a estes cátions formadores da rede^{3,4}.

1.2 Características eletrônicas gerais de íons Lantanídeos

Os lantanídeos têm configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6$, sendo que uma de suas principais propriedades encontra-se exatamente no preenchimento do orbital $4f$, diferindo-se dos demais grupos. Além disso, o orbital $4f$ é pouco afetado por ligantes, ou do ambiente externo, de forma geral, devido à proteção pelos orbitais $5s$ e $5p$, classificando-os como sistemas de campo ligante fraco⁶.

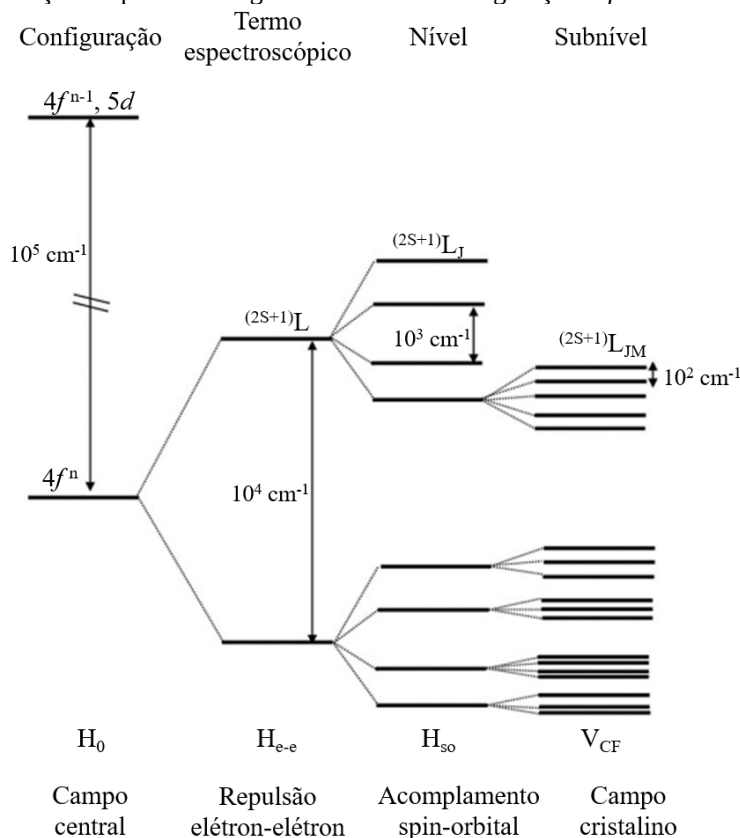
Os lantanídeos apresentam propriedades químicas muito semelhantes, as maiores diferenças ocorrem quando há formação de íons bivalentes ou tetravalentes. Na maioria dos lantanídeos, a quarta energia de ionização é maior que a soma das três primeiras, fazendo com que o estado trivalente seja mais estável; no entanto, há poucos elementos lantanídeos que apresentam essa oxidação, sendo o térbio um deles. Quanto aos íons bivalentes estáveis, esses ocorrem quando a terceira energia de ionização apresenta um alto valor; o európio, neste caso, é um elemento lantanídeo que apresenta a oxidação $2+$. Entretanto, os lantanídeos trivalentes serão destacados nesse trabalho, e esses (Ln^{3+}) apresentam configuração $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$), e por esse orbital estar protegido externamente, há uma baixa interação com ambiente externo, fazendo com que o grau de covalência nas ligações seja baixo. Há ainda, o efeito da contração lantanídica, com o aumento da carga efetiva, uma redução progressiva de raios atômicos e iônicos, do lantânio ao lutécio¹.

Considerando os íons livres, o campo central (H_0) comanda as transições eletrônicas; esse campo é relativo à distância radial, e considerado esférico, e os termos usados são o número quântico principal e azimutal, como $5s$, $5p$, $4f$. Nesse contexto, há degenerescência entre as configurações $4f$. Ao considerar a repulsão entre elétrons (H_{e-e}), que ocorre em qualquer átomo que não seja hidrogenóide, há uma quebra da degenerescência, sendo que a diferença de multiplicidade $(2S+1)$ das configurações separa os níveis, e o termo espectroscópico usado é $^{(2S+1)}L$. Quando se considera o acoplamento spin-orbital (H_{so}), há uma nova quebra de degenerescência entre os níveis, representada pelo termo J , onde cada nível é representado pelo termo espectroscópico $^{(2S+1)}L_J$. Por fim, a mudança de simetria do ambiente em que o íon está inserido ainda causa uma nova quebra de degenerescência entre os níveis. Ou seja, entre o íon livre, considerando um ambiente esférico, a um campo cristalino não esférico (V_{CF}), há quebra de degenerescência dos níveis $^{(2S+1)}L_J$, chamando os novos níveis gerados de componentes Stark¹. O máximo de componente Stark por nível $^{(2S+1)}L_J$ é igual à $2J+1$, e a representação final desses subníveis é dada como $^{(2S+1)}L_{JM}$. As quebras de degenerescência, assim como a diferença energética entre os níveis de cada perturbação é dado na **Figura 1**.

Os números S e L descrevem bem as configurações eletrônicas de elementos de menor número atômico. Para os lantanídeos, que apresentam número atômico mais elevado, o acoplamento spin-orbital é, no entanto, o mais relevante em relação ao campo ligante para os lantanídeos, tendo J a mesma magnitude que os valores apresentados pelas interações

eletrostáticas. Dessa forma, o nível $(2S+1)L_J$ indica o spin, assim como o momento angular orbital, mas as regras de seleção não devem ser analisadas de forma individual, uma vez que há a contribuição do acoplamento¹.

Figura 1. Esquema de interações e quebra de degenerescência de configurações $4f$ e seus estados correspondentes.



Fonte: Adaptado de ¹.

Considerando os mecanismos de fotoluminescência, duas regras de seleção se destacam, a regra de spin e a de Laporte; esta primeira determina que se houver mudança de multiplicidade entre os estados envolvidos na transição eletrônica, ela será proibida; já a segunda determina que uma transição eletrônica ocorrendo em sistemas com centro de inversão é proibida se não houver mudança na paridade dos orbitais iniciais e finais⁷. Assim, transições eletrônicas de natureza $4f-4f$, há manutenção da paridade dos orbitais e sendo assim proibida pela regra de Laporte. Além disso, em muitas situações a regra de seleção de spin também leva a restrições. Entretanto, apesar das proibições por paridade e ou eventualmente por spin, as intensidades das bandas relacionadas às transições $4f$ intraconfiguracionais são explicadas pela teoria de Judd-Ofelt, que sugere o relaxamento da regra de seleção pela mistura dos níveis com outros de paridade oposta, o que foi

chamado de dipolo elétrico forçado. Vale lembrar que a “proibição” das regras de seleção está relacionada com a baixa probabilidade de ocorrência, e não seu impedimento propriamente dito¹.

Com a teoria de Judd-Ofelt em 1962, novos conceitos são introduzidos para explicar a alta intensidade das bandas de emissão relativas a transições $f-f$ em determinados sistemas nos quais íons lantanídeos estão inseridos, considerando que são proibidas por spin, e por paridade. O campo cristalino é considerado uma perturbação, e os ligantes como cargas pontuais, onde normalmente há um baixo caráter covalente predominante nas ligações com o lantanídeo. O potencial de campo cristalino (V_{CF}) mistura o termo $4f$ com um termo de alta energia e paridade diferente, como $5d$, gerando uma configuração $4f$ de paridade mista, pela perturbação do campo cristalino¹, induzindo uma transição do tipo dipolo elétrico, sendo denominada então de “dipolo elétrico forçado”^{8,9}. Considerando o ambiente em que o íon se encontra, no caso deste estudo, ocupando sítios presentes na matriz escolhida, $MgAl_2O_4$.

A absorção dos íons lantanídeos pode ser expressa por três esquemas principais, como representado na **Figura 1**. O primeiro esquema refere-se às transições intraconfiguracionais $4f$, o efeito do campo cristalino é baixo, comparando-o com as demais interações sofridas pelo íon livre (H_{e-e} , H_{SO}). Essas transições ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, proposto por Judd-Ofelt¹. Outro mecanismo de absorção que ocorre nos lantanídeos são transições do tipo $4f^n - 4f^{n-1}, 5d$; essas transições resultam em maiores absorvidades molares, uma vez que são permitidas por regras de paridade. Também exibem altas contribuições do estado $5d$, que tem maior influência do ambiente químico do que os estados $4f$ (que são protegidos, como já mencionado). Essa contribuição pode ocorrer quando há uma covalência mais exacerbada na ligação entre os ligantes e o lantanídeo, ou uma distância curta de ligação. São transições de energia muito alta que ocorrem no UV, com comprimentos de onda inferiores a 200 nm, mas no caso do Tb^{3+} , apresenta absorções próximas de 300 nm, dependendo do campo cristalino inserido. Quanto mais fraco o campo cristalino, maior a energia envolvida nessa transição, e menor o comprimento de onda¹. Por fim, a absorção de radiação por transferência de carga (TC), que apresenta altas intensidades, é permitida por spin e por paridade. A TC envolve a transferência de elétron do ligante para o íon lantanídeo, de forma momentânea, e essa é uma transição comum para o Eu^{3+} , e para o Tb^{4+} , uma vez que ambos têm estados de oxidação menores, $2+$ e $3+$, respectivamente. Vale ressaltar que essa transferência é momentânea. Outra ressalva é que muitas vezes a absorção

causada por transições $4f^n - 4f^{n-1}$, $5d$ e TC são confundidas na literatura, embora tenham comprimento de onda e intensidade semelhantes, podem ser diferenciadas de acordo com o íon lantanídeo que envolvem¹. Já as emissões são dominadas pelas transições $4f-4f$, por dipolo forçado. As emissões a partir da configuração $4f^{n-1}$, $5d$ ocorrem em Eu^{2+} e Ce^{3+} , que não apresentam tantos níveis excitados intermediários a partir da configuração $4f^{n-1}$.

1.3 Európio(III)

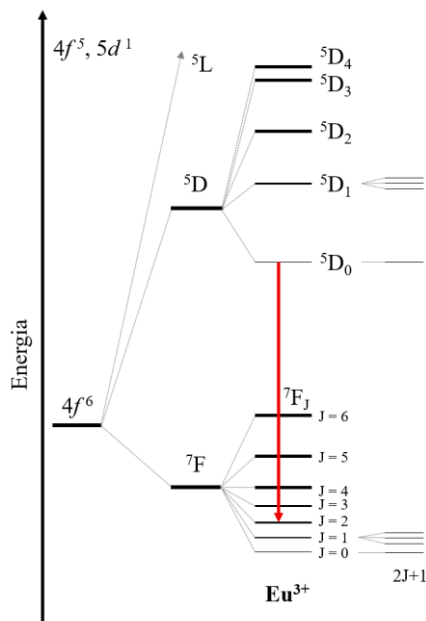
O Eu^{3+} é um íon lantanídeo com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, e para o íon livre são previstos um total de 3003 microestados para os elétrons organizados nos orbitais $4f$, sendo que alguns desses microestados compreendem um mesmo nível energético. Especificamente no caso do Eu^{3+} , suas transições eletrônicas típicas ocorrem a partir do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o estado de menor energia $^7\text{F}_{0-6}$, gerando bandas estreitas de emissão na região espectral do vermelho⁹. Esta fotoluminescência característica é inclusive observada não apenas para íons Eu^{3+} como dopantes em matrizes hospedeiras cristalinas ou vidros, mas também em complexos com ligantes orgânicos⁷.

Detalhando um pouco mais os processos envolvidos, os níveis $^7\text{F}_J$ são os de menor energia do Eu^{3+} , conseqüentemente a multiplicidade $2S+1$ é igual a 7 correspondendo à distribuição dos 6 elétrons no orbital $4f$, todos com o mesmo spin; F é a representação do número quântico do momento angular orbital total, L, de valor 3, nesse caso. J é a representação de número quântico de momento angular total, que varia de 0 a 6, pois seus valores estão entre $|S-L|$ e $|S+L|$, sendo S a soma dos momentos magnéticos de spin⁷. Já o nível energético $^5\text{D}_J$ é um estado excitado do íon, em que há um par de elétrons emparelhados, e 4 desemparelhados, possuindo multiplicidade 5. Essa configuração é excitada por não seguir a Regra de Hund, ou seja, a transição eletrônica entre os estados $^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_J$ ocorre alterando o spin no emparelhamento, sendo, portanto, proibida pela regra de Seleção de spin⁷. A **Figura 2** traz o diagrama de energia do lantanídeo citado.

O nível de emissão $^5\text{D}_0$ apresenta apenas uma componente Stark $(2J+1)$, e não há degenerescência com outro nível emissor. Além disso, os níveis eletrônicos fundamentais são bem definidos ($^7\text{F}_J$), e as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ permitem atribuir algumas características de simetria ao sítio em que o Eu^{3+} se encontra. Outra característica interessante é a presença de um nível fundamental com apenas uma componente Stark também ($^7\text{F}_0$), sendo a de menor energia; dessa

forma, a presença de mais de uma componente referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é possível na presença de pelo menos dois sítios de simetria distintas para o Eu^{3+} . Vale ressaltar que o número de componentes não indica exatamente o número de sítios com diferentes simetrias em que o Eu^{3+} está, isso porque a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é restrita a algumas simetrias¹. Isso será mais detalhado posteriormente.

Figura 2. Diagrama de energia esquemático para o Eu^{3+} .



Fonte: Adaptado de ¹⁰.

A **Tabela 1** sumariza o comportamento de algumas transições $f-f$ do Eu^{3+} .

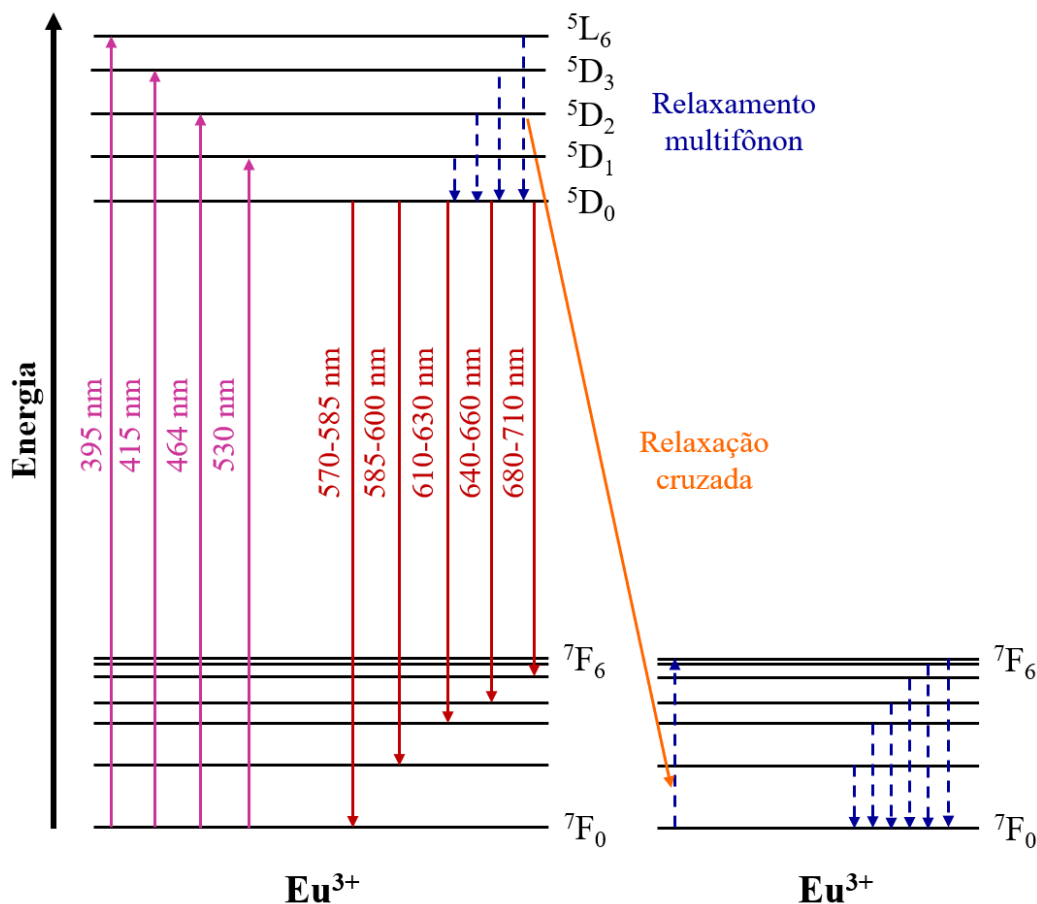
Tabela 1. Transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) do Eu^{3+} e suas características

Transição	Região / nm	Mecanismo	Características
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570-585	Proibida. Ocorre por mistura de J .	Apresenta uma linha para cada sítio sem centro de inversão ($2J+1$). Se houver mais de uma linha, indica que o Eu^{3+} está ocupando mais de um sítio de baixa simetria. Se há aumento de covalência na ligação metal-ligante, ocorre deslocamento para região do vermelho.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585-600	Permitida por dipolo magnético	Máximo de 3 linhas por sítio. Baixa sensibilidade ao ambiente químico. Na presença de sítios com centro de inversão há aumento da intensidade em relação às demais transições.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630	Permitida por dipolo elétrico forçado	Máximo de 5 linhas por sítio. Alta sensibilidade ao ambiente químico em torno do ambiente metálico (hipersensitiva). Aumento de intensidade na presença de sítios sem centro de inversão.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640-660	Proibida. Ocorre por mistura de J .	Máximo de 7 linhas por sítio. Apresenta baixa intensidade.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710	Permitida por dipolo elétrico forçado	Máximo de 9 linhas por sítio. Apresenta aumento de intensidade com o aumento da simetria do sítio.

Fonte: Adaptado de ⁷.

Algumas transições $f-f$ são elucidadas na **Figura 3**. Deve-se lembrar que esse íon pode ser excitado por TC ou ainda por transições $f-f$, como para o nível excitado 5L_6 . A partir de relaxamento multifônon, as emissões ocorrem principalmente do nível 5D_0 , embora em poucos casos, seja possível observar transições a partir do nível 5D_1 ou 5D_2 .

Figura 3. Diagramas esquemáticos dos níveis de energia do íon Eu^{3+} com a indicação dos respectivos comprimentos de onda de emissão.



Fonte: Adaptado de ¹⁰.

Especificamente considerando os termos espectroscópicos $(^{2S+1})L_J$ relativos à configuração eletrônica do Eu^{3+} , pode haver uma certa mistura entre eles, principalmente quando há proximidade energética. O que ocorre com o nível 5D_2 , por exemplo, que tem energia muito próxima de outros níveis. Já o nível 7F_0 está bem separado energeticamente e apresenta mais de 85% de pureza¹¹. Da mesma forma, 5D_0 , o primeiro estado excitado, exibe igualmente diferença energética tal que permite que ocorra a partir dele a maioria das transições radiativas no Eu^{3+} , para os níveis de mais baixa energia 7F_J .

Neste contexto, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ merecem uma atenção especial por fornecerem informações valiosas sobre o sítio de simetria em que o Eu^{3+} está inserido, e essas observações serão abordadas na presente seção. A abordagem que será descrita a seguir está baseada no artigo de revisão publicado recentemente por Thor, W. *et al.*, 2024.¹¹

Para a interpretação dos espectros eletrônicos do Eu^{3+} pode-se fazer a aproximação apenas considerando o grupo de pontos de simetria do sítio de Eu^{3+} em uma dada fração ou íon complexo, sem utilizar toda a célula unitária do cristal. A simetria do sítio cristalográfico de Eu^{3+} pode ser deduzida do grupo espacial do cristal e do número de íons Eu^{3+} presentes na célula unitária. O número de íons Eu^{3+} na célula unitária primitiva (Bravais), N_{Brav} , é dado pela **Equação 1**:

$$N_{Brav} = N_{Eu} \times Z / LP$$

Equação 1

onde N_{Eu} é o número de Eu^{3+} na fórmula do material; Z é o número de unidades de fórmula na célula unitária cristalográfica; e LP (o número de pontos de rede) reduz o número de íons Eu^{3+} na célula unitária cristalográfica para o número na célula primitiva (Bravais). Os valores de LP são dados entre parênteses seguindo os tipos de estrutura cristalina. No contexto da matriz deste presente estudo, MgAl_2O_4 , o grupo espacial é o $\text{Fd}3m$. Para esse grupo, os sítios em que o Eu^{3+} pode ser inserido tem as seguintes simetrias: $2T_d(2)$; $2D_{3d}(4)$; $C_{3v}(8)$; $C_{2v}(12)$; $C_s(24)$; $C_2(24)$; $C_1(48)$ ¹¹. Ou seja, explicando melhor o funcionamento dessa notação, tomando como exemplo $2D_{3d}(4)$, existem 2 sítios D_{3d} equivalentes, os quais podem ser ocupados por 4 íons na célula de Bravais.

A simetria do sítio espectroscópico pode ser determinada ao observar o número de componentes de cada transição e compará-las com o número de componentes esperadas para cada sítio de simetria. Na **Tabela 2** é possível ver o número de componentes do Eu^{3+} em diferentes campos cristalinos, e em diferentes simetrias, sendo que o número $2J+1$ é o máximo, e nem todas as simetrias apresentarão o máximo de componentes. Em alguns casos, embora o sítio cristalográfico já seja determinado para aquela rede, o Eu^{3+} pode estar em um sítio com uma simetria diferente, devido à carga ou ao tamanho do lantanídeo em relação ao sítio¹¹.

Tabela 2. Número de componentes do campo cristalino para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-2$) nos espectros de luminescência do íon Eu^{3+} em locais de simetria de grupo de pontos diferente, com grupos pontuais presentes em MgAl_2O_4 e C_i .

Grupo pontual	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
C_1	1	3	5
C_s	1	3	5
C_2	1	3	5
C_{2v}	1	3	4
C_i^*	0	3	0
C_{2h}	0	3	0
D_2	0	3	3
C_{3v}	1	2	3
D_{3d}	0	2	0
T_d	0	1	1
O_h	0	1	0

* C_i não está presente em MgAl_2O_4 , está na tabela apenas para fins de discussão.

Fonte: Adaptado de ⁷.

Para facilitar a interpretação posterior dos espectros, a **Tabela 3** resume alguns comportamentos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ de acordo com o sítio em que o Eu^{3+} está inserido.

Tabela 3. Comportamento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ de acordo com o sítio em que o Eu^{3+} está inserido.

Transição	Sítios em que é observada*	Sítio que não possui i	Sítio que possui i	Sítio de alta simetria	Sítio de baixa simetria
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$\text{C}_n, \text{C}_s, \text{C}_{nv}$	Observada	Não observada	Não observada	Observada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Todos	Reduz intensidade	Aumenta intensidade (Ex O_h)	Menos componentes (1); Alta intensidade	Mais componentes (3); Baixa intensidade
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	Exceto: $\text{C}_i, \text{C}_{2h}, \text{D}_{3d}, \text{O}_h$	Alta intensidade	Baixa intensidade	Menos componentes; Pouco intensa	Mais componentes; Mais intensa

* Apenas dos sítios citados na **Tabela 2**, os quais foram avaliados.

Fonte: Baseado em dados de ⁷.

1.3.1 Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

Embora a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ seja proibida pelos mecanismos convencionais, a mistura das funções de ondas de diferentes momentos angulares totais (J) provoca um relaxamento desta transição, fazendo com que ela ocorra, quando o Eu^{3+} ocupa sítios de baixa simetria e sem centro de inversão, C_{nv} , C_s e C_n (**Seção 1.3**), dessa forma, quando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é detectada em um luminóforo baseado em uma matriz como MgAl_2O_4 , que apresenta apenas sítios O_h e T_d , há duas possibilidades: o sítio foi distorcido, ou, mais provavelmente, o íon lantanídeo encontra-se em um defeito da rede¹¹. Ambas as possibilidades também é uma hipótese a ser considerada, porém, que estejam ocorrendo em diferentes proporções. A excitação seletiva pode auxiliar nesta interpretação, fornecendo os espectros de luminescência de cada sítio individualmente e pelo menos com a maior contribuição.

Quanto menor for a diferença de simetria entre os sítios do Eu^{3+} , menor será a diferença energética das componentes da ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ respectivas a cada sítio. Algumas vezes, essas componentes se apresentam como um ombro, ou até mesmo se manifestam na forma de uma banda com relativo alargamento e assimétrica⁷.

1.3.2 Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$

Essa transição é regida por mecanismo de dipolo magnético, e pouco afetada pelo ambiente do Eu^{3+} , podendo ser usada como comparação entre dois espectros, ao igualar-se suas intensidades integradas. Há uma confusão quanto a sua intensidade ser constante, pois o que se mantém constante, na verdade, é a taxa de decaimento radiativo dessa transição, que é pouco influenciada pelo potencial do campo ligante⁷. Essa taxa é muito usada nos cálculos de parâmetros de Judd-Ofelt, que serão abordados posteriormente (**Seção 5.8**). A degenerescência dessa transição é quebrada de acordo com o campo cristalino do luminóforo, conforme apresenta a **Tabela 2**, quanto menor a simetria, maior o número de componentes, sendo o máximo três⁷. Outra característica é a divisão energética dessas componentes, aumentando com a redução da simetria. A presença de mais de 3 componentes na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ indica que o Eu^{3+} está em mais de um sítio equivalente.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ apresenta a maior intensidade relativa, dominando o espectro, quando o Eu^{3+} está em um sítio centrossimétrico, ou seja, que possui centro de inversão (i)^{7,11}. Nesses casos, a cor de emissão será alaranjada. Quando o Eu^{3+} está em um sítio, como O_h , essa transição irá apresentar a intensidade relativa maior que as demais.

1.3.3 Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$

A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é muito influenciada pelo ambiente do Eu^{3+} , e chamada de hipersensível, governada por dipolo elétrico forçado. Sua intensidade e comprimento de onda são os responsáveis pela cor vermelha de emissão do Eu^{3+} . Em contraste com a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, quando em um ambiente centrossimétrico, apresenta intensidade relativa muito baixa. Essa transição pode ser usada para medir a simetria do sítio do Eu^{3+} , ou seja, quanto menos simétrico, mais intensa⁷. Porém, é mais adequado utilizar a razão entre a intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, chamada de R2. Essa pode fornecer informações quanto à simetria do sítio, mas alguns cuidados devem ser tomados¹. Quando há sítio com centro de inversão, aumenta-se a

intensidade da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em relação a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$; e em sítios de baixa simetria e sem centro de inversão, aumenta-se a intensidade da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. As demais transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$) também ocorrem por dipolo elétrico forçado^{7,12}.

Para complementar a discussão, o comportamento das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,2}$ em um sítio apenas com centro de inversão (C_i) está na **Tabela 2**, mostrando que não deveriam ser observados componentes nas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, apenas em ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Os grupos C_{2h} , D_{3d} e O_h apresentam o mesmo comportamento, nos quais há centro de inversão.

1.3.4 Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

A interpretação da intensidade desta transição, permitida por dipolo elétrico forçado, deve ser feita com cuidado já que se manifesta em uma região do espectro em que muitos detectores têm baixa sensibilidade, necessitando passar por correção da curva de resposta. Desta forma, é recomendado que sua intensidade não seja avaliada em termos absolutos, mas comparando-se com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, permitida por dipolo magnético. Na maioria dos casos, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ tem intensidade relativa bem menor do que a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, mas em simetrias como a D_{4d} , por exemplo, ela é a dominante. Nesta específica simetria, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é proibida por simetria, e a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ permitida pela ausência de centro de inversão. No entanto, não são apenas fatores de simetria que determinam ou influenciam a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, mas também a composição química da própria matriz^{7,11}. Fatores como eletronegatividade, raio do íon terra rara e de outros cátions trivalentes pode exercer uma considerável influência. Um aumento da eletronegatividade média de cátions trivalentes, ou seja, um decréscimo da basicidade óptica, em sítios octaédricos e tetraédricos na estrutura do tipo granada e ortofosfatos leva ao aumento da intensidade relativa da ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

1.4 Parâmetros de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt são representados pelo símbolo Ω_λ . Para o íon Eu^{3+} , os cálculos desses parâmetros são mais simples, principalmente pelo fato de possuir estados com $J = 0$, como 5D_0 , bem separados e dentro dos limites dos equipamentos de medida¹³. Embora estes parâmetros possam ser igualmente estimados a partir do espectro de absorção da amostra, aqui serão utilizados os de emissão. Eles representam a intensidade de emissão (pelas áreas integradas)

de cada transição no espectro de luminescência⁷. E permitem calcular alguns parâmetros físicos, como o rendimento quântico intrínseco do Eu^{3+13} .

Conforme discutido anteriormente em relação às intensidades das bandas f - f referentes ao íon Eu^{3+} , pode-se realizar uma medida relativa, utilizando a transição permitida por dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ como referência às outras transições a partir do estado $^5\text{D}_0$. Assim, para o Eu^{3+} é possível calcular $\Omega_{2,4,6}$ para as respectivas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4,6}$, que são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico forçado⁷. O valor Ω_6 é raramente calculado, porque a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ está fora do limite da maioria dos equipamentos.

O parâmetro Ω_2 , calculado a partir da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ está relacionado à razão R2, popularmente conhecida como razão de assimetria, porém é sugerida uma nova denominação, sendo ela, razão de sensibilidade¹¹, a qual será abordada logo em seguida. Esse parâmetro tem sido associado ao caráter polarizável e covalente do íon Eu^{3+} . O parâmetro Ω_4 está relacionado a efeitos da rede hospedeira, é afetado pela rigidez dessa, atuando em longo alcance¹³.

Muitas tentativas foram feitas com intenção de correlacionar os parâmetros de intensidade Ω_k com a coordenação local do íon Eu^{3+} , ou ainda com a simetria do sítio, mas não foram efetivas¹⁴, além de haver diversas exceções; esse histórico é mostrado por Koen Binnemans⁷. Essa correlação é difícil de ser atribuída, pois, embora a intensidade das transições seja afetada pelo sítio de simetria, a influência desse sítio sobre os elétrons $4f$ é baixa¹⁴.

Mais informações acerca dos parâmetros de Judd-Ofelt serão na **Seção 5.8**.

1.4.1 R2 – Razão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

A denominação desta razão de “medida de assimetria” do sítio vem do fato da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ser completamente proibida em um ambiente com centro de inversão, e conforme a simetria do sítio “diminui”, maior a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Mas há uma ressalva, nem sempre o centro de inversão está relacionado com alta simetria, um C_i , por exemplo, possui centro de inversão e baixa simetria. Enquanto o grupo pontual tetraédrico, T_d , tem alta simetria, e não há centro de inversão. Além disso, há compostos que apresentam uma alta intensidade da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ quando o ambiente do Eu^{3+} tem centro de inversão, e outros em que há baixa intensidade da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em um ambiente D_{4d} , sem centro de inversão (que apresenta alta intensidade da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Com isso, o ideal é analisar a intensidade da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, e se ambas forem

menos intensas que a intensidade da $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, há centro de inversão⁷. R2, portanto, deve ser interpretada com cautela, e já há a sugestão de nomeá-la como razão de hipersensibilidade¹¹.

É importante, então, trazer uma definição mais clara do que são transições hipersensíveis. O próprio termo remete a transições eletrônicas que são altamente sensíveis ao ambiente ao redor. Ao contrário das transições $f-f$ típicas, a intensidade daquelas ditas hipersensíveis pode mudar drasticamente com até mesmo pequenas alterações no ambiente local ao redor dos íons terras raras, e aqui, especificamente, do Eu^{3+} . Essa sensibilidade se deve ao fato de que envolvem transições de dipolo elétrico, que são justamente influenciadas pela simetria e pela natureza do campo cristalino circundante¹⁵.

Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro Ω_2 está associado diretamente à R2, sendo em um determinado material o valor de $\Omega_2 = k \times R2$, sendo k uma constante¹³. Se houver dois sistemas com um mesmo valor de Ω_2 , ainda assim não terão a mesma intensidade da $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, porque o valor de Ω_2 é dependente do índice de refração n , do material (como evidencia a **Equação 22** e a **Equação 23** na **Seção 5.8**)⁷.

Vale lembrar, que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é considerada hipersensível, e que, especificamente no caso do Eu^{3+} , segue a seguinte regra de seleção⁷: $|\Delta J| = 2, 4$, ou 6 se $J = 0$. Como já discutido, alguns fatores devem contribuir para a intensidade dessa transição, sendo a simetria do sítio em que Eu^{3+} está inserido e a polarizabilidade dos ligantes apenas uma parte desta contribuição⁷. Neste contexto, o parâmetro Ω_2 é sensível à polarizabilidade do ambiente químico, e a mudanças angulares na simetria do sítio do Eu^{3+} ¹¹. O valor de R2 está fortemente ligado a esse parâmetro, e pode ser calculado a partir da razão das emissões integradas das transições $^7F_2 (I_{0 \rightarrow 2})$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 (I_{0 \rightarrow 1})$, conforme a **Equação 2**.

$$R_2 = \frac{I_{0 \rightarrow 2}}{I_{0 \rightarrow 1}}$$

Equação 2

É natural, portanto, que os valores de R2 sejam influenciados pela simetria do local, pela polarizabilidade dos ligantes, pela distância de ligação entre o íon Eu^{3+} , obviamente, pelo ligante. Entretanto, o valor de R2 não é influenciado exclusivamente pela simetria do sítio, mesmo que a redução de simetria pode levar ao aumento do valor de Ω_2 , e de R2, há outras implicações¹¹.

Alguns fatores podem influenciar o valor de R2, como a temperatura, que em muitos casos podem influenciar mais a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, modificando o valor de R2, sem de fato alterar a simetria. A transferência de carga também pode alterar o valor de R2, quanto menor a energia de TC, mais esse estado se mistura à configuração $4f^6$, e aumenta o valor de R2, mais uma vez, não tendo alteração da simetria do sítio¹¹.

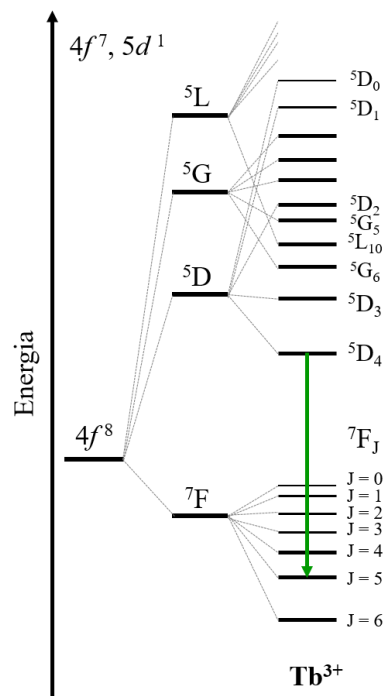
1.5 Térbio(III)

O térbio(III) é um ativador frequentemente utilizado como emissor da cor verde, apresenta configuração $[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^8$, e está em seu estado de oxidação mais estável; as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) manifestam-se na região espectral verde, especificamente com a banda de maior intensidade correspondente à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5^1$. O diagrama de energia é apresentado na **Figura 4**.

Na excitação desse íon, além das transições $4f-4f$, há a transição $4f-5d$, especificamente $4f^8-4f^7, 5d^1$, que é permitida por paridade, e tem alta intensidade, conforme abordada na Seção 1.1. É importante ressaltar que a transferência de carga (TC) entre íons oxi e Tb^{3+} , ocorre com uma diferença energética de 60.000 cm^{-1} , correspondente à aproximadamente 166 nm, muito maior do que os níveis $5d$.

O íon Tb^{3+} também pode apresentar emissão no azul, além das bandas no verde. Para que a emissão ocorra no azul, no entanto, existe uma dependência da rede hospedeira, assim como da concentração do íon ativador. Conforme abordado na **Seção 1.1**, a força do campo cristalino altera a energia entre os níveis emissor e fundamental. A emissão na região espectral do azul parte do nível excitado 5D_3 , de energia maior do que 5D_4 . Para que ocorra essa emissão deve-se evitar a relaxação entre esses níveis, que pode ocorrer por relaxamento multifônico e relaxação cruzada¹⁶.

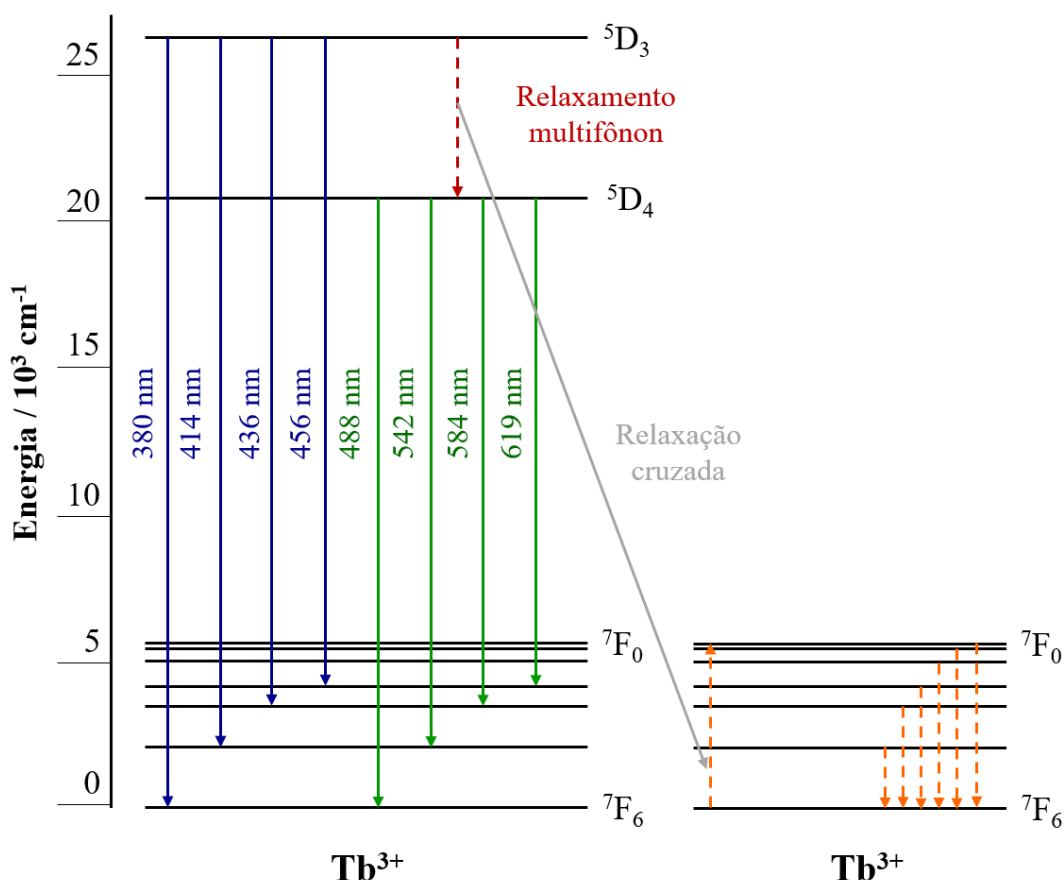
Figura 4. Diagrama de energia esquemático para o Tb^{3+} .



Fonte: Adaptado de ¹⁰.

A relaxação multifônon ocorre quando a energia é perdida em vibrações da rede, representado pela seta vermelha pontilhada na **Figura 5**. Para que a vibração seja preferencial à transição eletrônica, dissipando a energia, um pequeno número de vibrações acopladas deve ocorrer, e quanto maior a energia dessas vibrações, ou seja, maior o fônon, mais facilmente ocorre esse relaxamento não radiativo. Para evitar este tipo de perda, o fônon de rede deve ser menor do que 1000 cm^{-1} , já que esse relaxamento pode ocorrer com um máximo de aproximadamente 5 fônons. Já a relaxação cruzada ocorre quando há maior concentração de íons ativadores na rede, aumentando sua proximidade. Essa concentração já se torna elevada a partir de de 1% at. do íon ativador¹⁷. Há ressonância entre os níveis excitados desses íons, muito próximos, aumentando a probabilidade de ocorrer uma perda energética por vibração em meio à ressonância. No caso do Tb^{3+} a diferença energética entre os níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ (cerca de 5500 cm^{-1}) é muito próxima daquela dos níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_6$, fundamentais¹⁷. Resumidamente, a emissão no azul só é favorecida em rede hospedeira com baixo fônon de rede e com baixa concentração de Tb^{3+} ¹⁶.

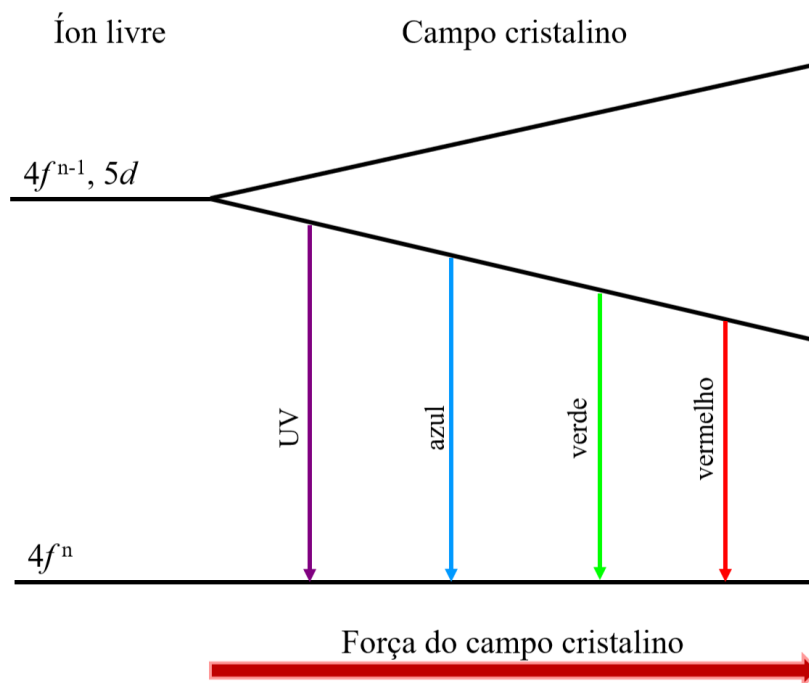
Figura 5. Diagramas esquemáticos dos níveis de energia do íon Tb^{3+} com a indicação dos respectivos comprimentos de onda de emissão.



Fonte: Adaptado de ¹⁶.

Vale ressaltar que íons como Eu^{2+} e Ce^{3+} apresentam uma mudança na cor de emissão de acordo com a variação do campo cristalino, ou seja, são altamente influenciados pela rede hospedeira. Isso ocorre em função das suas emissões serem a partir do nível $5d$, havendo alteração do nível emissor pela variação da diferença energética $10Dq$ entre campo forte e campo fraco. A **Figura 6** ilustra como pode ocorrer essa mudança. Já a emissão do Tb^{3+} deriva de níveis excitados 5D_3 ou 5D_4 , mas que são termos do nível $4f$ (**Figura 4**), logo a relação com a força do campo cristalino ocorre em perdas por vibração entre esses níveis energéticos bem definidos, conforme já mencionado, mas não pela alteração de energia do nível emissor (como ocorre com nível emissor $5d$).

Figura 6. Diferença energética dos estados $4f^n$ e $4f^{n-1}, 5d$ em relação à força do campo cristalino.



Fonte: Adaptado de ¹.

As transições do Tb^{3+} apresentam excitação $f-d$, assim como transições $f-f$. Já para a emissão são vistas apenas transições $f-f$, uma vez que há perdas vibracionais do nível $5d$, até os estados emissores 5D_3 e 5D_4 do nível $4f$. Essa perda ocorre facilmente pela proximidade energética entre o nível $5d$ e estados excitados mais energéticos do nível $4f$ (**Figura 4**). A partir de então, as emissões podem ocorrer dos níveis 5D_3 ou 5D_4 . No presente trabalho, com a concentração de 2% do íon, e uma rede com baixa energia de fônon, as emissões ocorrem a partir do nível 5D_4 para os níveis 7F_J ($J = 6-0$). A mais intensa é a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, a ordem de intensidade das demais é de $^5D_4 \rightarrow ^7F_6 > ^7F_4 > ^7F_3 > ^7F_2$, enquanto as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0,1}$ têm intensidade muito fraca. A **Tabela 4** mostra a região de cada transição¹⁸.

Tabela 4. Regiões espectrais de algumas transições do Tb^{3+}

Transição do Tb^{3+}	Região espectral / nm
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	485-500
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	540-555
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	580-595
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	615-625
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	645-655

Fonte: Adaptado de ¹⁸.

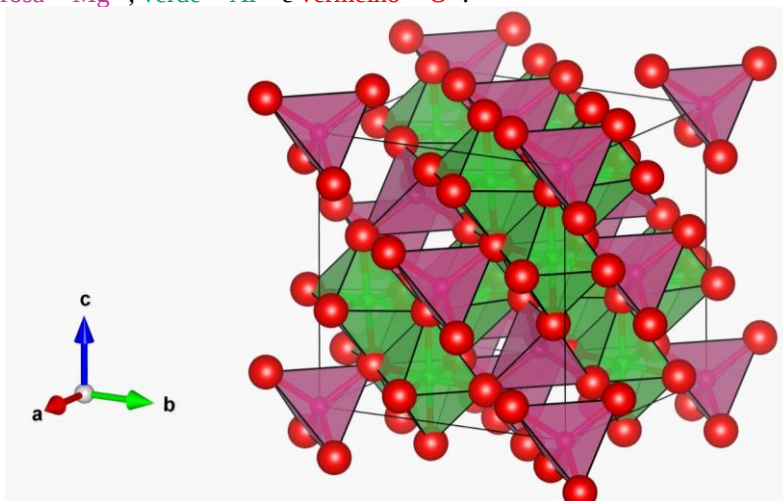
1.6 Aluminato de magnésio

Como já mencionado, as transições do tipo $f-f$ para íons lantanídeos possuem baixa absorptividade molar na região do UV-Vis, via excitação por absorção direta¹. Com isso, a escolha da matriz é fundamental, já que transições de transferência de carga, por exemplo, entre íons O^{2-} para o íon ativador, podem vir a contornar esta deficiência via transferência de energia. Neste contexto, $MgAl_2O_4$ é considerada uma matriz hospedeira adequada para alocar estes íons ativadores.

Luminóforos baseados nas matrizes de aluminato de estrôncio e de cálcio também já foram reportados, dentre eles o $SrAl_2O_4:Tb^{3+}$, exibindo emissão na região do verde¹⁹, assim como $CaAl_2O_4:Tb^{3+}$, onde verificou-se a influência da concentração de dopante na emissão persistente do luminóforo²⁰. Luminóforos emissores na região do vermelho, por sua vez, também foram sintetizados utilizando o Eu^{3+} como íon ativador, como no caso de $CaAl_2O_4:Eu^{3+}$, em que foi efetuada também co-dopagem com metais alcalinos²¹, ou ainda a síntese de $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ ².

Dentro desta classe de compostos, especificamente $MgAl_2O_4$ apresenta estrutura de espinélio com sistema cristalino monoclinico², onde os átomos de oxigênio, de maior raio, formam uma camada na estrutura e os cátions, de raio reduzido, se encaixam nos interstícios. O íon metálico Mg^{2+} ocupa sítios tetraédricos e o Al^{3+} , dois sítios de simetria octaédrica, em que um deles apresenta distorções^{3,4}, sendo que na **Figura 7**, onde tem-se a estrutura da matriz $MgAl_2O_4$ construída utilizando o *software* VESTA, ilustrando a distribuição dos cátions na rede.

Figura 7. $MgAl_2O_4$, rosa = Mg^{2+} , verde = Al^{3+} e vermelho = O^{2-} .



Fonte: Autoria própria. (Estrutura construída utilizando o *software* VESTA e dados de refinamento de Rietveld, com a colaboração do doutorando Leonardo Figueiredo Saraiva).

Além de não serem considerados compostos tóxicos, os aluminatos de alcalinos terrosos apresentam resistência térmica e mecânica satisfatória, assim como resistência à ataques químicos, propriedades elétricas apropriadas para aplicações ópticas^{3,4}. Ademais, seu pó pode apresentar transparência na faixa espectral do visível, assim como na região do infravermelho³. Deste modo, estes tipos de compostos são bons candidatos para atuarem como rede hospedeira a fim de produzir um luminóforo emissor na região de interesse.

Desta forma, neste presente trabalho, escolheu-se estudar a matriz MgAl_2O_4 pela maior facilidade na obtenção da fase e assim viabilizar o monitoramento sistemático da influência da co-dopagem nas propriedades espectroscópicas.

1.6.1 Co-dopagem com metais alcalinos

Trabalhos na literatura vêm demonstrando que a estratégia do uso de metais alcalinos como co-dopantes na busca da melhora do desempenho óptico de luminóforos inorgânicos pode ser uma alternativa. Desta forma, essa foi a abordagem escolhida nesta presente dissertação, para a análise e a comparação com sistemas não co-dopados. Assim, optou-se pelo uso de dopagem atômica com o íon ativador, no caso íons lantanídeos trivalentes, retirando na mesma proporção atômica, o íon formador de rede Mg^{2+} , sem buscar a compensação de carga. No entanto, como é possível notar, há uma diferença de carga entre eles, que pode causar defeitos na rede do luminóforo, assim como a diferença entre seus raios atômicos.

Na literatura, já se encontram discussões acerca da ocupação do Eu^{3+} em sítios da rede de MgAl_2O_4 , defendendo que o raio do Mg^{2+} poderia favorecer sua substituição, mas por outro lado, em termos de número de oxidação o Al^{3+} seria teoricamente preferível. Lu *et al.*²² testaram a dopagem de duas formas (a) $\text{Mg}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, e (b) $\text{MgAl}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$, embora a ocupação do dopante na rede possa causar desordem de cátions, devido à sua preferência de ocupação. Sendo assim, o estudo dos autores demonstrou exatamente este comportamento ao testar ambos os métodos, verificando que na opção (a), o Eu^{3+} deve entrar nos sítios de Mg^{2+} . Porém, no caso de (b), ocorre desordem de cátions, uma vez que o Eu^{3+} entraria nos sítios de Mg^{2+} , e não no Al^{3+} , e os íons Mg^{2+} passam a ocupar sítios octaédricos.

Além da investigação citada, a matriz MgAl_2O_4 tem sido citada frequentemente na literatura como rede hospedeira de demais lantanídeos em aplicações fotônicas, produzindo

diferentes luminóforos. Na maioria dos casos, a dopagem é feita de forma atômica em substituição ao Mg^{2+} , que é o cátion formador da rede. Como exemplo, tem-se a dopagem com os lantanídeos Er^{3+} e Yb^{3+} , e co-dopagem com Bi^{3+} , com intuito de aprimorar a emissão *up conversion* no sensoramento de temperatura²³. Em outro trabalho, por sua vez, o dopante foi o Eu^{3+} , e com sua parcial redução, levou à formação do luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{Eu}^{2+}$ para atuar também como sensor ratiométrico de temperatura²⁴. Ainda utilizando esta matriz dopada com Eu^{3+} , outros autores investigaram a possibilidade de sua aplicação como componente de PC-LED, e no armazenamento de energia eletroquímica; embora não tenham chegado ao desenvolvimento dos dispositivos, estudaram as suas propriedades assumindo a substituição no Mg^{2+} também em porcentagem atômica²⁵. Já o luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ foi, juntamente com ácido polilático, empregado para produzir filamentos para impressão 3D²⁶, e o $\text{Mg}_{(1-x-0.02)}\text{Al}_2\text{O}_4:0.02\text{Dy}^{3+}_x\text{Eu}^{3+}$ foi sintetizado pensando em futuras aplicações em PC-WLEDs ou termômetros ratiométricos²⁷. Tem-se ainda trabalhos onde os luminóforos $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+28}$, e $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+29}$ foram investigados igualmente considerando a substituição dos íons Mg^{2+} na rede pelos lantanídeos.

Vale a pena destacar, no entanto, os estudos reportados em que foram abordados os luminóforos $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}\text{Eu}^{2+}\text{Tb}^{3+30}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+31}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+32}$. Nestes casos, os autores assumiram este mesmo tipo de ocupação, porém a justificando em função da diferença de raio entre os cátions presentes na rede, afirmando que o raio do Mg^{2+} é maior, com valor de 0,72 pm. A diferença de raios entre o Mg^{2+} tetracoordenado e Al^{3+} hexa coordenado, no entanto, é mínima (**Tabela 5**), e provavelmente estes autores utilizaram o raio do Mg^{2+} hexacoordenado em contraponto ao do que ocorre de fato na matriz do tipo espinélio.

É interessante mencionar que, ao contrário dos demais trabalhos citados anteriormente, outros nos quais o luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ foi reportado sua síntese não envolveu a retirada proporcional do cátion, tendo sido assumido que o íon lantanídeo poderia ocupar a posição do Mg^{2+} juntamente com outros tipos de sítios^{33, 34}. Neste contexto, Georgy *et al.*³⁵ recentemente demonstraram que o lantanídeo ocupa de fato defeitos ou interstícios no luminóforo $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}_{0.011}\text{V}^{3+}_x$, sendo que também neste caso os autores não consideram a retirada de Mg^{2+} ao incluir o európio(III).

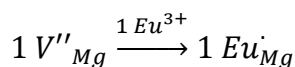
Fica evidente, então, que a discussão acerca da dopagem e a forma de ocupação de sítios por lantanídeos para o MgAl_2O_4 está presente na literatura e gerando controvérsias. Busca-se assim

compreender qual cátion irá ser substituído, ou seja, o Mg^{2+} ou Al^{3+} , havendo autores que sustentam que o íon Eu^{3+} ocupa os sítios de Mg^{2+} , enquanto os íons Mg^{2+} passam a ocupar sítios octaédricos, como os de Al^{3+} ²². Até mesmo a co-dopagem para compensação de carga é encontrada^{36,37}, e estes estudos assumem a substituição do Mg^{2+} pelo lantanídeo trivalente, da mesma forma como foi concebido no objetivo inicial desta dissertação de mestrado.

Deve ficar claro, portanto, que o foco aqui não é definir qual o melhor método para a síntese dos luminóforos em questão, mas na verdade, investigar como essa dopagem deve estar ocorrendo, utilizando o Eu^{3+} como sonda estrutural. Contribuindo, assim, para futuros trabalhos que busquem esta matriz como hospedeira por suas diversas qualidades, como alta resistência e principalmente não toxicidade.

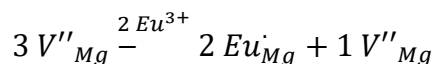
Abrindo um parêntese na exposição, será utilizada, em seguida, a notação de Kroger Vink³⁸ para elucidar a dopagem; logo, será explicado brevemente seu funcionamento: M, X e V indicam, respectivamente, cátion, ânion e vacância na rede. _M, _X e _i (subscritos) indicam o tipo de sítio, sendo sítio catiônico, sítio aniônico, ou interstício, respectivamente. M e X podem ser substituídos por seus símbolos, conforme exibido na Tabela Periódica. Os símbolos ^x, [·] e ['] (sobrescritos) indicam, respectivamente, carga neutra, uma carga efetiva positiva (+1) e uma carga efetiva negativa (-1).

Logo, a dopagem com Eu^{3+} pode ser feita em concentração atômica, como na **Equação 3**; nesse caso, há uma carga positiva resultante por sítio dopado.



Equação 3

Outra forma de realizar essa dopagem é pela auto compensação, dando prioridade, não aos sítios, mas à carga resultante, conforme é mostrado na **Equação 4**; para essa compensação, o material apresenta sítios vazios, que deveriam ser preenchidos por cátions, com ânions em contato, havendo, ainda assim, defeitos na rede, estruturais no caso.



Equação 4

Outro trabalho³⁹ explora ainda a diferença entre realizar a dopagem com compensação de carga e a dopagem atômica, utilizando Eu^{3+} em uma rede de BaSiO_3 . Ao compará-las, o estudo evidencia que a dopagem atômica se mostra mais efetiva, em relação à propriedade luminescente do luminóforo produzido. Nesse mesmo artigo, foi também testada a co-dopagem com Na^+ e K^+ , buscando a compensação de carga juntamente à dopagem atômica, sendo que os resultados a partir da co-dopagem foram ainda mais promissores do que realizar apenas a dopagem atômica.

Em artigo da literatura, referência⁴⁰, é abordado como o Eu^{3+} ao ser inserido em alguns sítios pode passar por auto redução, tornando-se Eu^{2+} , que não apresenta a emissão vermelha desejada. Além disso, os autores deste artigo discutem algumas condições para que haja a redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} , sendo elas: (i) o dopante trivalente Eu^{3+} substituindo o sítio de um cátion bivalente; (ii) raios similares entre o dopante e o cátion substituído; (iii) a estrutura do composto apresenta grupos aniônicos tetraédricos (como BO_4 , PO_4 , SiO_4 , AlO_4)⁴⁰. Além disso, em outro trabalho envolvendo aluminato de alcalino terroso, foi verificado também que a intensidade relativa de emissão do $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ é reduzida quando comparada a do luminóforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, redução causada pelos defeitos de carga da estrutura⁴¹.

Logo, em busca de evitar a auto redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} e aumentar a intensidade de emissão do Eu^{3+} na matriz escolhida, além de aplicar a dopagem atômica, buscou-se avaliar a co-dopagem com metais alcalinos, testando Li^+ , Na^+ e K^+ (representados, genericamente, como M^+). Considerando esta terceira forma, a **Equação 5** demonstra como a dopagem deve ocorrer, não deixando defeitos de carga, ou grupos aniônicos com sítios vazios.

$$2 V''_{Mg} - \overset{1 \text{ Eu}^{3+} + 1 \text{ M}^+}{1 \text{ Eu}_{Mg} + 1 \text{ M}'_{Mg}}$$

Equação 5

Na literatura há muitos trabalhos que abordam o uso da co-dopagem como estratégia de evitar defeitos eletrônicos ao substituir sítios onde há diferenças entre os estados de oxidação do dopante e do cátion formador de rede. Este tipo de situação é muito comum na aplicação de íons terras raras trivalentes, como o Eu^{3+} , em matrizes contendo metais alcalinos terrosos, por exemplo. Desta forma, pode ser feita uma consideração estequiométrica de compensação de carga no momento da síntese das matrizes dopadas (a auto compensação), mas a co-dopagem, com metais alcalinos, por exemplo, tem se mostrado muito mais eficiente neste sentido.

Alguns trabalhos envolvendo íons lantanídeos já tem adotado a co-dopagem para compensação de carga, sendo um exemplo o luminóforo $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ o qual foi co-dopado com Li^+ , Na^+ ou K^+ , via estado sólido. Neste caso, todas as amostras com co-dopagem apresentaram maior intensidade de emissão do que $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+21}$. Há também na literatura um estudo do luminóforo $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}^{3+}$, no qual é comparada a dopagem estequiométrica (por auto compensação, resultando em defeitos estruturais), a dopagem atômica (considerando o número de sítios, na qual há defeitos de carga) e a co-dopagem com metais alcalinos Na^+ e K^+ , onde a co-dopagem se mostra a mais efetiva das três³⁹. O luminóforo $\text{Sr}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+42}$, assim como $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+43}$, ambos via reação de estado sólido, foram caracterizados e realizada a co-dopagem com Li^+ , Na^+ ou K^+ , sendo as emissões com co-dopagem mais intensas que os luminóforos com defeitos de rede (sem co-dopagem). Outro estudo traz o vanadato de cádmio dopado com Eu^{3+} ($\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$) co-dopado ou não com Li^+ , esses ainda foram comparados com $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, e o luminóforo co-dopado foi aquele de maior emissão.

Além disso, os artigos que comparam co-dopagem entre Li^+ , Na^+ e K^+ ^{21,42,43} têm mostrado que mesmo em redes que o cátion a ser substituído tenha um maior raio, conforme raios listados na **Tabela 5**, a co-dopagem com Li^+ tem resultado em maior intensidade absoluta de emissão do íon ativador. Já outro trabalho comparou os íons Na^+ e K^+ ³⁹, e nesse caso, a co-dopagem com sódio foi mais vantajosa, em relação à intensidade de emissão, já que o raio do sódio é menor do que do potássio. Isso pode ser explicado exatamente pelos raios iônicos, já que o íon de menor raio pode ocupar a posição de defeito de forma mais fácil, se alocando melhor nas redes. Logo, dentre todos os alcalinos, é esperado que a co-dopagem com Li^+ seja sempre a mais efetiva.

Nosso próprio grupo de pesquisa, em trabalhos anteriores, constatou que em sistemas como do luminóforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, em que foi feita a substituição isoeletronicamente de Eu^{3+} por Ba^{2+} na matriz ainda é possível gerar defeitos⁴⁴. Neste caso, três sítios de Ba^{2+} são substituídos por apenas dois Eu^{3+} , levando a uma vacância de Ba^{2+} vaga de acordo com a **Equação 6**.

$$3 V''_{Ba} - 2 Eu^{3+}_{Ba} + 1 V''_{Ba}$$

Equação 6

Essas vacâncias aumentam a concentração de defeitos estruturais, levando ao aparecimento de estados eletrônicos relacionados a defeitos dentro da banda proibida.

Tabela 5. Raios iônicos dos cátions utilizados neste trabalho.

Íon	Raio iônico / pm	
	Tetracoordenado	Hexacoordenado
Li ⁺	59	76
Na ⁺	99	102
K ⁺	137	138
Mg ²⁺	49	72
Al ³⁺	39	54
Eu ³⁺	-	95
Tb ³⁺	-	92
Eu ²⁺	-	117
O ²⁻	138	140

*O²⁻ octacoordenado = 142 pm

Fonte: Baseado em ⁴⁵.

1.6.2 MgAl₂O₄ – Características ópticas e estruturais da matriz

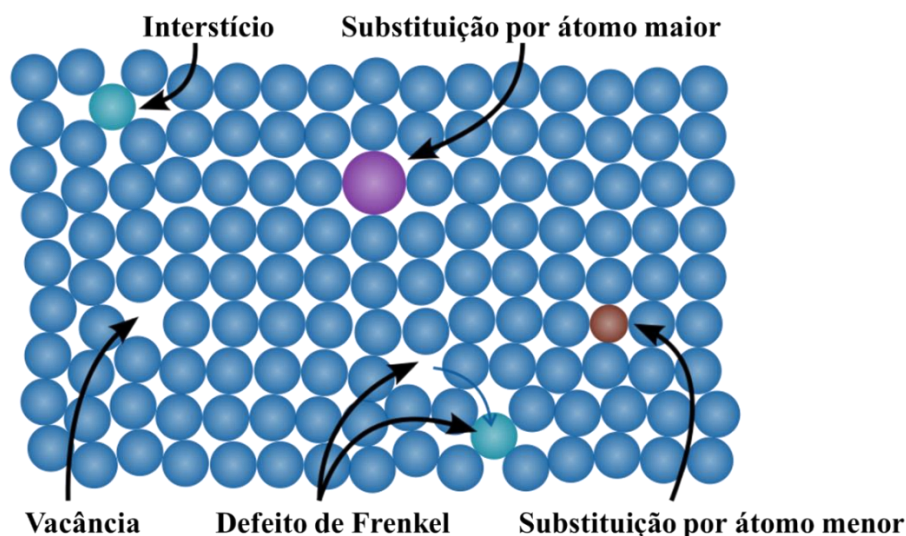
Como dito anteriormente, o MgAl₂O₄ apresenta dois tipos de sítios, tetraédricos, onde estão inseridos os íons Mg²⁺, e sítios octaédricos, onde se inserem os íons Al³⁺⁴⁶. Considerando de forma simplificada que o aluminato de magnésio é uma matriz formada pelos óxidos MgO e Al₂O₃, a diferença estequiométrica entre eles pode causar desordem catiônica, embora outros fatores como temperatura e pressão possam também contribuir. A desordem catiônica nessa matriz leva a situações em que o magnésio passa a ocupar sítios octaédricos, e alumínio sítios tetraédricos^{46, 47}.

Outro defeito dessa rede são as vacâncias. Alguns autores^{46,47} têm mostrado como vacâncias podem gerar centro de cor no MgAl₂O₄, explicando propriedades ópticas no mesmo, concentrando em vacâncias de magnésio e de oxigênio. A absorção óptica desses materiais com defeitos costuma ficar entre 3 e 6 eV (200 – 400 nm), na região do UV/visível, e essas amostras apresentam uma baixa luminescência atribuída à vacância de oxigênio. O MgAl₂O₄ suporta diversos distúrbios de cátions, assim como incorporação de outras espécies em posições tetraédricas e octaédricas, pela sua alta estabilidade, conforme já comentado⁴⁷.

Na **Figura 8** tem-se um esquema representativo de alguns defeitos pontuais que podem aparecer em cristais. Os defeitos intrínsecos ocorrem em compostos puros. As vacâncias são sítios da rede vagos, os quais deveriam estar ocupados por íons ou átomos⁴⁸. Interstícios são cavidades resultantes do empacotamento dos átomos na rede, quando um átomo ocupa esse espaço, sem ser seu sítio, cria-se um defeito⁴⁵. Quando há cristais formados por íons, com diferença significativa entre os raios, o íon menor pode acabar ocupando uma vacância do íon maior, sem afetar a estequiometria ou neutralidade de carga do composto, esse é nomeado defeito de Frenkel⁴⁸. Já nos defeitos extrínsecos ocorre a adição de dopante, ou seja, uma espécie diferente da rede pura, e pode

ocorrer com um átomo ou íon com raio maior ou menor daquele formador da rede⁴⁸. Nesse trabalho, este tipo de substituição era a desejada, ou seja, de íons Mg^{2+} pelos íons lantanídeos ou de metais alcalinos.

Figura 8. Possíveis defeitos pontuais em cristal.



Fonte: Reproduzido de Wikimedia Commons. Acesso em 25 out. 2024.

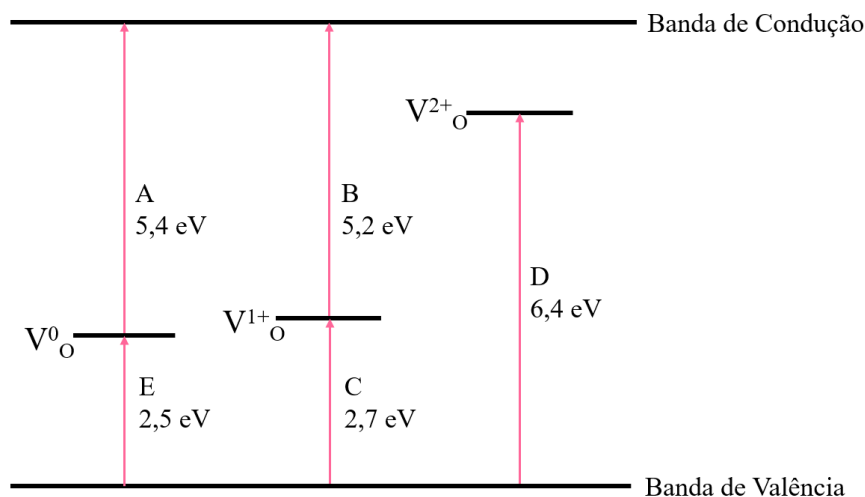
(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Point_defects_in_crystal_structures.svg).

A matriz $MgAl_2O_4$ dita “ideal”, sem a desordem de cátions, exibe um *band gap* óptico experimental de 7,8 eV (esse valor foi determinado em outro trabalho, com amostras da *Union Carbide Company*⁴⁹), onde a banda de valência (VB, de *valence band*, em inglês) é composta por estados $2p$ do oxigênio, e a banda de condução (CB, de *conduction band*, em inglês) por estados $3s$ e $3p$ do Mg e Al, respectivamente. Porém, em uma matriz real são vistos alguns defeitos que alteram esse valor de *band gap*⁴⁶.

Considerando que o espinelho $MgAl_2O_4$ tem uma estrutura cúbica de face centrada e compactada, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (número 227), com 56(14) átomos na célula cúbica (primitiva) e que a sub rede de íons O é organizada em um arranjo espacial pseudocúbico compactado, os íons Mg devem ocupar 1/8 dos sítios tetraédricos e os íons Al 1/2 dos sítios octaédricos. Ao remover um átomo de oxigênio, permanecendo 2 elétrons no sítio, cria-se uma vacância neutra, chamada V^0_O (ou vacância F); nessa vacância, ao remover 1 ou 2 dos elétrons remanescentes, cria-se vacâncias V^{1+}_O (também chamada de vacância F^+) ou V^{2+}_O , respectivamente, com as cargas indicadas em sobrescrito; a remoção de um magnésio, por sua vez, cria a vacância V^0_{Mg} (também chamada de vacância V)^{46,47}. Essas vacâncias distorcem a geometria local do defeito, resultando

em uma simetria baixa. Ao gerar uma vacância V^0_O há pouca diferença eletrostática, mas uma vacância V^{2+}_O afasta os cátions próximos⁴⁶.

Figura 9. Modelos previstos de transição óptica induzidos por vacâncias de oxigênio em $MgAl_2O_4$.



Fonte: Baseado em ⁴⁶.

Neste contexto, Jiang, S. *et al.* propuseram um diagrama, **Figura 9**, ilustrando as novas transições ópticas que podem acontecer a partir dos defeitos formados, calculados teoricamente, alterando a energia do *band gap* em uma matriz ideal. Na **Tabela 6** reuniu-se as possíveis transições com a energia e comprimento de onda, relativas a essas⁴⁶.

A partir do modelo ilustrado na **Figura 9**, os respectivos autores discutem o comportamento de nanocerâmicas $MgAl_2O_4$ preparadas por método hidrotérmico (baixa temperatura e alta pressão), nas quais propriedades espectrais ditas novas, à época, foram observadas. Nestas amostras o corte ultravioleta (UV) que usualmente é verificado em 153 nm (7,8 eV) foi alterado para região entre 420–450 nm (2,7–2,9 eV), dependente das condições de fabricação, assim como o corte no IV, que deslocava de 6000 para 2700 nm. Além disso, dois picos de absorção surgiram em 1420 e 1950 nm. A partir dos espectros no UV simulados para a matriz considerada um espinélio perfeito, os autores de fato mostraram que não há absorção prevista na região do visível, o que levaria a formação de um cristal transparente. E ao calcular os espectros incluindo a presença dos defeitos, chegaram à conclusão de a absorção em 3,2 eV (~ 390 nm) e o *redshifting* (deslocamento para a região do vermelho, para menor energia) de 153 para 420-450 nm se deveria majoritariamente aos defeitos de V^{1+}_O , que causam transições do tipo modelo B e C, nas regiões de 260 e 460 nm⁴⁶, de acordo com o diagrama da **Figura 9**.

Tabela 6. Energia e comprimento de onda relativos às transições ópticas por vacâncias de oxigênio em MgAl_2O_4 .

Modelo	Energia / eV	Comprimento de Onda / nm
$A = V_O^0 \xrightarrow{e^-} CB$	5,4	230
$B = V_O^{1+} \xrightarrow{e^-} CB$	5,2	238
$C = VB \xrightarrow{e^-} V_O^{1+}$	2,7	460
$D = VB \xrightarrow{e^-} V_O^{2+}$	6,4	194
	*envolve estado excitado	
$C = VB \xrightarrow{e^-} V_O^0$	2,5	495

Fonte: Baseado em ⁴⁶.

Já Sawai, S. *et al.* relataram que quando a amostra de MgAl_2O_4 é excitada no UV (entre 200 e 300 nm), ela apresenta luminescência na região branco-azulada, mas que não é vista a olho nu à temperatura ambiente, e os espectros de excitação mostram bandas em 4,7 eV (260 nm) e 5,2 eV (233 nm), que são característicos de centros do tipo F^+ (V^{1+}_O) e F (V^0_O), respectivamente. Para ambas as excitações, a emissão ocorre em 2,7 eV (460 nm), ou seja, a mesma transição óptica de emissão, a partir do centro F^+ (V^{1+}_O)⁴⁷.

Embora ambos os grupos de autores ^{46,47} tragam valores um pouco divergentes em relação à energia das vacâncias, assim como do *band gap*, que deve ocorrer principalmente pela diferença de métodos utilizados, eles concordam em relação à transição óptica da matriz causada por defeitos de oxigênio, principalmente, e que ocorre uma emissão da região do azul, mesmo que com baixa intensidade.

1.7 Método Pechini Modificado

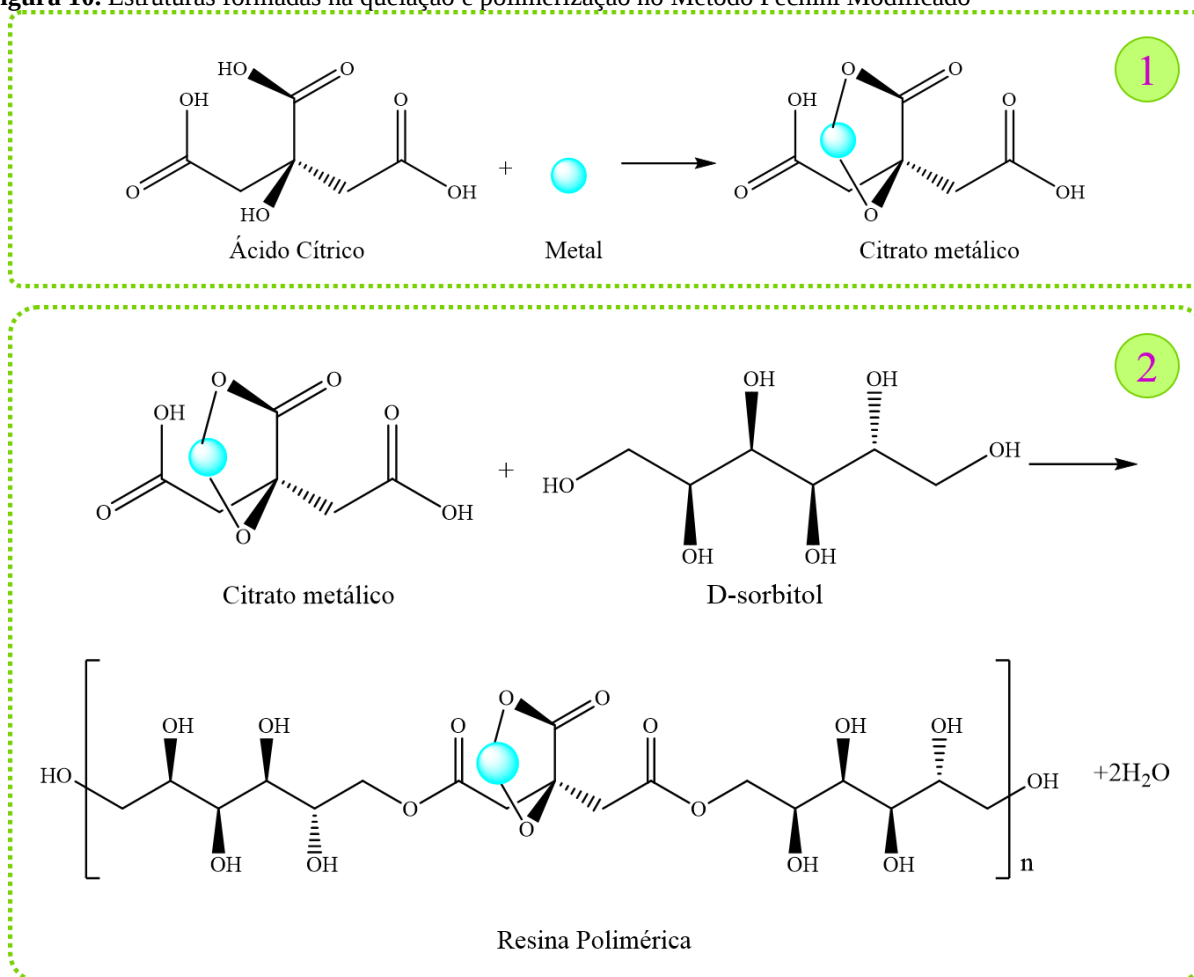
O método Pechini modificado foi escolhido para a síntese dos luminóforos por se tratar de uma metodologia já bastante aplicada em nosso grupo de pesquisa, e adaptada para uma série de matrizes similares, como o aluminato de bário dopado com Eu^{3+} ⁵⁰, e aluminato de lantânio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} ⁵¹.

O Método Pechini também pode ser chamado de método de complexo polimerizável, e é uma variação do método sol-gel, tendo sido patenteado por Maggio Pechini em 1967⁵². Essa metodologia envolve reagentes de baixo custo, e com necessidade de poucos equipamentos, como chapa de aquecimento e agitação magnética, uso de forno mufla que atinja temperaturas altas. Esse método produz partículas homogêneas, de fácil reprodução.

Para essa síntese, são utilizados íons metálicos, a partir de diferentes precursores. Para quelação desses íons é usado um ácido α -hidroxicarboxílico, como o ácido cítrico, muito utilizado

nessa síntese pela sua estabilidade, apresenta 3 grupos carboxílicos e uma hidroxila. Essa quelação é realizada pela coordenação dos grupos carboxila com íons metálicos formando complexos com anéis. Em seguida, um álcool poli-hidroxi, é usado para formação de polímero pela poliesterificação. É muito difundido o uso de etilenoglicol como álcool poli-hidroxi, mas trabalhos do grupo já mostraram como a emissão dos luminóforos finais foram otimizadas com a substituição deste reagente pelo sorbitol⁵³. Os grupos hidroxila do sorbitol junto aos grupos carboxila, do citrato metálico formado na quelação, realizam reação de poliesterificação, formando uma rede polimérica tridimensional. O sorbitol apresenta 6 grupos hidroxilas, logo, pode atuar como complexante também, incorporando os cátions metálicos em seu polímero, além de realizar reações de poliesterificação com o citrato metálico. No método Pechini modificado, parte-se de ácido cítrico (AC) como quelante dos nitratos metálicos, formando citrato metálico, e em seguida, o sorbitol é usado para polimerização. A **Figura 10** ilustra as estruturas formadas.

Figura 10. Estruturas formadas na quelação e polimerização no Método Pechini Modificado



Fonte: Autoria própria.

Essa é uma metodologia de alta simplicidade, alta pureza, baixo custo relativo e requer menores temperaturas em relação à metodologia convencional baseada em síntese no estado sólido.

Considerando o estado da arte dos luminóforos do tipo $AB_2O_4:Eu^{3+}$, como já mencionado, dos sistemas já reportados matrizes desta classe foram sintetizadas a partir do método Pechini com o uso de etilenoglicol⁵⁴, e até mesmo pelo método sol-gel³; neste último, especificamente a matriz $MgAl_2O_4$ foi dopada com o Eu^{3+} , com compensação de carga entre cátion formador de rede (Mg^{2+}) e ativador (Eu^{3+}), através do cátion K^+ .

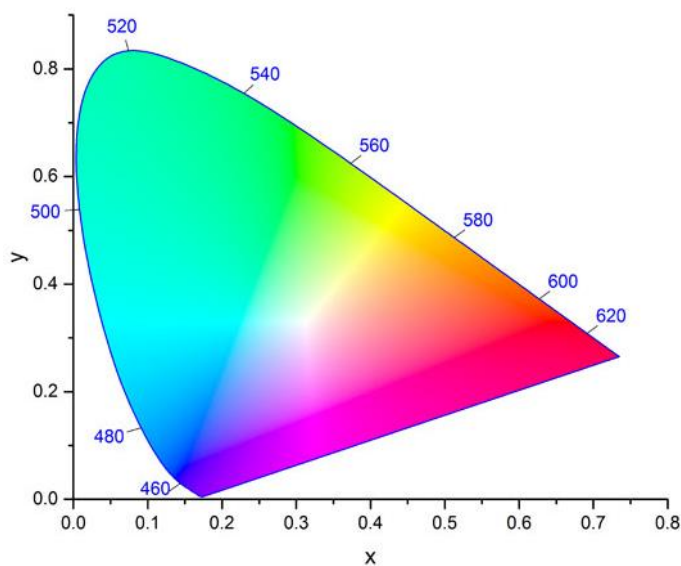
1.8 Coordenadas de Cores da CIE

As coordenadas de cores da CIE foram estabelecidas em 1931, quando foi adotado um diagrama de cromaticidade tridimensional (**Figura 11**) baseado nas coordenadas cartesianas (x , y , z), as quais estão representadas pelas equações (**Equação 7**) a seguir, abrangendo toda a faixa espectral do visível. As coordenadas x , y e z correspondem às cores primárias vermelha, verde e azul, respectivamente⁵⁵.

$$x = \frac{x}{x + y + z}, \quad y = \frac{y}{x + y + z}, \quad z = \frac{z}{x + y + z}$$

Equação 7

Figura 11. Diagrama de Cor CIE 1931



Fonte: Reproduzido de OriginLab. Acesso em 25 out. 2024.
(<https://www.originlab.com/fileexchange/details.aspx?fid=168>).

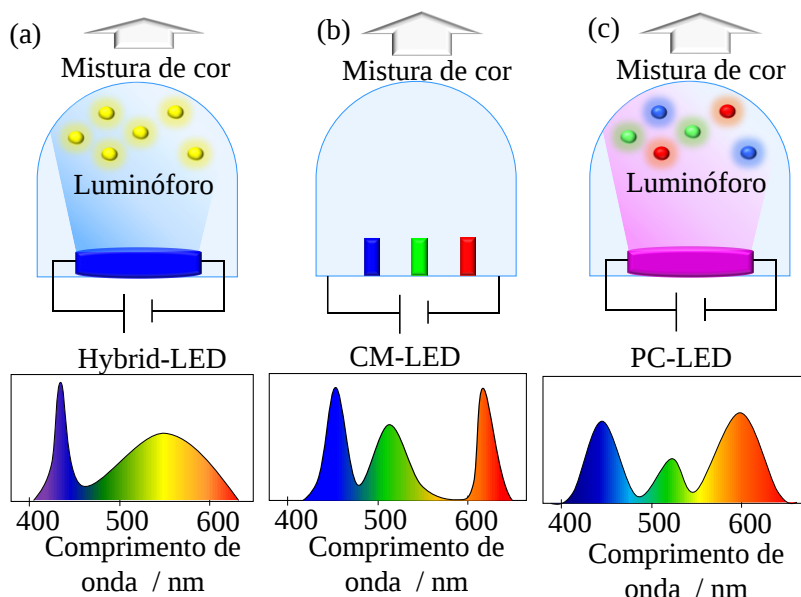
1.9 Diodos Emissores de Luz

No que se refere à iluminação, lâmpadas vêm sendo substituídas a cada nova versão, de acordo com a busca por melhorias em sustentabilidade, eficiência e economia; nesse caso, os diodos emissores de luz (LED, do inglês, *light emitting diodes*) vêm se destacando e sendo amplamente aplicados. Entretanto, ainda há muitas características a serem melhoradas e exploradas⁵⁶. O interesse nesses dispositivos está relacionado às suas vantagens em relação às lâmpadas fluorescentes e incandescentes, ou seja, o baixo consumo de energia elétrica, havendo redução de 50% quando considerado iluminação e conseqüentemente diminuindo a emissão de CO₂ advindo do acionamento de usinas termoelétricas utilizadas no complemento às hidroelétricas no Brasil⁵⁶. Os dispositivos do tipo LED exibem também longo tempo de vida útil, alto brilho e composição livre de mercúrio⁵⁷, sendo aplicáveis, portanto, em retroiluminação de monitores, exatamente por seu alto brilho e alta eficácia luminosa⁵⁸ (LE, do inglês, *luminous efficacy*).

Os LEDs de cor azul foram os primeiros fabricados, e na sequência as demais cores monocromáticas, até que em 1990 surgiu o primeiro LED emissor de luz branca (WLED, do inglês, *white light emitting diode*). A partir de então, WLEDs vêm substituindo outras fontes de luz branca pela sua fácil confecção e alta versatilidade, sendo utilizados para iluminação pública, residencial, faróis de automóveis, luzes em estradas e até mesmo telas de cristal líquido (LCDs, do inglês, *liquid-crystal displays*)^{56,59}.

Quanto aos métodos de confecção de WLEDs, o primeiro comercial foi preparado pela *Nichia Corporation* combinando um *chip* LED azul de InGaN e um luminóforo amarelo Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (YAG:Ce³⁺)⁶⁰. A partir de então, surgiram três tipos principais de arquiteturas para sua confecção, sendo elas *Hybrid*-LEDs, CM-LEDs (*color-mixed* LED ou multi-LED-chip) e PC-LEDs (*phosphor-converted* LED). Na **Figura 12** tem-se um esquema destes tipos de arquiteturas evidenciando as principais características de cada uma.

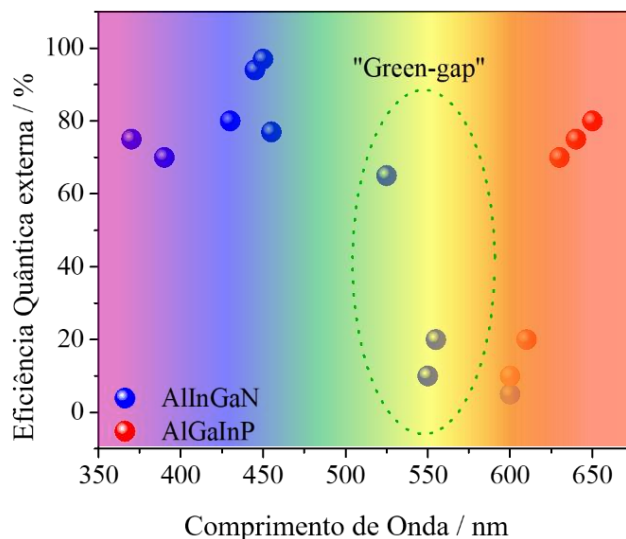
Figura 12. (a) Arquitetura do principal wLED comercial baseado em um chip de LED emissor de luz azul recoberto por um luminóforo amarelo (YAG:Ce³⁺), representando seu espectro de emissão genérico, abaixo. (b) Arquitetura de CM-LEDs (color-mixed LEDs). (c) Arquitetura de PC-LEDs (*phosphor-converted* LEDs) utilizando LEDs emissores na região espectral do UV próximo como fonte de excitação



Fonte: Reproduzido de ⁶¹.

O primeiro LED de luz branca se enquadra em *Hybrid-LED*. O resultado é uma luz branca fria, pela sua alta contribuição do azul⁶², por isso, era nomeado “*Blue-LED*” anteriormente⁶³. No método de CM-LEDs três semicondutores emissores das cores primárias vermelha, verde e azul (respectivamente, *red*, *green* e *blue*, ou RGB) são combinados para resultar em emissão branca^{56,62}, tendo sido inicialmente designados RGB – WLED⁶³. Neste método, porém, há falta de semicondutores na cor verde, o chamado *Green Gap*, que se mantenham estáveis sem passar a emitir no amarelo com o tempo⁶⁴, a **Figura 13** mostra os LEDs disponíveis e a região espectral do visível em que emitem, não havendo dispositivos na região espectral do verde. Não havendo emissão eficiente do LED na cor verde, a cor branca esperada é alterada, e o dispositivo deteriora-se rapidamente. Por fim, os PC-LEDs utilizam um *chip* LED que emite na região espectral do ultravioleta (UV) próximo (350 – 390 nm) excitando luminóforos, orgânicos ou inorgânicos, que podem emitir uma alta gama de cores, do azul ao vermelho. Para confecção de WLEDs, são combinados luminóforos que emitem na região das cores primárias, ou seja, verde, vermelho e azul. Como resultado, há uma banda larga de emissão de luz branca^{56,65}, sendo também nomeados de UV – WLEDs⁶³.

Figura 13 Eficiência quântica externa de LEDs semicondutores monocromáticos com emissão na região espectral do visível



Fonte: Baseado em ⁶⁶.

Dentre os diferentes tipos de LED, como a cor de emissão dos PC-LEDs não depende dos fótons de excitação, eles exibem alta estabilidade de CCT e alto CRI⁶⁵. Há, portanto, alta densidade de fótons de excitação nesse caso, vindo da emissão do UV próximo⁶⁵; uma desvantagem, entretanto, é a baixa eficácia luminosa, pois há um grande deslocamento do comprimento de onda do UV para as cores desejadas, como verde e vermelho. Quanto ao Hybrid-LED, sua vantagem está na alta eficiência luminosa, porém a ausência de componente na região do vermelho leva a valor baixo do CRI⁶⁴. Assim, considerando os parâmetros LE, CRI e CCT, nenhum dos dispositivos atendem à todas as condições ótimas, sendo que na **Tabela 7** tem-se um sumário das principais características, suas vantagens e limitações.

Tabela 7. Comparação das três diferentes metodologias normalmente empregadas para geração de luz branca em LEDs. CM = *color mixed* LED; PC = *Phosphor-converted*; CCT = Temperatura de cor correlata; CRI = índice de renderização de cor

	CM-LED	PC-LED	Hybrid-LED
Eficácia luminosa / lm/W	< 120	< 120	150
CCT / K	4000	4000	6000
CRI	> 90	> 90	75
Vantagens	CCT e CRI ideal para iluminação interior	CCT e CRI ideal para iluminação interior	Alta eficácia luminosa
Limitações	Green-gap.	Baixa eficácia luminosa e luminóforos com baixo rendimento quântico.	Valores de CRI e CCT insatisfatórios para iluminação interior.

Fonte: Autoria própria, baseado em ⁶⁷.

Atualmente, como já mencionado no início desta introdução, o LED branco mais comercializado trata-se de um *Hybrid*-LED que emite entre 450-470 nm e excita o YAG:Ce³⁺, um emissor amarelo. A luz branca tem tonalidade azulada, com algumas desvantagens como índice de renderização de cor relativamente baixo e baixa estabilidade da temperatura de cor⁶⁸.

De forma alternativa aos *Hybrid*-LEDs, a investigação de PC-LEDs tem sido interesse da comunidade científica⁶⁹, buscando otimização dos parâmetros CCT e CRI. Ao comparar os *chips* emissores azul ou ultravioleta, o UV apresenta menor queda de corrente, menor variação de cor e maior densidade de fótons emitidos⁷⁰. Quanto à melhora de CCT e CRI, ela é impactada por dois fatores principais, sendo o primeiro a inserção de componente no vermelho, alcançando menores valores de CCT, e o outro ponto é a independência do *chip* emissor na composição da cor branca. Enquanto em *Hybrid*-LEDs de *chip* azul com luminóforo amarelo, a cor emitida pelo *chip* contribui para a formação da luz branca, no caso do PC-LED, a emissão na região de UV pelo *chip* não é enxergada pelo olho humano⁷⁰. Assim, o LED UV pode excitar os luminóforos das cores desejadas para composição da luz branca⁷¹. Atualmente, os luminóforos verde e vermelho mais usados comercialmente são (Ba,Sr)SiO₄:Eu²⁺, Lu₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ (LuAG:Ce³⁺) (verdes) e (Sr,Ba)₂Si₅N₈:Eu²⁺ (vermelho)⁷².

Tabela 8. Lista de luminóforos aplicados em PC-WLEDs e sua faixa de excitação, máximo de emissão, rendimento quântico de emissão e extinção térmica de luminescência a 150 °C em comparação com 25 °C

Luminóforo	Excitação / nm	Emissão / nm	Cor emitida	Eficiência Quântica	Supressão térmica / %
BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	300-400	450	Azul	0,9	5
Ba ₂ SiO ₄ :Eu ²⁺	300-400	508	Verde	0,6	23
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	460	540	Verde	0,8	3
(Y _{2,93} Ce _{0,07})Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	460	570	Verde	> 0,9	6
(Ba,Sr)SiO ₄ :Eu ²⁺	300-400	570	Verde	0,6	51
Ba ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺	400-500	570	Verde	0,8	10
Rb ₂ GeF ₆ :Mn ⁴⁺	460	630	Vermelho	0,6	5
K ₂ TiF ₆ :Mn ⁴⁺	460	630	Vermelho	> 0,9	0
(Ba,Sr) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺	400-500	632	Vermelho	0,8	12

Fonte: Reproduzido de ⁷³.

Já especificamente no caso de luminóforos aplicados em PC-LEDs, os mais utilizados estão listados na **Tabela 8**, ativados com Eu²⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺ ou Ce³⁺ justamente por apresentarem transições *f-d*, permitidas por Laporte e de maior intensidade, com rendimento quântico de até 90%⁷³. Embora tenham um alto rendimento quântico, há supressão da luminescência em temperaturas superiores a 150 °C, e exibem bandas de emissão alargadas, principalmente no caso dos emissores no vermelho com bandas que se estendem até o infravermelho (IV)⁷³. Além disso,

são de alto custo e síntese complicada. A baixa estabilidade térmica reduz a vida útil do LED de forma considerável. Nesse sentido, os materiais propostos neste estudo, ou seja, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}\text{M}^+$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$), se destacam pela estabilidade térmica e por sua composição livre de metais de alta toxicidade.

A inserção de componente vermelho em LEDs é pouco utilizada comercialmente pois os disponíveis apresentam baixa estabilidade térmica de luminescência⁷⁴, e/ou pelo aumento do custo final devido ao alto preço do luminóforo. Porém, a componente vermelha induz a produção de melatonina, muito útil para compor luz branca quente, com menor valor de CCT, sendo utilizada na hora de dormir⁷⁵. Logo, há interesse na investigação e fabricação de luminóforos vermelhos eficientes, monocromáticos, que sejam excitáveis no UV (manifestem mecanismo de *down-conversion*), e possam facilmente recobrir LEDs com espessura ajustável. Com isso, a investigação do luminóforo $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}\text{M}^+$ se mostra vantajosa pela emissão relativamente eficiente na região do vermelho quando excitado no UV (298 nm).

Já com relação ao componente verde em LEDs (520 nm), essa cor, por sua vez, atua na supressão de melatonina, sendo útil em LEDs de cor fria ideais para iluminação diurna, na correção do relógio biológico humano⁷⁶. Neste sentido, para auxiliar no entendimento destes aspectos, a **Tabela 9** traz um sumário de como a emissão nas regiões espectrais do verde, do vermelho, do azul e do UV influenciam os seres humanos, tanto no controle do ciclo circadiano, como em suas aplicações na área da saúde.

Tabela 9. LEDs de emissão na região do vermelho, verde, azul ou ultravioleta, suas aplicações na área da saúde e influência no ritmo circadiano humano.

Região Espectral de Emissão	Controle do Ritmo Circadiano Humano	Aplicações em Áreas da Saúde
Vermelho (630 nm)	Induz a produção de melatonina ²¹ .	Tratamento de rinite, cicatrização de feridas e anti-inflamatório ²³ .
Verde (550 nm)	O segundo mais eficaz na supressão de melatonina, útil para redefinir o relógio biológico ²⁴ .	Corrige hiperpigmentação e elimina manchas na pele ²⁴ .
Azul (480 nm)	O mais eficaz na supressão da melatonina, ativa a melanopsina, responsável pelo estado de alerta, atenção e processos emocionais ²⁵ .	Transtorno Afetivo Sazonal (TAS), depressão não sazonal e terapias para transtorno bipolar ²⁵ .
UV (250 nm)	Não é bem compreendido, pois apenas 2% da radiação UV sobrevive após passar pelo olho ²⁶ .	Desinfecção, tratamento de água ²³ .

Fonte: Autoria própria, baseado em ^{75,77,78,79,80}.

Mesmo na produção de WLEDs quentes a componente verde é necessária para se alcançar o branco desejado, sendo ainda aplicável em fototerapia, na correção de manchas de pele⁸¹. No

entanto, como já mencionado, a produção de iluminação de estado sólido (SSL, do inglês, *solid-state lighting*) na cor verde é um desafio a ser vencido (*Green Gap*)⁸². Os *chips* de LED usados comercialmente compostos principalmente de InGaN ou AlInGaP têm a concentração do elemento índio variada de forma que sua cor seja sintonizada desde o azul até o vermelho⁸³. Porém, ao chegar em 480 nm, a LE reduz drasticamente, e apenas em 600 nm volta a aumentar, ou seja, a região do verde exibe baixa LE^{84,85}. Uma alternativa seria o uso de luminóforos que emitam na região do verde como componentes de PC-LEDs para obtenção de luz branca, pois já há luminóforos verdes no mercado; entretanto, estes exibem baixa estabilidade térmica e alta temperatura de calcinação⁸⁶. Com isso, justifica-se a investigação e caracterização de LEDs baseados na matriz $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}\text{M}^+$ emissora no verde para composição de PC-LEDs, na busca de maior eficiência e fotoestabilidade.

Além das emissões nas cores de interesse, alcançadas principalmente pela dopagem com o íon lantanídeo, outros fatores devem ser considerados para a confecção de um LED com alto desempenho, tais como (i) a escolha da matriz, de forma que possa transferir energia aos íons lantanídeos; (ii) a imobilização do luminóforo e (iii) o comprimento de onda de excitação usado. Assim, a matriz selecionada MgAl_2O_4 se adequa aos requisitos, já que não é considerada tóxica, apresenta resistência térmica e mecânica, assim como resistência à ataques químicos³; seu pó exibe transparência na região espectral do visível e do infravermelho⁸⁷, e tem propriedades elétricas apropriadas para aplicação óptica^{3,88}. Como já destacado, os luminóforos vermelho e verde disponíveis no mercado apresentam baixa estabilidade térmica e/ou baixa LE, o que justifica a busca por sistemas alternativos para compor PC-LEDs, em combinação com o luminóforo emissor no azul já conhecido e altamente comercializado $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM)⁶².

Por fim, relativamente à excitação dos luminóforos, os PC-LEDs utilizam *chips* semicondutores UV baseados em InN, GaN ou AlN, com os respectivos valores de *bandgap* de 2,4 eV (520 nm), 3,4 eV (362 nm) ou 6,2 eV (200 nm)⁸⁹, e podem ser usados para excitar luminóforos que realizam processos de *down-shifting*.

1.10 Fabricação de Filmes e Protótipos de LEDs

Dispositivos emissores de luz devem exibir resistência térmica e química, e luminescência com emissão estável em relação ao tempo de uso, para que seja viável a produção em escala

comercial. Para isso, primeiramente devem ser feitos testes do protótipo de tal dispositivo. O baixo custo dos LEDs é uma das principais condições que o mercado apresenta, sendo o luminóforo que o compõe parte significativa do custo, tanto matriz quanto íon ativador⁹⁰.

No que se refere aos PC-LEDs atuais, na sua arquitetura são utilizados materiais, tais como resinas ou silicone, para adesão do luminóforo à superfície do *chip* emissor de radiação UV. Para contribuir para um melhor desempenho do dispositivo, o uso de uma matriz polimérica para dispersar o luminóforo e formar um filme que será então aderido à superfície do LED no UV é recomendado. Logo, não apenas o luminóforo deve apresentar resistência térmica, mas também o material polimerizante⁹⁰.

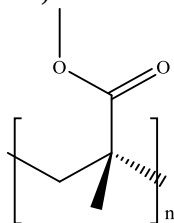
1.10.1 Polímero PMMA

Quanto à imobilização do luminóforo, o polímero PMMA (polimetilmetacrilato) configura um suporte adequado, formando um filme com o emissor que permite comparar a intensidade e comprimento de onda de radiação UV utilizada, evita espalhamento de luz entre as partículas do luminóforo e a má dissipação do calor pelo mesmo, desvantagens encontradas no método de polimerização com silicone^{91,92}.

O PMMA (polimetilmetacrilato) é um polímero termoplástico, amorfo e linear. Destaca-se para essa aplicação, por apresentar estabilidade térmica a 200 °C, além disso, essa matriz polimérica apresenta alta flexibilidade, apresenta de baixo custo, e é considerado mais ecológico, quando comparado à demais polímeros, pela sua maior durabilidade e pela possibilidade de ser reciclado mecânica ou quimicamente.

Este polímero apresenta transparência na região do visível (propriedade também importante à matriz)⁹³, e alta absorção na região do UV (com absorção máxima em aproximadamente 250 nm)⁹⁴. Sua estrutura está representada na **Figura 14**.

Figura 14. Estrutura do polimetilmetacrilato (PMMA).



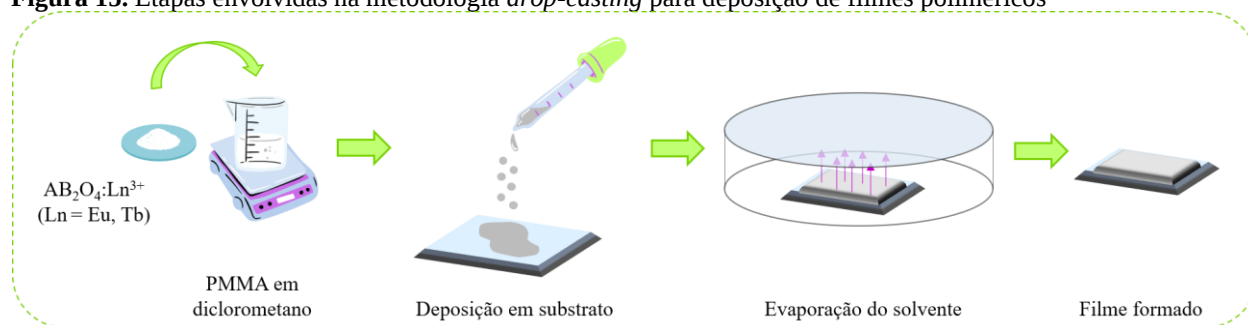
Fonte: Autoria própria.

1.10.2 Método *drop-casting*

Para fabricação de tais filmes o método *drop-casting*⁹³ é frequentemente utilizado, no qual uma suspensão é depositada sobre substrato imóvel, deixando em repouso até completa evaporação do solvente. O Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores (LLuMeS) têm experiência com tal método⁹⁵ e vem sendo aplicado para produção de filmes luminescentes contendo complexos, híbridos ou matrizes dopadas^{95,96}. Sua desvantagem está no baixo controle de espessura, conseqüentemente, podendo haver formação de aglomerados, resultando em superfície heterogênea⁹⁷. Quanto às vantagens, é uma técnica rápida e de baixo custo, tem se mostrado eficaz, pela obtenção de filmes transparentes, com alta estabilidade térmica e mecânica.

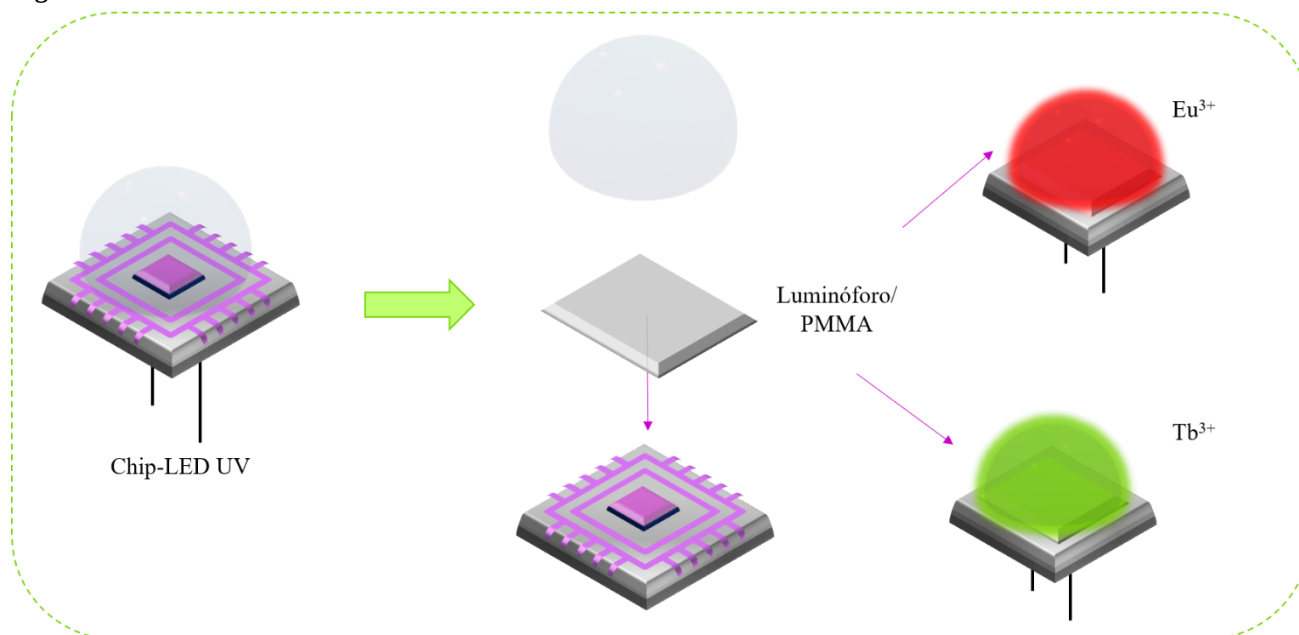
A técnica, portanto, consiste basicamente no preparo de uma suspensão do luminóforo em uma solução do polímero escolhido em um solvente adequado, no caso PMMA e diclorometano, respectivamente, sob aquecimento brando⁹⁸. Após redução do volume até quantidade desejável, a suspensão é transferida para uma lamínula como substrato. O diclorometano, o solvente usado como veículo, é evaporado posteriormente⁹⁹. Na **Figura 15** tem-se um esquema ilustrativo do método.

Figura 15. Etapas envolvidas na metodologia *drop-casting* para deposição de filmes poliméricos



Fonte: Autoria própria.

O filme produzido é então utilizado na construção do protótipo de PC-LED, conforme o esquema da **Figura 16**.

Figura 16. Recobrimento de LEDs

Fonte: Autoria própria.

1.11 Termometria

A temperatura está relacionada ao grau de agitação das moléculas, uma medida cinética; embora o grau de agitação não possa ser determinado, é possível relacionar propriedades físico-químicas com a temperatura. Diversos métodos são utilizados para determinação da temperatura, como a expansão de um material com a variação da temperatura, como é visto em termômetros de mercúrio; ou ainda em casos de termopares que utilizam a variação da resistividade de um condutor elétrico para tal determinação. Um outro método para determinar a temperatura, é a termometria fotoluminescente, apresentando vantagens como alta sensibilidade térmica ($> 1\% \cdot \text{K}^{-1}$), curto tempo de aquisição ($< 1\text{ms}$); além disso, pode ser operada remotamente, havendo casos em que é semi invasiva (há contato entre a amostra e a sonda, mas a temperatura é determinada remotamente) ou não invasiva (na qual não há contato)¹⁰⁰.

Os luminóforos apresentam alguns parâmetros relacionados às propriedades que são alteradas com a variação da temperatura, e isso permite que esses materiais sejam usados para termometria. Alguns exemplos de alteração de parâmetros com a variação de temperatura são a intensidade de emissão de algumas transições, tempo de vida do estado excitado, deslocamento de energia de algumas transições, formato das bandas (tornando mais estreitas ou sendo alargadas). Essa técnica é considerada não invasiva. Além disso, uma das áreas de busca da área é a biologia

e medicina, necessitando de materiais não tóxicos para serem empregados. Algumas das aplicações podem ser criogênicas (< 100 K), fisiológicas (298-323 K)¹⁰¹.

Para um termômetro ser considerado adequado para aplicação, deve-se considerar algumas figuras de mérito que expressem seu desempenho de detecção, por exemplo, a faixa de operação, sensibilidade térmica, e incerteza de temperatura. Mas há outras propriedades a serem consideradas, relacionadas ao material utilizado, como o estado físico desse, fácil síntese e obtenção, alta estabilidade térmica e mecânica¹⁰¹, essas características físicas são encontradas no MgAl_2O_4 .

Dentro da termometria luminescente, o desempenho do termômetro pode ser avaliado pelas figuras de mérito sensibilidade térmica relativa (S_R), incerteza de temperatura (δT), reprodutibilidade (R) e repetibilidade, e resolução espaço-temporal¹⁰¹. Neste caso, para avaliar o parâmetro termométrico (Δ), que é a grandeza que apresenta sinal dependente da temperatura, no presente trabalho, será usada a razão entre a intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , I_2 , e a intensidade de emissão da matriz, I_1 , na região do azul, conforme a **Equação 8**¹⁰².

$$\Delta = \frac{I_2}{I_1}$$

Equação 8

A sensibilidade térmica relativa, S_R , é expressa na **Equação 9**, na qual Δ é a variação do parâmetro termométrico em relação à variação da temperatura (∂T), e sendo esse parâmetro relativo, permite comparar materiais diferentes com o mesmo princípio físico, ou até mesmo termômetros com princípios físicos diferentes (ópticos, elétrico, mecânico, etc.)^{101,102}. S_R é dado em variação percentual por unidade de variação de temperatura ($\% \text{ K}^{-1}$).

$$S_R = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \times 100\%$$

Equação 9

Já a incerteza de temperatura (δT), por sua vez, que descreve a menor mudança de temperatura daquele termômetro, é expressa pela **Equação 10**, onde usa-se os espectros normalizados, sendo δI é a flutuação de ruído em uma faixa sem emissão. Quanto menor o valor de δT , maior a precisão do termômetro¹⁰². Como os espectros têm intervalos curtos sem emissão

para integrar, os valores são influenciados pela intensidade das transições, muito próximas antes e/ou após esse intervalo, podendo causar interferência no resultado.

$$\delta T = \left| \frac{1}{S_R} \cdot \sqrt{2} \cdot \frac{\delta I}{I} \right|$$

Equação 10

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os luminóforos $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 2at%, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}\text{Li}^+$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) 2at%, foram sintetizados sem fases espúrias, conforme evidenciado pelos dados de DRX, o que foi corroborado com resultados de Espectroscopia Raman e FTIR pela observação dos modos vibracionais da matriz MgAl_2O_4 . A partir de dados de reflectância difusa, o *band gap* óptico foi estimado por volta de 4 eV, com a presença de defeitos de oxigênio. Com relação à espectroscopia de luminescência, os espectros de emissão característicos de Eu^{3+} sugeriram que este íon está inserido em pelo menos dois sítios sem centro de inversão. Sob excitação na região de TC, em 250 e 298 nm, há emissão de Eu^{3+} de ambos os sítios, enquanto excitações diretas na região $\text{Eu}^{3+} f-f$, em 342 e 360 nm, ocorre emissão preferencial no sítio de menor energia. Ao excitar na transição $f-f$ do Eu^{3+} em 393 nm, há novamente emissão de ambos os locais, com menor probabilidade quando comparada à excitação na região de TC. Baseado então, nas análises e na interpretação do conjunto de resultados obtidos neste trabalho de mestrado é possível propor que o sítio A seja referente a interstício, enquanto o sítio B deve ser referente à substituição do Mg^{2+} pelo Eu^{3+} , ou que o Eu^{3+} está localizado em interstício.

Já as amostras ativadas com Tb^{3+} exibem um rico espectro de excitação, entre 250 e 500 nm, com bandas relacionadas às transições do tipo $f-d$ e $f-f$ do Tb^{3+} , e espectro de emissão na região do verde, característico do lantanídeo, com emissões a partir do estado excitado $^5\text{D}_4$. Os resultados de rendimento quântico absoluto mostraram que todas as amostras em pó (Eu2%, EuLi2%, Tb2% e TbLi2%) tiveram valores maiores quando excitadas em 250 nm. Ao comparar Eu2% com EuLi2% e Tb2% com TbLi2%, não houve variação do resultado de rendimento quântico absoluto, indicando que a inserção do co-dopante Li^+ não influencia de forma significativa este parâmetro.

Quanto aos filmes, modos vibracionais característicos do PMMA foram detectados em espectroscopia Raman e FTIR, para a amostra selecionada $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 2at%/PMMA 60% m/m. Os espectros de excitação dos filmes sintetizados com $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 2at% apresentaram bandas mais alargadas de alta intensidade relativa na região entre 250 e 300 nm, com contribuição do polímero PMMA usado, além de bandas estreitas relativas às transições $f-f$ do Eu^{3+} . Ao comparar diferentes concentrações de luminóforo na produção dos filmes, entre 50 e 70 %, foi definida 60% como ideal, utilizando o rendimento quântico absoluto como critério de escolha. Comparando os filmes feitos com Eu2%, EuLi2%, Tb2% e TbLi2%, a excitação em 250 nm apresentou o maior

rendimento quântico para todas essas amostras, e a co-dopagem com Li^+ não apresentou diferença de valor de rendimento quântico absoluto, assim como nas amostras em pó. A amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 2at% analisada por espectroscopia de luminescência variando a temperatura de 18 a 225 K indicou uma maior sensibilidade relativa a 130 K, com valor de $0,25\%\text{K}^{-1}$ e incerteza de temperatura de $0,8\text{ K}^{-1}$. O protótipo de LED confeccionado utilizando o filme $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 2at%/PMMA 60% m/m apresentou estabilidade radiante próxima de 100%, quando analisado até 24 h, porém, a intensidade de emissão da amostra foi baixa, em comparação com a emissão do LED. Em detrimento dos sistemas estudados não exibirem as características mais adequadas para aplicação em LEDs, ou mesmo para a termometria, eles foram instigantes no que diz respeito ao aprofundamento da interpretação acerca da ocupação de sítios. Agora, com o maior entendimento sobre o comportamento da matriz e os dopantes, abre-se caminho para encontrar condições ditas ótimas para viabilizar suas efetivas aplicações.

REFERÊNCIAS

- ¹ DE SOUSA FILHO, P. *et al.* From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, 2015. DOI: 10.5935/0103-5053.20150328
- ² CHAWARE, P. J. *et al.* Structural and photoluminescence study of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by combustion method. *International Journal of Chemistry, Mathematics And Physics (IJCMP)*, v. 5, Issue-6, p. 1-6. 2021.
- ³ KUMARI, P. *et al.* Optical Analysis of Interaction between Sm and Eu ions in MgAl_2O_4 Spinel Nanophosphor. *Optik*, v. 203, 2019. doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163977
- ⁴ GOLYEVA, E. V.; *et al.* Effect of synthesis conditions on structural, morphological and luminescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanopowders. *Journal of Luminescence*, v. 194, p. 387 – 388. 2018.
- ⁵ DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. *Journal of Chemical Education*, v. 57, p. 541. 1980.
- ⁶ SOLÉ, J. G. *et al.* An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. 2005.
- ⁷ Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 295, 2015. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015
- ⁸ GUPTA, S. *et al.* Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 420, 2020. doi: 10.1016/j.ccr.2020.213405
- ⁹ PEACOCK, R. *et al.* The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. *Struct. Bonding (Berlin)*, v. 22, p. 83-122, 2007. doi: 10.1007/BFb0116556 ISBN: 978-3-540-07268-3.
- ¹⁰ BLASSE, G. *et al.* Luminescent Materials. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 9783642790171
- ¹¹ WAYGEN T. *et al.* Europium(III) coordination chemistry: structure, spectra and hypersensitivity, *Coordination Chemistry Reviews*, v. 517, 215927, 2024. ISSN 0010-8545, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215927>.
- ¹² TANNER, P. ChemInform Abstract: Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium. *Chemical Society Reviews*, v. 42, 2013. doi: 10.1039/c3cs60033e
- ¹³ SERNA-GALLÉN, P. *et al.* Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of Eu^{3+} in solid-state hosts. *Ceramics International*, v. 9, p. 41078-41089 Issue 24, Part B, 2023. ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.141>.
- ¹⁴ HEHLEN, M. P. *et al.* 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application. *Journal of Luminescence*, v. 136, p. 221-239, 2013. ISSN 0022-2313 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035>.
- ¹⁵ PEI, S. *et al.* Metal Ions Doping for Boosting Luminescence of Lanthanide-Doped Nanocrystals. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.610481>
- ¹⁶ HAO, Z. *et al.* Blue-Green-Emitting Phosphor $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$: Tunable Luminescence Manipulated by Cross-Relaxation. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 156, n. 3, p. H193-H196, 2009.
- ¹⁷ ROBBINS, D. J. *et al.* The mechanism of $^5\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{D}_4$ cross-relaxation in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$. *Solid State Communications*, v. 20, p. 673-676, 1976. ISSN 0038-1098, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90743-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90743-2).
- ¹⁸ RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chemical Reviews*, v. 82, p. 541-552, 1982.
- ¹⁹ SAO, S. K. *et al.* Mechanoluminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. *Science and Technology*, p. 119-120. 2012.
- ²⁰ ZHAI, B. *et al.* Extending the afterglow of Tb^{3+} doped CaAl_2O_4 to 8 h via the control of doping concentration. *Journal of Luminescence*, v. 244, p. 118725. 2022. doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118725
- ²¹ LI, G. *et al.* Preparation and luminescent properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{R}^+$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors. *Journal of Rare Earths*, v. 28, Issue 1, p. 22-25, (2010) ISSN 1002-0721 [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60042-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60042-9).
- ²² LU, Y. *et al.* Site occupation and fluorescence properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 137, 106233, 2022. ISSN 1369-8001 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106233>
- ²³ CHOUDHARY, A.K. *et al.* Enhanced upconversion emission and temperature sensor sensitivity in presence of Bi^{3+} ions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped MgAl_2O_4 phosphor. *Ceramics International*, v. 44, p. 9633-9642, Issue 8, 2018. ISSN 0272-8842 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.190>

- ²⁴ KOLESNIKOV, I. E. *et al.* Mixed-valent $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphor for ratiometric optical thermometry. *Physica B: Condensed Matter*, v. 624, 413456, 2022. ISSN 0921-4526 <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413456>
- ²⁵ KUMAR, K. G. *et al.* Photoluminescence and electrochemical performance evaluation of Eu^{3+} doped MgAl_2O_4 phosphors for LED and energy storage applications. *Ceramics International*, v. 48, p. 36038-36045, Issue 24, 2022. ISSN 0272-8842 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.015>
- ²⁶ RIMPONGPISARN, T. *et al.* Novel luminescent $\text{PLA}/\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ composite filaments for 3D printing application, *Materials Letters*, v. 237, p. 270-273, 2019. ISSN 0167-577X <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.066>
- ²⁷ PANIGRAHI, K. *et al.* White light emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor for multifunctional applications. *Dalton Transactions*, v. 47, p. 12228–12242, 2018. <https://doi.org/10.1039/c8dt02227e>
- ²⁸ YU, Z. *et al.* Er-Doped MgAl_2O_4 Nanofilms Enabling Highly Efficient Near-Infrared Electroluminescence from the Silicon-Based MOS Devices Fabricated by Atomic Layer Deposition. *Adv. Optical Mater*, v. 12, 2302417, 2024. <https://doi.org/10.1002/adom.202302417>
- ²⁹ NANTHARAK, W. *et al.* Effect of local structure of Sm^{3+} in $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$ phosphors prepared by thermal decomposition of triethanolamine complexes on their luminescence property. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 701, p. 1019-1026, 2017. ISSN 0925-8388 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.090>
- ³⁰ MOTLOUNG, S. V. *et al.* Colour tuning and energy transfer pathways in MgAl_2O_4 triply doped with 0.1% Ce^{3+} , 0.1% Eu^{2+} , x% Tb^{3+} ($0 \leq x \leq 2\%$) nanocrystals synthesized using sol-gel process. *Chemical Physics*, v. 487, p. 75-86, 2017. ISSN 0301-0104 <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.02.009>
- ³¹ TAKEBUCHI, Y. *et al.* Dosimetric properties of Tb-doped MgAl_2O_4 single crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 59, 052007, 2020. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab887c>
- ³² WIGLUSZ, R. J. Structural and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped MgAl_2O_4 nanocrystalline spinel. *Dalton Transactions*, v. 43, p. 7752-7759, 2014. <https://doi.org/10.1039/C3DT53644K>
- ³³ DEREN, P.J. *et al.* Spectroscopic properties of Nd^{3+} in MgAl_2O_4 spinel nanocrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 525, p. 39-43, 2012. ISSN 0925-8388 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.065>
- ³⁴ BOULESTEIX, R. *et al.* Structural and spectroscopic properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ transparent ceramics fabricated by using two-step Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 722, p. 358-364, 2017. ISSN 0925-8388 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.101>
- ³⁵ GEORGY, A. N. *et al.* Structure and optical properties of V^{3+} and Eu^{3+} ions co-doped nanocrystalline MgAl_2O_4 nanopowders for photoluminescent applications. *Journal of Molecular Structure*, v. 1304, 137520, 2024. ISSN 0022-2860 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137520>
- ³⁶ SAHA, S. *et al.* Charge compensation assisted enhanced photoluminescence derived from Li-codoped $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for solid state lighting applications. *Dalton Transactions*, v. 42, p. 12965–12974, 2013. DOI: 10.1039/c3dt51411k
- ³⁷ WIGLUSZ, R. J. *et al.* Comparative studies on structural and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^{+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ nanopowders and nanoceramics. *Optical Materials*, v. 35, p. 130-135, Issue 2, 2012. ISSN 0925-3467 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.07.017>
- ³⁸ KRÖGER, F. A.; Vink, H. J. *Solid State Physics*, vol. 3. Academic Press: New York, 1956.
- ³⁹ Yang, Z. *et al.* The effect and mechanism of different charge compensation on the luminescent properties of Eu-doped BaSiO_3 phosphor calcined in air with self-reduction. *Optical Materials*, v. 114, 110981, 2021. doi:10.1016/j.optmat.2021.110981
- ⁴⁰ YANG, L. *et al.* Tunable color emitting of $\text{Ba}_{1-x-y}\text{SiO}_3:\text{Eu}_y\text{Bi}^{3+}$ phosphors with the self-reduction of Eu^{3+} ions calcined in air. *Journal of Luminescence*, v. 203, p. 500-506, 2018. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.06
- ⁴¹ PENG, M. *et al.* Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *Journal of Luminescence*, v. 127, n. 2, p. 735-740, 2007. doi: 10.1016/j.jlumin.2007.04.012
- ⁴² XU, D. *et al.* Improved photoluminescence by charge compensation in Dy^{3+} doped $\text{Sr}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ phosphor. *Optical Materials*, v. 89, p. 197-202, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.01.041
- ⁴³ YU, X. *et al.* Synthesis and luminescent properties of $\text{SrZnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{M}^{+}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphor. *Materials Research Bulletin*, v. 41, n. 8, p. 1578-1583, 2006. doi: 10.1016/j.materresbull.2006.02.001

- ⁴⁴ OLIVEIRA, N. A. *et al.* BaAl₂O₄:Eu³⁺ monofásico via métodos Sol-Gel e Pechini modificado: Avaliação das propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas visando aplicação em dispositivos ópticos. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, IBILCE, Presidente Prudente, 2018.
- ⁴⁵ WELLER, M. Química Inorgânica, 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2017.
- ⁴⁶ Jiang, S. *et al.* First-principles study on the effects of point vacancies on the spectral properties of MgAl₂O₄, *Solid State Communications*, v. 151, p. 29-32, Issue 1, 2011. ISSN 0038-1098 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.030>
- ⁴⁷ SAWAI, S. *et al.* Visible photoluminescence from MgAl₂O₄ spinel with cation disorder and oxygen vacancy. *J. Appl. Phys.*, v. 112, 103523, 2012 Issue 10 <https://doi.org/10.1063/1.4767228>
- ⁴⁸ HOUSECROFT, C. E., Shape, A. G. Química inorgânica, 4. ed. – Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- ⁴⁹ BORTZ, M. L. *et al.* Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO, MgAl₂O₄ and Al₂O₃. *Physica Scripta*, v. 41(4), p. 537–541, 1990. doi:10.1088/0031-8949/41/4/036
- ⁵⁰ OLIVEIRA, N. *et al.* Red-emitting BaAl₂O₄:Eu³⁺ synthesized via Pechini and sol–gel routes: a comparison of luminescence and structure. *Journal of Materials Science*, v. 57, 2022. doi: 10.1007/s10853-021-06633-3
- ⁵¹ GARCIA, A. B. S. *et al.* Effects of the Pechini's modified synthetic route on structural and photophysical properties of Eu³⁺ or Tb³⁺-doped LaAlO₃. *Materials Research Bulletin*, v. 143, 2021. doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111462
- ⁵² OTTO, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. John Wiley & Sons, 2016.
- ⁵³ BISPO-Jr, A. G. *et al.* Red phosphor based on Eu³⁺-doped Y₂(MoO₄)₃ incorporated with Au NPs synthesized via Pechini's method. *Optical Materials*, v. 84, p. 137-145. 2018. doi: 10.1016/j.optmat.2018.06.023
- ⁵⁴ WIGLUSZ, R. J. *et al.* Preparation and spectroscopy characterization of Eu:MgAl₂O₄ nanopowder prepared by modified Pechini method. *J Nanosci Nanotechnol*, v. 9, n. 10, p. 5803-5810, 2009. doi: 10.1166/jnn.2009.1259.
- ⁵⁵ RACK, P. D. *et al.* The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 21, n. 4, p. 171-219, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)00010-7) ISSN: 0927-796X.
- ⁵⁶ CHO, J. *et al.* White light-emitting diodes: History, progress, and future. *Laser and Photonics Reviews*, v. 11, Issue 2. 2017. <https://doi.org/10.1002/lpor.201600147>
- ⁵⁷ OH, J. H. *et al.* Excellent color rendering indexes of multi-package white LEDs. *Optic Express*, v. 20, p. 20276-20285. 2012. <https://doi.org/10.1364/OE.20.020276H>
- ⁵⁸ PULLI, T. *et al.* Advantages of white LED lamps and new detector technology in photometry. *Light: Science and Applications*, v. 4. 2015. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.105>
- ⁵⁹ NAKAMURA, S. *et al.* P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 32, p. L8, 1993
- ⁶⁰ NAKAMURA, S. *et al.* The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers. *Springer:Berlin*, v. 216, 1997.
- ⁶¹ BISPO-Jr, A. G. *et al.* Capítulo VIII Luminóforos baseados em Ln aplicados em diodos emissores de luz. Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. 1a ed. Campinas SP: Átomo, p. 239-269. 2022.
- ⁶² BISPO-Jr, A. G. *et al.* Recent prospects on phosphor-converted LEDs for lighting, displays, phototherapy, and indoor farming. *Journal of Luminescence*, v. 237, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118167>
- ⁶³ ROUSHAN, M. *et al.* Solution-Processable White-Light-Emitting Hybrid Semiconductor Bulk Materials with High Photoluminescence Quantum Efficiency. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, p. 436-439, 2012. doi: 10.1002/anie.201105110
- ⁶⁴ SCHUBERT, E. F. Light-emitting diodes. Cambridge University Press. 2006.
- ⁶⁵ YE, S. *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science & Engineering R-reports*, v. 71, p. 1-34, 2010. doi: 10.1016/j.msere.2010.07.001
- ⁶⁶ SEONG, T. *et al.* III-Nitride Based Light Emitting Diodes and Applications Preface. 2013. doi: 10.1007/978-94-007-5863-6.
- ⁶⁷ KIM, D. *et al.* Wide range yellow emission Sr₈MgLa(PO₄)₇: Eu²⁺, Mn²⁺, Tb³⁺ phosphors for near ultraviolet white LEDs. *Materials Research Bulletin*, v. 107, p. 280-285, 2018. doi: 10.1016/j.materresbull.2018.07.036
- ⁶⁸ GEORGE, N. C. *et al.* Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annual Review of Materials Research*, v. 43, p. 481-501. 2013. doi: 10.1146/annurev-matsci-073012-125702
- ⁶⁹ HUANG, C. *et al.* A novel single-composition trichromatic white-light Ca₃Y(GaO)₃(BO₃)₄:Ce³⁺,Mn²⁺,Tb³⁺ phosphor for UV-light emitting diodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, 2011. doi: 10.1021/jp107856d

- ⁷⁰ BAIL, X. *et al.* Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs. *Nature Communications*, v. 5, 2014. doi: 10.1038/ncomms6702
- ⁷¹ SHEU, J. K. *et al.* White-light emission from near UV InGaN-GaN LED chip precoated with blue/green/red phosphors. *IEEE Photonics Technology Letters*, v. 15, n. 1, p. 18-20, 2003. doi: 10.1109/LPT.2002.805852
- ⁷² EI, C. *et al.* Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Materials*, v. 3, 2010. doi: 10.3390/ma3032172
- ⁷³ SMET, P. *et al.* Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 158, p. R37-R54. 2011. doi: 10.1149/1.3568524
- ⁷⁴ PUST, P. *et al.* Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material. *Nature Materials*, v. 13, 2014. doi: 10.1038/nmat4012
- ⁷⁵ WUNSCH, A. *et al.* A Controlled Trial to Determine the Efficacy of Red and Near-Infrared Light Treatment in Patient Satisfaction, Reduction of Fine Lines, Wrinkles, Skin Roughness, and Intradermal Collagen Density Increase. *Photomedicine and Laser Surgery*, v. 32, 2013. doi: 10.1089/pho.2013.3616.
- ⁷⁶ PATTISON, P. *et al.* LEDs for photons, physiology, and food. *Nature*, v. 563, 2018. doi: 10.1038/s41586-018-0706-x
- ⁷⁷ YEH, G. *et al.* Applications of Light-emitting Diodes in Researches Conducted in Aquatic Environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. doi: 10.1016/j.rser.2014.01.047
- ⁷⁸ KLEIN, RM. Effects of green light on biological systems. *Biol Rev Camb Philos Soc.* v. 67(2), p. 199-284, 1992 doi: 10.1111/j.1469-185x.1992.tb01019.x. PMID: 1498206.
- ⁷⁹ LeGATES, T. *et al.* Light as a central modulator of circadian rhythms, sleep, and affect. *Nature Reviews Neuroscience*, v. 15, p. 443-454, 2014. doi: 10.1038/nrn3743
- ⁸⁰ NEGELSPACH, DC. *et al.* The circadian activity rhythm is reset by nanowatt pulses of ultraviolet light. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, v. 285, n. 1884, 2018. doi: 10.1098/rspb.2018.1288. PMID: 30068685; PMCID: PMC6111179.
- ⁸¹ KHAN, A. Laser diodes go green, *Nature photonics*, v. 3, p. 432-434, 2009.
- ⁸² ROLLES, M. *et al.* New Architecture of ZnGeN₂/In_{0.16}Ga_{0.84}N Type-II Quantum Well-Based Green Emitting LED. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, v. 12, 2018. doi: 10.1002/pssr.201800173
- ⁸³ KANG, C. *et al.* Monolithic integration of AlGaInP-based red and InGaN-based green LEDs via adhesive bonding for multicolor emission. *Scientific Reports*, v. 7, 2017. doi: 10.1038/s41598-017-11239-4
- ⁸⁴ ORSAL, G. *et al.* Bandgap energy bowing parameter of strained and relaxed InGaN layers. *Optical Materials Express*, v. 4, 2014. doi: 10.1364/OME.4.001030
- ⁸⁵ PUST, P. *et al.* A revolution in lighting. *Nature Materials*, v. 14, 2015. doi: 10.1038/nmat4270
- ⁸⁶ PAVITRA, E. *et al.* (BaSr)₂SiO₄:Eu²⁺ nanorods with enhanced luminescence properties as green-emitting phosphors for white LED applications. *Dyes and Pigments*, v. 142, p. 447-456, 2017. doi: 10.1016/j.dyepig.2017.03.065
- ⁸⁷ ZHANG, Y. *et al.* Photoluminescence and abnormal reduction of Eu³⁺ ions in CaAl₂O₄:Eu nanophosphors calcined in air atmosphere. *Physica B: Condensed Matter*, v. 472, 2015. doi: 10.1016/j.physb.2015.04.018
- ⁸⁸ KOLESNIKOV, I. *et al.* Structural and luminescence properties of MgAl₂O₄:Eu³⁺ nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 654, p. 32-38, 2016. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.122
- ⁸⁹ SHIONOYA, S. *et al.* CRC Press laser and optical science and technology series, Phosphor Handbook. 2018. ISBN: 9781420005233
- ⁹⁰ NAIR, G. B. *et al.* A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization. *Progress in Materials Science*, v. 109, p. 100622, 2020.
- ⁹¹ BÜNZLI, J. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical reviews*, v. 110, p. 2729-2755, 2010. doi: 10.1021/cr900362e.
- ⁹² AMOROSO, A. *et al.* Using lanthanide ions in molecular bioimaging. *Chemical Society reviews*, v. 44, 2015. doi: 10.1039/c4cs00293h.
- ⁹³ ALI, U. *et al.* A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, v. 55, 2015. doi: 10.1080/15583724.2015.1031377
- ⁹⁴ BISPO-Jr, A. G. Light-emitting diodes based on Eu³⁺, Eu²⁺ or Tb³⁺-doped silicates for lighting and circadian rhythm regulation. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista, IBILCE, São José do Rio Preto, 2019.

- ⁹⁵ BISPO-Jr, A. *et al.* Red-Emitting Coatings for Multifunctional UV/Red Emitting LEDs Applied in Plant Circadian Rhythm Control. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 9, 2020. doi: 10.1149/2.0122001JSS
- ⁹⁶ LEITE SILVA, C. M. B. *et al.* Eu³⁺ complex/polymer films for light-emitting diode applications. *Optical. Materials*, v. 96, p. 1-7, 2019.
- ⁹⁷ ROCHA, D. *et al.* Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications. *Sensors and Actuators B Chemical*, v. 269, 2018. doi: 10.1016/j.snb.2018.04.147.
- ⁹⁸ ESLAMIAN, M. *et al.* Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2017. doi: 10.1007/s11998-017-9975-9
- ⁹⁹ GIACOMELLI, R. O. Metodologia para investigação do desempenho tribológico de nanopartículas de lubrificantes sólidos na macroescala aplicada a grafeno e carbono derivado de carbetos. 2020. 148f. Tese (Doutorado em Ciências e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- ¹⁰⁰ BISPO-Jr, A. G. *et al.* Capítulo X Aplicações de Ln em termometria fotoluminescente. Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. 1a ed. Campinas SP: Átomo, p. 239-269. 2022.
- ¹⁰¹ BRITES, C. D. S. *et al.* Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. *Advanced Optical Materials*, v. 7, Issue 5, 1801239, 2019. <https://doi.org/10.1002/adom.201801239>
- ¹⁰² CALADO, C. M. S. *et al.* Composition Control in Molecular Cluster-Aggregates: A Toolbox for Optical Output Tunability via Energy Transfer Pathways. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, p. 44137–44146, Issue 37, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10648>
- ¹⁰³ LYLE, S.J. *et al.* Complexometric titration of yttrium and the lanthanons—I: A comparison of direct methods. *Talanta*, 1963. doi: 10.1016/0039-9140(63)80170-8.
- ¹⁰⁴ PRIBIL, R. Present state of complexometry-IV Determination of rare earths. *Talanta*, 1967. doi: 10.1016/0039-9140(67)80028-6
- ¹⁰⁵ LANGFORD, J. I. *et al.* Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, p. 102-113, 1978. doi: 10.1107/S0021889878012844
- ¹⁰⁶ O'HORO, M. P. *et al.* Lattice vibrations of MgAl₂O₄ spinel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 34, p. 23-28, 1973.
- ¹⁰⁷ ISHII, M. *et al.* Structure and lattice vibrations of Mg-Al spinel solid solution. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 8, n. 2, p. 64-68, 1982. doi: 10.1007/BF00309015
- ¹⁰⁸ SIMON, S. H. The Oxford Solid State Basics. Oxford University Press, (2013)
- ¹⁰⁹ DAVIS, A.R. *et al.* A vibrational-spectroscopic study of the species present in the CO₂-H₂O system. *J Solution Chem*, v. 1, p. 329-339, 1972. doi: 10.1007/BF00715991
- ¹¹⁰ OLIVER, B. *et al.* Vibrational Spectroscopic Studies of Aqueous Alkali Metal Bicarbonate and Carbonate Solutions. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 51, p. 698-702, 2011. doi: 10.1139/v73-106
- ¹¹¹ GATEHOUSE, B. M. *et al.* The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *Journal Chemical Society*, p. 3137-3142, 1958.
- ¹¹² MA, Y. *et al.* Quantifying Mg–Al cation distribution in MgAl₂O₄-spinel using Raman spectroscopy: An experimental calibration. *Solid Earth Sciences*, v. 7. 2021 doi: 10.1016/j.sesci.2021.09.002
- ¹¹³ BUZGAR, N. *et al.* The Raman study of certain carbonates. *Anal. Șt. Univ., Al. I. Cuza" Iași, LV*, n. 2, p. 97-112, 2009.
- ¹¹⁴ STROHMEIER, B. R. Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) by XPS. *Surface Science Spectra*, v. 3(2), p. 121-127, 1994. <https://doi.org/10.1116/1.1247772>
- ¹¹⁵ PAWLAK, D. A. "ESCA Studies of Yttrium Aluminum Garnets". *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 9, p. 1454-1461, 1999. doi: 10.1021/jp9838801
- ¹¹⁶ MAKULA, P. *et al.* How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, p. 6814-6817, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>
- ¹¹⁷ RAO, B. N. *et al.* Optical response of Eu³⁺-activated MgAl₂O₄ nanophosphors for Red emissive. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 34, p. 955, 2023. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10341-w>

- ¹¹⁸ FERREIRA, R. A. S. *et al.* Dependence of the Lifetime upon the Excitation Energy and Intramolecular Energy Transfer Rates: The 5D_0 Eu(III) Emission Case. *Chemical European Journal*, v. 18, p. 12130-12139, 2012. doi: 10.1002/chem.201201736
- ¹¹⁹ CARNEIRO NETO, A. N. *et al.* Overlap integrals and excitation energies calculations in trivalent lanthanides 4f orbitals in pairs Ln-L (L = Ln, N, O, F, P, S, Cl, Se, Br, and I). *Chemical Physics Letters*, v. 757, p. 137884, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137884>
- ¹²⁰ GOMEZ, G. E. *et al.* Tunable Energy-Transfer Process in Heterometallic MOF Materials Based on 2,6-Naphthalenedicarboxylate: Solid-State Lighting and Near-Infrared Luminescence Thermometry. *Chemistry of Materials*, v. 32, n. 17, p. 7458-7468, 2020. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02480
- ¹²¹ CARNALL, W. T. *et al.* Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . *J. Chem. Phys.* V. 49, p. 4450-4455, 1968 <https://doi.org/10.1063/1.1669896>
- ¹²² MOURA, R. T. *et al.* Featuring a new computational protocol for the estimation of intensity and overall quantum yield in lanthanide chelates with applications to Eu(III) mercapto-triazole Schiff base ligands. *Optical Materials: X*, v. 16, p. 100216, 2022. doi: 10.1016/j.omx.2022.100216
- ¹²³ NAMOUCHI, F. *et al.* Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 469, p. 197-202, Issues 1-2, 2009. ISSN 0925-8388 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.148>
- ¹²⁴ RAMESH, S. FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 66, p. 1237-1242 Issues 4-5, 2007. ISSN 1386-1425 <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.06.012>
- ¹²⁵ RAI, V. N. *et al.* UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, v. 55, p. 775-785, 2017.
- ¹²⁶ MA, Y. *et al.* Quantifying Mg-Al cation distribution in MgAl_2O_4 -spinel using Raman spectroscopy: An experimental calibration. *Solid Earth Sciences*, v. 7, p. 60-71, 2022. ISSN 2451-912X <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2021.09.002>
- ¹²⁷ SLOTZNICK, S. P. *et al.* In situ Raman spectroscopy measurements of MgAl_2O_4 spinel up to 1400 °C. *American Mineralogist*, v. 93, n. 2-3, p. 470-476, 2008. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
- ¹²⁸ WILLIS, H. *et al.* The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate). *Polymer*, v. 10, p. 737-746, 1969. doi:10.1016/0032-3861(69)90101-3
- ¹²⁹ BRITES, C.D.S. *et al.* Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications. *Advanced Materials*, v. 35, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202302749>.
- ¹³⁰ GUO, X. Q. *et al.* Self-Assembled Bright Luminescent Lanthanide-Organic Polyhedra for Ratiometric Temperature Sensing. *Chemistry a European Journal*, v. 24, 2018. <https://doi.org/10.1002/chem.201801132>
- ¹³¹ YIN, Q. *et al.* Dual-Emitting Ratiometric Luminescent Thermometers Based on Lanthanide Metal-Organic Complexes with Brønsted Acidic Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry*, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03323>
- ¹³² TAKEBUCHI, Y. *et al.* Scintillation and dosimetric properties of Ce-doped MgAl_2O_4 single crystals. *Journal of Luminescence*, v. 223, 117139 2020. ISSN 0022-2313 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117139>
- ¹³³ DRDLIKOVA, K. *et al.* Optical properties of Tb^{3+} - and Cr^{3+} -doped MgAl_2O_4 ceramics prepared by capsule- and carbon-free hot isostatic pressing, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 44, p. 5440-5448, 2024. ISSN 0955-2219. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.038>.
- ¹³⁴ HALEFOGLU, Y. Z. *et al.* Tb-doped MgAl_2O_4 phosphors: A study of structural and luminescence characteristics. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 203, 2024. ISSN 0969-8043. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111101>