

TATIANA SALVETTI ZANINI

Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: X% Cr^{3+} (X = 0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0).

Guaratinguetá – SP

2015

TATIANA SALVETTI ZANINI

Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: X% Cr^{3+} (X = 0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0).

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Miguel A. Ramirez Gil

Guaratinguetá – SP
2015

Z31e

Zanini, Tatiana Salvetti

Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de
 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: X% Cr^{3+} (X = 0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0) / Tatiana Salvetti
Zanini – Guaratinguetá, 2015.

52 f. : il.

Bibliografia: f. 48-52

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientadora: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramirez Gil

1. Cerâmica (Tecnologia) 2. Fotoluminescência 3. Germanio - Isótopos
4. Cromo I. Título

CDU 666.3

Tatiana Salvetti Zanini

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS



Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMIREZ GIL
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
UNESP-FEG



Prof. Dr. JOSÉ VITOR CANDIDO DE SOUZA
UNESP-FEG

Dezembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e pelas oportunidades que me proporcionou para que eu chegasse até aqui.

Ao Prof. Dr. Miguel Ángel Ramirez Gil pela orientação e amizade durante os últimos quatro anos.

Aos Professores do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG, em especial Alexandre Zirpoli Simões, Sergio Francisco dos Santos, Luis Rogério de Oliveira Hein e José Vitor Cândido de Souza pelas contribuições e apoio na realização/interpretação de análises.

À Pró- Reitoria de Pesquisa da Unesp pela concessão da bolsa de iniciação científica em 2013/2014.

Ao Johan Alexander Cortés Suarez pela ajuda durante várias etapas de meu trabalho.

Ao Domingos Hasmann Neto, técnico do Laboratório de Materiais Cerâmicos, pelo suporte nas atividades práticas.

Ao Felipe Laporta pelas diversas contribuições.

Aos meus pais, Marcio e Silvana, pela base de amor, pelos ensinamentos e pela dedicação.

A minha irmã, Juliana, pelo incentivo, amizade e inspiração.

Ao meu namorado Felipe pela força, apoio e amor, apesar da distância.

Aos meus amigos Amanda, Ana, Fi, Leo e Tamires por me incentivarem e por entenderem a minha ausência de São Paulo nos últimos cinco anos.

Aos meus amigos de classe Carol, Felipe e Re pela amizade e pelo companheirismo durante o período acadêmico.

As minhas amigas de apartamento Ana, Lu, Na, Nath e Thaisa pela preocupação e incentivo, principalmente no momento final da graduação.

Aos meus avós, Nelson Salvetti e Lourdes Lopes Salvetti, que, mesmo de outro plano, orientaram a minha trajetória.

ZANINI, T. S. **Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: X% Cr^{3+} (X=0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0).** 2015. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Foram sinterizados, por reação em estado sólido, pós cerâmicos à base de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: X% Cr^{3+} (X=0,0; 0,5; 0,75; 1,0). O germanato de gálio-zinco dopado com cromo apresenta propriedade fotoluminescente de fosforescência, ou seja, é capaz de emitir luz quando excitado por alguma fonte de radiação, sendo que essa emissão permanece por certo tempo após a interrupção da fonte. Por essa razão, esses materiais podem ser amplamente aplicados em iluminação noturna para vigilância, (mediante a utilização de energia solar, por exemplo), tela de dispositivos eletrônicos, sinais de rotas de emergência, indicadores de controle de painéis em ambientes escuros, entre outros. Neste trabalho, foram utilizadas diferentes adições de Cr^{3+} com o objetivo de realizar uma comparação das propriedades estruturais e fotoluminescentes. Para tanto, foram realizadas algumas análises nas amostras dos pós, como DRX, Raman, MEV, UV-vis e medidas de fotoluminescência (FL). Apesar de não alterar a estrutura, o cromo exerce influência em outras propriedades/características dos pós. Exemplos disso são: o aumento do *band-gap*, a diminuição do tamanho médio de partículas, pequenas alterações na energia de ligação verificadas pelo Raman e, principalmente, aumento da propriedade fotoluminescente. Os íons cromo possuem grande facilidade em substituir os íons gálio em sítios octaédrais, dando origem à emissão de luz com comprimento de onda de aproximadamente 700nm (ou seja, região do infravermelho), devido à transição proibida de spin $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$, característica de campo cristalino forte. O cromo é um centro luminescente favorável, atuando como armadilha na rede cristalina, uma vez que aprisiona a energia de excitação com facilidade e a libera gradualmente, permitindo a fosforescência. Observou-se que a composição do germanato de gálio-zinco dopada com 0,75% de cromo foi aquela que apresentou a propriedade fotoluminescente mais intensa. Pode-se afirmar que o presente trabalho contribuiu com o tema das cerâmicas fotoluminescentes a base de germanato de gálio-zinco, uma vez que a literatura mostrava, até então, apenas a composição dopada com 0,5% de cromo trivalente. Observou-se através deste estudo que a adição de 0,75% Cr^{3+} intensifica a propriedade fotoluminescente.

PALAVRAS-CHAVE: $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$. Reação no estado sólido. Fotoluminescência.

ZANINI, T. S. **Study of optical properties of ceramic powders based on $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: $\text{X}\% \text{Cr}^{3+}$ ($\text{X}=0$; 0,5 ; 0,75 ; 1,0).** 2015. 52 f. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Ceramic powders based on $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: Cr^{3+} $\text{X}\%$ ($\text{X} = 0.0; 0.5; 0.75; 1.0$) were synthesized by solid-state reaction method. The gallium-zinc germanate doped with chromium presents an interesting property of phosphorescence, that means, it is capable of emitting light when excited by a source of radiation, and such emission remains for some time after stopping the source. For this reason, these materials can be widely applied in night-vision surveillance, (through the use of solar energy, for example), electronic devices screen, emergency routes signals, control panels indicators in dark environments, etc. In this job were considered different amounts of dopant in order to perform a comparison of structural and photoluminescent properties. For that, some analyses were performed on samples, such as XRD, FT-Raman, SEM, UV-vis and photoluminescence measurements (PL). Such analysis allowed to infer that the presence of chromium results in no phase transformation, so that the four compositions have the same set of phases: cubic, rhombohedral and hexagonal. Although the structure was not changed, chromium influences other properties / characteristics of these materials. Examples are: increase of band-gap, decrease of average particle size, small changes in binding energy checked by Raman and especially the increase of photoluminescent property. The chromium ions have great ease in replacing gallium ions in octahedral sites, resulting in emission of light with a wavelength of about 700 nm (infrared region), which is justified by the spin-forbidden ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition. In other words, chromium is a favorable luminescent center, acting as a trap in the crystal structure, since it imprisons the excitation energy easily and releases it gradually, allowing the phosphorescence. It was observed that the composition of gallium-zinc germanate doped with 0.75% chromium was the one which showed the most intense photoluminescence property, indicating that in this case the replacement of Ga^{2+} by Cr^{3+} was more intense and efficient. It can be said that this work has contributed to the theme of photoluminescent ceramics based on gallium-zinc germanate, since the literature showed, so far, only the composition doped with 0.5% chromium. It was observed through this study that the addition of 0.75% Cr^{3+} intensifies the photoluminescent property.

KEYWORDS: $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$. Solid-state reaction. Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático das possíveis transições eletrônicas, excitação e decaimento entre níveis de energia em semicondutores.	13
Figura 2 – Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência (a) Blasse e (b) Korzhik.	14
Figura 3 – Estados de spin eletrônico das moléculas: (a) estado eletrônico fundamental; (b) e (c) são estados eletrônicos excitados.	16
Figura 4 – Difrátogramas de raios X para $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : \text{Cr}^{3+}$ e para as respectivas fases.	18
Figura 5 – Balança analítica modelo Shimadzu AUY220.....	23
Figura 6 – Moinho rotatório modelo Solab – Moinho de Jarro SL 35.	24
Figura 7 – Estufa de secagem e esterilização Modelo 315 SE – FANEM.	25
Figura 8 – Forno tipo mufla modelo FDG 3P – S.	26
Figura 9 – Difrátogramas de raios X para as composições: a – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$; b – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,5\% \text{Cr}^{3+}$; c – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,75\% \text{Cr}^{3+}$; d – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 1,0\% \text{Cr}^{3+}$..	31
Figura 10 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$	33
Figura 11 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,5\% \text{Cr}^{3+}$	33
Figura 12 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,75\% \text{Cr}^{3+}$..	34
Figura 13 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 1,0\% \text{Cr}^{3+}$..	34
Figura 14 – Espectroscopia Raman para: a – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$; b – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,5\% \text{Cr}^{3+}$; c – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 1,0\% \text{Cr}^{3+}$..	36
Figura 15 – Espectroscopia Raman para ZnGa_2O_4	37
Figura 16 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$	38
Figura 17 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,5\% \text{Cr}^{3+}$..	38
Figura 18 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0,75\% \text{Cr}^{3+}$..	39
Figura 19 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 1,0\% \text{Cr}^{3+}$..	39

Figura 20 – Tamanho médio de partícula para amostras das quatro composições.....	40
Figura 21 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$, a fim de determinar o <i>band-gap</i>	41
Figura 22 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} , a fim de determinar o <i>band-gap</i>	41
Figura 23 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,75% Cr^{3+} , a fim de determinar o <i>band-gap</i>	42
Figura 24 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} , a fim de determinar o <i>band-gap</i>	42
Figura 25 – Medidas de fotoluminescência para as quatro composições do germanato de gálio-zinco.	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas molares dos reagentes, dos íons metálicos e do germanato de gálio-zinco.	21
Tabela 2 – Quantidade em gramas dos reagentes de partida, de acordo com cálculos realizados com base no sistema estequiométrico.....	22
Tabela 3 – Programação de temperatura para a etapa de calcinação das quatro composições dos pós cerâmicos.....	26
Tabela 4 – Intensidade dos picos e ângulos da difração de raios X.	32
Tabela 5 – Valores para as Regras de Hume-Rothery.....	35
Tabela 6 – Valores de <i>band-gap</i> para as quatro composições de germanato de gálio-zinco. ...	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cr – cromo
Cr₂O₃ – óxido de cromo
DRX – difração de raios X
eV – elétron volt
FL – fotoluminescência
Ga – gálio
Ga₂O₃ – óxido de gálio
Ge – germânio
GeO₂ – óxido de germânio
LED – diodo emissor de luz
MEV – microscopia eletrônica de varredura
mW – miliwatt = 10⁻³ watts
nm – nanometro = 10⁻⁹ metros
UV – ultravioleta
UV-vis – ultravioleta visível
Zn – zinco
ZnO – óxido de zinco
Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀ – germanato de gálio-zinco
ZnGa₂O₄ – galiato de zinco
Zn₂GeO₄ – germanato de zinco
μm – micrometro = 10⁻⁶ metros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 MATERIAIS CERÂMICOS	11
1.2 LUMINESCÊNCIA	11
1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA	12
1.3.1 Fluorescência e fosforescência	15
1.4 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	21
3.2 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS	22
3.3 CARACTERIZAÇÕES	27
3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)	27
3.3.2 Espectroscopia Raman	28
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)	29
3.3.5 Medidas de Fotoluminescência (FL)	30
4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS	31
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	31
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	36
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)	40
4.5 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA	43
5 CONCLUSÕES	46
6 TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1 INTRODUÇÃO

1.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos compreendem todos os sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam ligações iônicas e/ou covalentes (OLIVEIRA, 2012). As aplicações para esses materiais são diversas: de telhas e tijolos (cerâmicas tradicionais) a componentes eletrônicos e magnéticos (cerâmicas avançadas). As funções dos materiais cerâmicos dependem de sua composição química e de sua microestrutura. Algumas das principais aplicações das cerâmicas avançadas são: elétricas, dielétricas, magnéticas, ópticas, térmicas, piezoelétricas, estruturais, refratárias, entre outras (CARTER; NORTON, 2013).

1.2 LUMINESCÊNCIA

A luminescência é definida como a emissão de radiação eletromagnética gerada por um material usualmente na região do espectro visível resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais levados a uma condição fora do equilíbrio. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas (MOREIRA, 2010).

Em linhas gerais, a luminescência resulta da excitação dos elétrons fracamente ligados aos átomos que compõem o material. Sua classificação depende do modo como se atinge tal excitação. A excitação pode ser realizada com diferentes tipos de estímulos aplicados no material, como reações químicas, campos elétricos ou feixes de elétrons (TRANQUILIN, 2013).

Existem vários tipos de luminescência, sendo que cada um deles está associado a um tipo de energia utilizada para excitar o material, originando as terminologias para o fenômeno, tais como:

- a) eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por intermédio da energia proveniente de tensões elétricas;
- b) quimioluminescência: a excitação de elétrons acontece por intermédio da energia proveniente das reações químicas;

- c) triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- d) catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódico;
- e) termoluminescência: a excitação é estimulada por aquecimento;
- f) fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético (TRANQUILIN, 2013).

1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é uma interessante propriedade presente em alguns materiais cerâmicos e que vem sendo motivo de estudo em diversos trabalhos nos últimos anos.

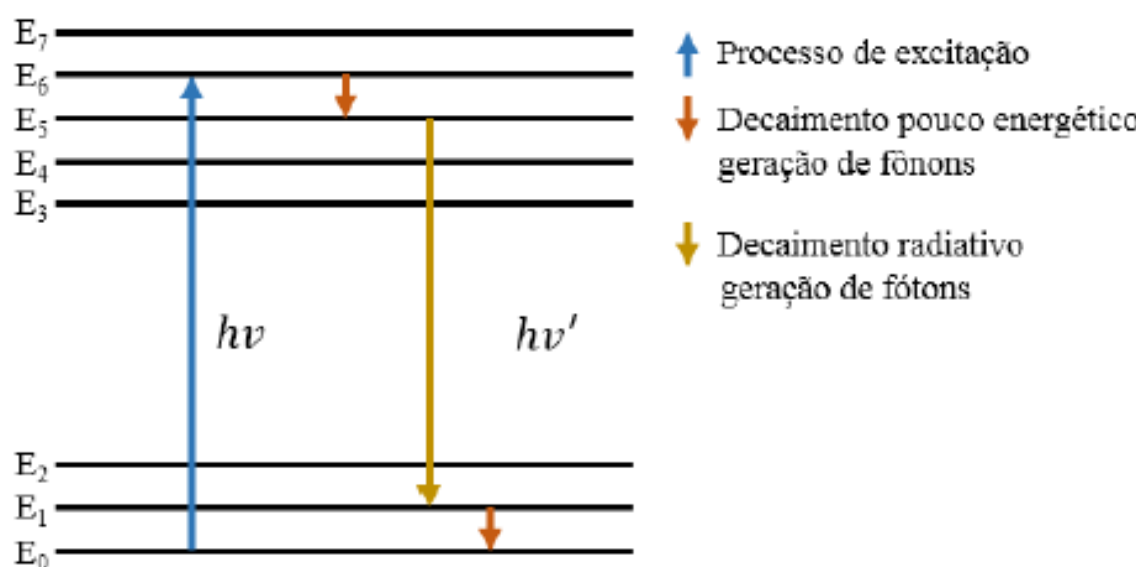
Dentre os diversos tipos de luminescência, a fotoluminescência (FL) vem se destacando desde os primeiros estudos realizados por Caham, em que se observou uma emissão fotoluminescente na região do visível em silício poroso. Assim, houve um aumento nas pesquisas nesta área pelos materiais que exibem esta propriedade, devido a diversas aplicações tecnológicas a eles associadas, principalmente em lasers, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de radiação UV, LEDS, entre outros (OLIVEIRA, 2012).

Como a fotoluminescência está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais poderiam provocar mudanças nas interações entre estados eletrônicos, levando a formação de níveis aceptores e doadores no interior do *gap* (MOREIRA, 2010).

As respostas fotoluminescentes podem ser potencializadas pelo efeito de dopagens, que permitem a geração, dependendo da energia do seu campo ligante, de novos estados energéticos para um menos energético, através da emissão de fótons, ou seja, um decaimento radioativo (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Entre todos os materiais de emissão próxima ao infravermelho, os íons cromo (Cr^{3+}) têm sido relatados como sendo um tipo de centro luminescente favorável, ao qual foram atribuídas as emissões em cerca de 700 nm no espectro (LIU; et al, 2015).

A Figura 1 apresenta as possíveis transições eletrônicas entre níveis de energia permitidos nas bandas de valência e de condução em semicondutores. Dois tipos de emissões podem ser gerados por estas transições: fônons e fótons. Os fônons são gerados por transições entre níveis de energia próximos, os quais apresentam uma diferença de energia pequena, finalmente, gerando vibrações na rede cristalina do material. A emissão radioativa ocorre quando o decaimento do elétron está presente entre dois níveis de energia com uma diferença considerável. Em determinadas situações, este decaimento pode não ocorrer em um único passo, gerando múltiplos fótons no processo. Os materiais fotoluminescentes são materiais nos quais as emissões de fótons superam em quantidade as emissões de fônons (ORREGO, 2015).

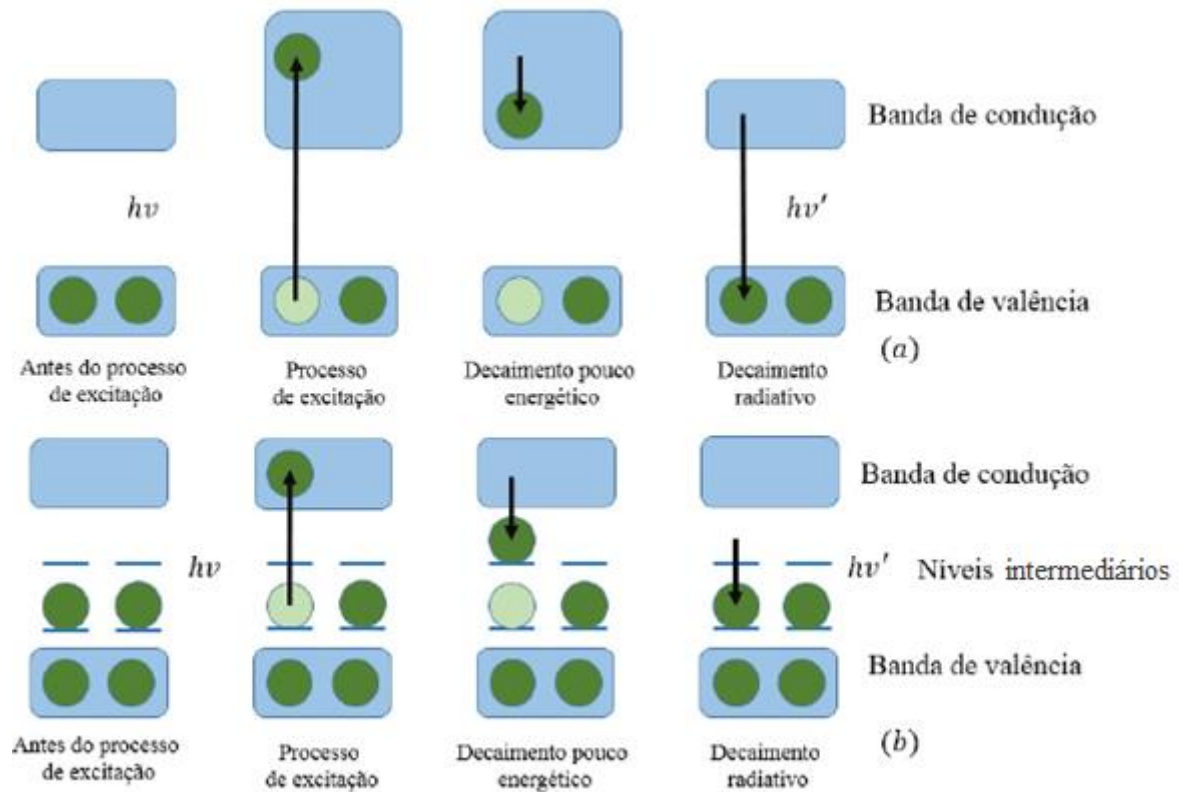
Figura 1 – Diagrama esquemático das possíveis transições eletrônicas, excitação e decaimento entre níveis de energia em semicondutores.



Fonte: (ORREGO, 2015)

Existem alguns modelos que buscam explicar a propriedade luminescente dos materiais cerâmicos. O modelo de Blasse e Grabmaier, por exemplo, é baseado somente na transferência de elétrons da banda de condução para a banda de valência no processo de decaimento (BLASSE; GRAMBMAIER, 1994). O modelo de Korzhik et al., por sua vez, propõe a existência de diferentes níveis de energia localizados na banda proibida, isto devido à existência de defeitos pontuais na estrutura do material como vacâncias de oxigênio neutras ou ionizadas (LIU; et al, 2015 ; KORZHIK; et al, 1996). A representação destes modelos é esquematizada na Figura 2.

Figura 2 – Modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência (a) Blasse e (b) Korzhik.



Fonte: (ORREGO, 2015)

O estudo da fotoluminescência é bastante vantajoso por diversos motivos, sendo alguns deles:

- ✓ As medidas de fotoluminescência podem acusar a presença de quantidades tão pequenas quanto 10^{12} impurezas por cm^3 em semicondutores, ou seja, cerca de 0,1 ppb;
- ✓ Ideal para seleção e testes de materiais foto-emissores, devido à relação entre a emissão fotoluminescente e as características desejadas nestes materiais;
- ✓ Permite a detecção de impurezas em pontos localizados dentro do material;
- ✓ É insensível à contaminação na superfície do material, não existindo restrição quanto ao tamanho e espessura da amostra (SILVA, 2015).

A fotoluminescência é basicamente dividida em dois fenômenos com relação à natureza do estado fundamental e excitado, que podem ser distinguidos pelo tempo decorrido entre a excitação e emissão (OLIVEIRA, 2012). Esses dois fenômenos tratam-se da fluorescência e da fosforescência, que serão abordados no item a seguir.

1.3.1 Fluorescência e fosforescência

Stokes definiu a fluorescência como sendo um processo de emissão e propôs a conhecida “Lei de Stokes”, a qual estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação. Em 1867, ocorreu a primeira utilização da fluorescência para fins analíticos por Goppelsröder, que propôs a análise do alumínio por meio da fluorescência de uma de suas ligas (SILVA, 2015).

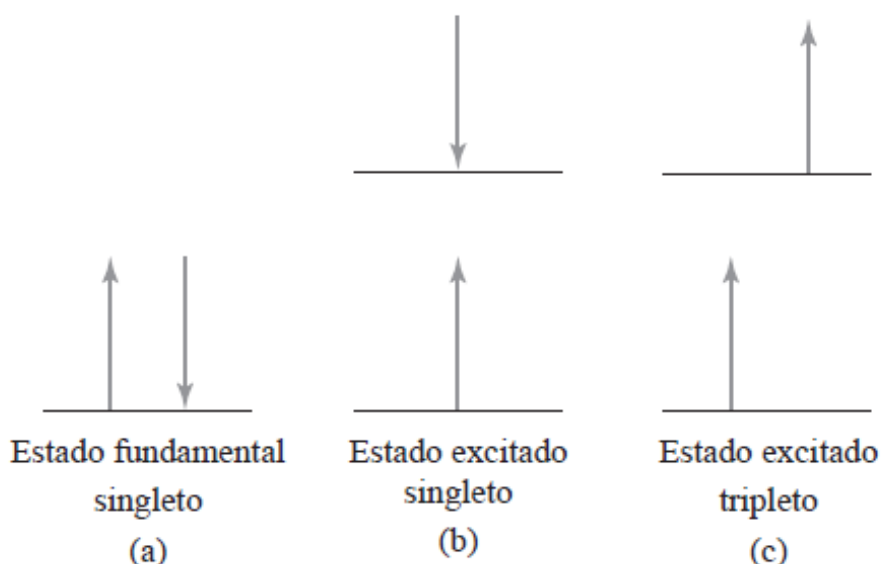
O termo fosforescência foi originado do nome elemento fósforo e é resultado da emissão referente à transição entre estados de diferentes multiplicidades. Neste caso, o material libera a sua energia na forma de luz por um tempo considerável, mesmo após o estímulo externo ter sido encerrado (OLIVEIRA, 2012).

Elétrons podem ser promovidos de um nível mais baixo para um mais elevado com entrada de energia a partir de uma fonte externa (raios X, luz, calor, etc). Elétrons promovidos são considerados em estado excitado (isto é, de maior energia). No entanto, em um dado momento, esses elétrons retornam para a banda de valência, a um estado de menor energia. Os elétrons ficam aprisionados por mais tempo na armadilha de elétrons antes de cair para esse nível mais baixo de energia, e essa é a razão pela qual o material emite luz por bastante tempo. Sendo assim, a energia antes adquirida precisa ser liberada do sistema, e isso ocorre sob a forma de onda eletromagnética. Essa é a ideia básica de fluorescência, ideia esta que também pode ser aplicada à fosforescência. A diferença entre elas é que no caso da fosforescência, a amostra emite luz mesmo após o término da fonte de excitação, uma vez que os elétrons retornam ao seu estado fundamental de energia mais lentamente. Já na fluorescência, a emissão de luz é interrompida assim que a fonte de excitação para de interagir com o material (PAN; LU; LIU, 2011).

Apesar das similaridades entre a fosforescência e a fluorescência, o spin eletrônico é um aspecto que diferencia e caracteriza os dois fenômenos. O singlete é um estado eletrônico molecular no qual todos os spins dos elétrons estão emparelhados. Já o estado fundamental é

um estado dubleto, porque o elétron pode assumir duas orientações em um campo magnético. No estado tripleto os spins dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, sendo então paralelos. A fluorescência em moléculas envolve a transição de um estado excitado singleto para o estado fundamental singleto. Essa transição é altamente provável e, assim, o tempo de vida do estado excitado singleto é muito curto (-10^{-5} s ou menos). A fosforescência molecular, por sua vez, envolve a transição, que é menos provável e com tempo de vida mais longo, de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto, sendo que a improbabilidade se deve à alteração do spin (SKOOG; et al, 2005). A figura 3 a seguir apresenta um comparação entre os estados: fundamental, singleto excitado e tripleto excitado.

Figura 3 – Estados de spin eletrônico das moléculas: (a) estado eletrônico fundamental; (b) e (c) são estados eletrônicos excitados.



Fonte: (SKOOG, 2005)

Os princípios de física quântica auxiliam no entendimento da fotoluminescência persistente. No modelo de Bohr, os elétrons ocupam orbitais em torno do núcleo, em níveis específicos de energia. De acordo com o diagrama de bandas, a banda de valência é correspondente à faixa de energia dos elétrons de valência do material. A faixa que contém a maior energia é a banda de condução, onde os elétrons têm energia suficiente para serem liberados a partir do núcleo e se movimentar no material.

No campo de substâncias fosforescentes, os compostos de óxido são de grande interesse para a preparação de materiais com emissão persistente, conforme observado por

$\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ ($\text{M}=\text{Ca, Sr, B}$), $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ e $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}\text{:Cr}$ (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007).

Em materiais que emitem energia na forma de luz visível, dois tipos de centro ativo estão envolvidos: emissores e armadilhas. Emissores são centros capazes de emitir radiação depois de serem excitadas. Armadilhas geralmente não emitem radiação, mas armazenam energia de excitação e a liberam gradualmente para os emissores, devido a estímulos térmicos e físicos. Considerando que o comprimento de onda de emissão de uma substância fosforescente é determinado principalmente pelo emissor, a intensidade de persistência e o tempo são determinados pelos estados de captura (por exemplo, o tipo de armadilha), que estão geralmente associados com defeitos ou dopantes (PAN; LU; LIU, 2011).

A existência das vacâncias de oxigênio carregadas positivamente com uma energia que reside dentro do *band-gap* da estrutura eletrônica é um dos principais fatores para o surgimento dos centros de armadilhas. As vacâncias são formadas no interior do material como defeitos intrínsecos. As propriedades da cerâmica são amplamente afetadas pelas características do pó tais como o tamanho de partícula, morfologia, pureza e composição química. Em geral, as propriedades ópticas e de emissão persistente são influenciadas pelo material dopante (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007).

1.4 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}\text{:Cr}^{3+}$

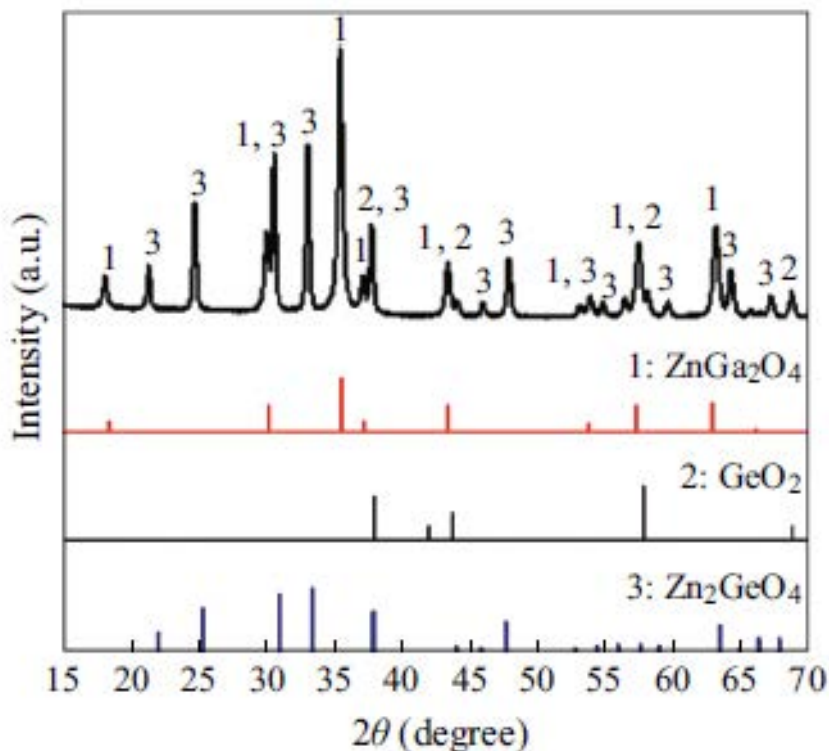
O germanato de gálio-zinco, dopado com 0,5% de Cr^{3+} , é classificado como um material de emissão de luz persistente, devido à sua propriedade fotoluminescente. Este brilho característico pode permanecer no material durante horas após a excitação (exposição a algum tipo de luz) (PAN; LU; LIU, 2011 ; HOLSA, 2009). Nos últimos anos, apenas alguns poucos materiais com tempos de pós-luminescência que vão de minutos a horas após a excitação por luz ultravioleta, vem sendo relatados (DE CHERMONT, 2007 ; YU; et al, 2009 ; YAN, 2010).

Esse material emite luz com comprimentos de onda entre 600-1000nm, que corresponde quase que inteiramente à parte infravermelha do espectro da luz. O seu tempo de pós-luminescência pode ultrapassar 360 horas (PAN; LU, LIU, 2011).

O $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ dopado com cromo trivalente apresenta estrutura multifásica, sendo composta por: fase cúbica (ZnGa_2O_3), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) (LI; et al,

2014) A Figura 4 a seguir apresenta o DRX do $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$, bem como das fases que compõem a estrutura do material, fazendo a identificação pico a pico.

Figura 4 – Difratomogramas de raios X para $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ e para as respectivas fases.



Fonte: (LI, 2014)

Esses novos tipos de materiais podem ser excitados pela luz de maneira rápida, eficaz e contínua em quase todos os tipos de ambiente ao ar livre. Segundos a minutos de ativação pela luz solar podem resultar em mais de duas semanas de emissão de luz persistente (PAN; LU; LIU, 2011).

Em meados dos anos 90, a descoberta de alguns materiais fosforescentes, como o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, alavancou os estudos acerca desse tema (MATSUZAWA; et al, 1996). Nos últimos anos, a demanda para utilização de materiais com fotoluminescência persistente vem aumentando no ramo de sondas ópticas para bio-imagem, por exemplo. Fluorescência de imagem *in vivo* está sendo considerado um método promissor para análise de tecidos biológicos, uma vez que essa técnica é livre de material radioativo (KATAYAMA; UEDA; TANABE, 2014). Além disso, esta nova série de materiais têm aplicações potenciais em iluminação noturna para vigilância, mediante a utilização de energia solar, se inserindo dentro do contexto de sustentabilidade e energias limpas (YAN, 2010). Outros campos de aplicação

são: tela de dispositivos eletrônicos, sinais de rotas de emergência, indicadores de controle de painéis em ambientes escuros, entre outros (WU; et al, 2015).

As pesquisas sobre materiais fosforescentes têm se desenvolvido tanto que, além dos materiais em si, tem-se estudado também alguns parâmetros para regular tais propriedades, como a influência da temperatura, da pressão e da atmosfera utilizadas durante a síntese dessas cerâmicas (SMET; et al, 2012 ; XU; et al, 2014 ; POELMAN; AVCI; SMET, 2008).

O composto $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} apresenta propriedades luminiscentes interessantes que serão exploradas neste trabalho. Para tanto, serão preparadas quatro composições diferentes (variando-se a quantidade de dopante), a fim de ser realizada a comparação das propriedades.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do presente trabalho é sintetizar por reação em estado sólido pós cerâmicos de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : X\% \text{Cr}^{3+}$, com $X = 0,0; 0,5; 0,75$ e $1,0\%$, com o intuito de realizar um estudo comparativo das propriedades ópticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Entender como o íon cromo (Cr^{3+}) atua na estrutura e como influencia na propriedade fotoluminescente;
- Determinar qual quantidade de dopante mais intensifica a propriedade óptica do material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Inicialmente, foram realizados os cálculos baseados no sistema estequiométrico, a fim de se determinar às quantidades de cada um dos seguintes reagentes, na forma de pó: ZnO, Ga₂O₃, GeO₂ e Cr₂O₃.

A Tabela 1, a seguir, compreende as massas molares de interesse para a realização dos cálculos que determinaram a quantidade de cada óxido a ser utilizada.

Tabela 1 – Massas molares dos reagentes, dos íons metálicos e do germanato de gálio-zinco.

Composto / Elemento	Massa molar (g/mol)
Zinco	65,4090
Gálio	69,7230
Germânio	72,6400
Cromo	51,9961
Óxido de zinco	81,4084
Óxido de gálio	187,4420
Óxido de germânio	104,6388
Óxido de cromo	151,9904
Germanato de gálio-zinco	640,9470

Fonte: (Autor)

Com os valores da Tabela 1 e considerando-se 20,0000 gramas do composto Zn₃Ga₂Ge₂O₁₀: X% Cr³⁺ (X=0,0; 0,5; 0,75 e 1,0%), foram calculadas as quantidades de cada um dos óxidos a serem utilizados no processamento dos pós cerâmicos. Tais valores encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Quantidade em gramas dos reagentes de partida, de acordo com cálculos realizados com base no sistema estequiométrico.

Composição	Massa dos reagentes (g)			
	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	Cr ₂ O ₃
Sem dopante	7,6207	5,8489	6,5303	-
0,5% Cr ³⁺	7,6207	5,8489	6,5303	0,1462
0,75% Cr ³⁺	7,6207	5,8489	6,5303	0,2192
1,0% Cr ³⁺	7,6207	5,8489	6,5303	0,2924

Fonte: (Autor)

3.2 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

Os reagentes utilizados foram da marca Aldrich, com 99% de pureza. Para garantir a pesagem exata da massa de cada um dos reagentes foi utilizada uma balança analítica modelo Shimadzu AUY220 do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá apresentada na Figura 5 com precisão de quatro casas decimais.

Figura 5 – Balança analítica modelo Shimadzu AUY220.



Fonte: (Autor)

Posteriormente, os pós foram submetidos à mistura e homogeneização em um moinho rotatório modelo Solab – Moinho de Jarro SL 35 do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá (Figura 6), com auxílio de estrutura de madeira e recipiente de polietileno, durante 24 horas.

Figura 6 – Moinho rotatório modelo Solab – Moinho de Jarro SL 35.



Fonte: (Autor)

O recipiente de polietileno continha as bolas de zircônia estabilizadas com ítria (meio de moagem/homogeneização), os pós dos reagentes e álcool isopropílico P.A. em relação de 20 mL/10g de pó, com o intuito de possibilitar uma secagem mais rápida e minimizar a formação de aglomerados, facilitando, portanto, a homogeneização.

Posteriormente, o conteúdo do pote passou por uma peneira, para que as bolas de zircônia fossem separadas da mistura cerâmica, sendo esta despejada em um recipiente refratário de vidro. Essa mistura foi levada a uma capela, onde foi mantida por cerca de 30 a 60 minutos, a fim de volatilizar o álcool presente.

Logo após, a mistura dos pós passou pela etapa de secagem em uma estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE – FANEM do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá (Figura 7).

Figura 7 – Estufa de secagem e esterilização Modelo 315 SE – FANEM.



Fonte: (Autor)

A temperatura utilizada foi de 105°C, sendo que a secagem teve duração de 12 horas. Essa etapa tem a função de volatilizar água livre e todo o álcool que não havia sido volatilizado na capela.

Após secagem, os pós foram desaglomerados em almofariz e pistilo de Ágata devido a sua alta resistência à abrasão. Em seguida, os pós foram granulados em peneira 200 mesh com o auxílio de um pincel.

Posteriormente, realizou-se a calcinação dos pós a 950°C (PAN; LU; LIU, 2011) em um forno tipo mufla modelo FDG 3P – S (Figura 8) para formar as fases do material. Os pós foram dispostos em cadinhos cerâmicos de alumina, devido à sua alta estabilidade em temperaturas elevadas. Tal estabilidade é de suma importância para evitar reação com os materiais em estudo.

Figura 8 – Forno tipo mufla modelo FDG 3P – S.



Fonte: (Autor)

A calcinação foi realizada conforme programação de temperatura apresentada na Tabela 3.:

Tabela 3 – Programação de temperatura para a etapa de calcinação das quatro composições dos pós cerâmicos.

Etapa	Temperatura	Tempo / taxa
1. Aquecimento	Temperatura ambiente a 950° C	5°/min
2. Manutenção da temperatura	950° C	2 horas
3. Resfriamento	950° C a temperatura ambiente	5°/min

Fonte: (Autor)

Após essa etapa, o pó calcinado foi novamente misturado e homogeneizado em moinho rotatório para eliminação de possíveis pescoços gerados na etapa de calcinação. Os pós foram desaglomerados em almofariz e peneirados para se obter pós finos.

O procedimento descrito no presente item (3.2), desde a mistura dos reagentes até a calcinação e posterior desaglomeração, foi realizado quatro vezes, sendo uma cada para composição.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas de energia elevada, originadas a partir de transições eletrônicas de níveis e/ou subníveis mais internos no átomo (LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009). Ao incidir um feixe de raios X em uma amostra, esta interage com os átomos presentes no feixe, culminando no fenômeno de difração (ALBERS; et al, 2002). A difração de raios X é explicada pela Lei de Bragg expressa na equação a seguir:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Sendo:

n: número inteiro;

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes;

d: distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

A técnica de DRX foi utilizada para verificar a cristalinidade dos materiais cerâmicos na forma de pó e para identificar as fases presentes. A caracterização foi feita no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP/Guaratinguetá, em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advance. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 25 mA em um intervalo de 15 a 120° no modo 2 θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,01° com acumulação de 1s / ponto.

3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman trata-se de uma técnica baseada no espalhamento de luz monocromática por um material.

O espalhamento dessa luz pode ser: elástico, onde a energia do feixe de luz espalhado tem a mesma energia do feixe de luz incidente (sem mudança nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional das moléculas), sendo esse tipo espalhamento, como o Rayleigh, por exemplo, mais provável de ocorrer; ou inelástico, onde a energia do feixe de luz incidente é ligeiramente diferente do feixe de luz espalhado, podendo ter energia menor ou maior que a do feixe incidente. Este espalhamento, como o Raman, por exemplo, possui uma probabilidade menor de ocorrer (SCHRADER, 1995).

Na espectroscopia Raman a diferença de energia entre o feixe de luz incidente e o espalhado corresponde à energia com que átomos expostos ao feixe de luz estão vibrando, e essa energia de vibração depende do tipo de átomo formador do material e da simetria com que esses átomos se encontram, fazendo com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta muito importante na caracterização de materiais, pois possibilita a caracterização de tensões na estrutura do material, da flutuação de composição, de defeitos, de impurezas, etc (FERREIRA, 2014).

A espectroscopia Raman fornece informações sobre o grau de ordem/desordem local da rede cristalina, medindo os modos vibracionais e as respectivas bandas características do sistema analisado, determinando o ordenamento à curta distância das ligações. As medidas das amostras foram realizadas no Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara, em temperatura ambiente, por meio de um espectrômetro T64000 da marca Jobin-Yvon (França). O espectro foi obtido utilizando-se um comprimento de onda de 514,5 nm e laser de argônio, mantendo-se na potência máxima de 8 mW.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microscópicas foram realizadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL JSM5310, a partir de elétrons secundários. As amostras dos pós cerâmicos foram colocadas separadamente em fitas adesivas. Em seguida, um jato de nitrogênio foi aplicado nas fitas, com o intuito de retirar o excesso de pó e espalhar as

partículas. Essa caracterização foi realizada, a fim de se verificar a morfologia das partículas e de determinar o tamanho das mesmas.

3.3.4 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis)

A técnica de Ultravioleta Visível foi realizada para determinar o *band-gap* das diferentes composições do pó cerâmico. O *band-gap* refere-se à diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do material.

Análises de espectroscopia na região do UV-Vis dos pós foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G do Departamento de Química da UFSCar. A energia do gap óptico (E_{gap}) dos materiais foi estimada pelo método proposto por Kubelka-Munk (KUBELKA; MUNK-AUSSIG, 1931). O método de refletância difusa é mais empregado que o de transmissão, já que possibilita extrair informações das propriedades ópticas de pós cristalinos e filmes finos amorfos. Fenômenos de espalhamento, principalmente em suspensões coloidais, resultam em uma substancial perda de energia, assim, o método de Kubelka-Munk permite a obtenção do gap óptico com maior precisão. Neste caso, a equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda é dada pela equação a seguir:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (2)$$

Onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka Munk ou refletância difusa da camada relativa ao padrão pouco ou não absorvedora (KUBELKA; MUNK-AUSSIG, 1931). Neste caso, o MgO foi utilizado como padrão para a obtenção do termo $(R_{\infty} = \frac{R_{sample}}{R_{MgO}})$, k é o coeficiente de absorção molar dos pós de $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}: X\% Cr^{3+}$ e s é o coeficiente de espalhamento. O gap óptico (E_{gap}) e o coeficiente de absorção de um óxido semiconductor (α) estão relacionados por meio da equação a seguir:

$$\alpha h\nu = C_1 (R_{\infty} (h\nu - E_{gap}))^n \quad (3)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção linear; $h\nu$ é a energia dos fótons; C_1 é uma constante proporcionalidade; E_{gap} é o gap óptico; e n é uma constante associada a diferentes

tipos de transição eletrônica ($n = \frac{1}{2}$ para transições permitidas e diretas, $n = 2$ para transições permitidas indiretas, $n = \frac{3}{2}$ para transições proibidas diretas e $n = 3$ para transições proibidas indiretas).¹

3.3.5 Medidas de Fotoluminescência (FL)

Essa técnica foi realizada a fim de verificar a resposta fotoluminescente dos pós cerâmicos à base de germanato de gálio-zinco.

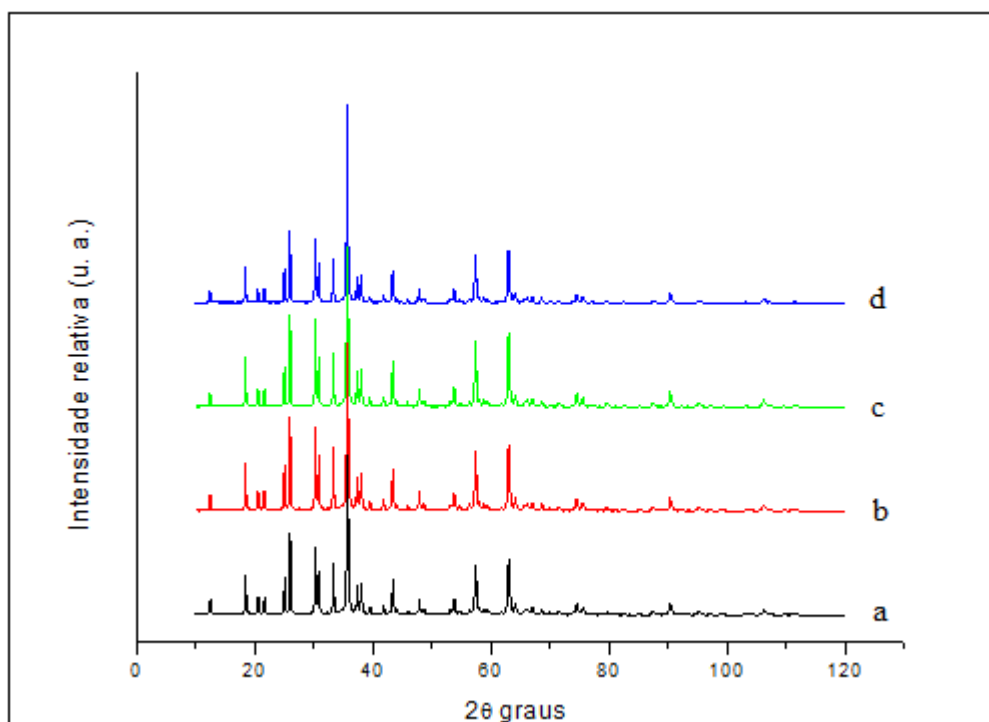
Os espectros de fotoluminescência foram coletados com um monocromador modelo Jarrel-Ash Monospec e um fotomultiplicador Hamamatsu R446. Foi utilizado comprimento de onda de 350,7 nm (2,57 eV) de um laser de íons de criptônio (Coherent Innova), de modo que sua superfície foi mantida a 200 mW. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente (NAKATA; et al, 2015).

4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 9 apresenta os difratogramas das quatro composições dos pós cerâmicos.

Figura 9 – Difratogramas de raios X para as composições: a – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$; b – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} ; c – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,75% Cr^{3+} ; d – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} .



Fonte: (Autor)

A partir da Figura 9 é possível notar que a adição de cromo não gera alterações significativas na posição dos picos (ângulos), nem na intensidade dos mesmos. Isso indica, portanto, que, mesmo com a adição de dopante, não há transformação de fase na estrutura. O cromo trivalente pode atuar, por exemplo, substituindo íons na rede cristalina. A Tabela 4 apresenta os valores das intensidades dos picos, bem como os ângulos de difração referentes aos difratogramas da Figura 9, comprovando a baixa variabilidade dos espectros em relação aos eixos X (2θ) e Y (intensidade em unidades arbitrárias).

Tabela 4 – Intensidade dos picos e ângulos da difração de raios X.

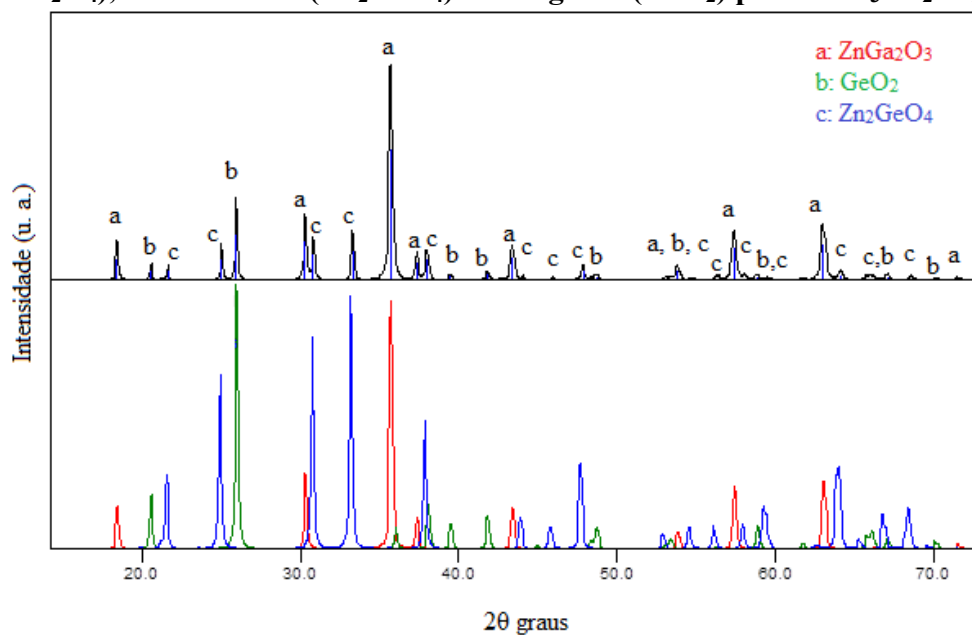
Amostra pura		Amostra com 0,5% de cromo		Amostra com 0,75% de cromo		Amostra com 1% de cromo	
Intensidade do pico (u. a.)	2 Θ	Altura do pico (u. a.)	Deslocamento em 2 Θ , em relação à amostra sem dopante	Altura do pico (u. a.)	Deslocamento em 2 Θ , em relação à amostra sem dopante	Altura do pico (u. a.)	Deslocamento em 2 Θ , em relação à amostra sem dopante
1544,08	12,50	1513,19	0	1327,91	0	1397,00	0
3860,19	18,26	4786,64	0	4786,64	0	3458,73	0
1945,54	20,65	1914,65	0	1914,66	0	1327,90	0
1945,54	21,63	2099,94	0	1729,37	0	1729,36	0
3860,19	25,05	4416,06	0	4014,60	0	3458,73	0
8090,96	26,03	9017,41	0	9017,41	0	6917,46	0
6732,18	30,43	8060,08	0	8646,83	0	5960,13	0
5218,98	33,15	5960,13	0	5558,68	0	4416,06	0
12507,0	35,87	11920,3	0	12105,6	0	13834,9	0
3088,16	37,22	3242,56	0	3242,56	0	2501,4	0
3273,45	37,88	3644,02	0	3644,02	0	2871,98	0
3674,91	43,31	4014,6	0	4601,35	0	3242,56	0
1729,37	53,80	1914,65	0	2099,95	0	1142,62	0
5002,81	57,55	5558,67	0	6145,43	0	4416,06	0
5774,85	62,93	6516,00	0	7288,04	0	5188,1	0
1544,08	90,38	1327,90	0	1513,20	0	1142,62	0

Fonte: (Autor)

Através do programa Search-Match foram feitas as análises dos difratogramas de raios X, de maneira que nenhuma estrutura presente nesse programa apresentou exatamente os mesmos picos que esses materiais. Buscou-se, portanto, a estrutura na literatura, a qual apontou que a fase do germanato de gálio-zinco na estequiometria $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ gera três fases, sendo elas: cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) (LI; et al, 2014). Os difratogramas das figuras 4 e 9 são bastante semelhantes, sendo que os picos concordam nas respectivas posições, confirmando a presença das três fases nas composições de germanato de gálio-zinco do presente trabalho.

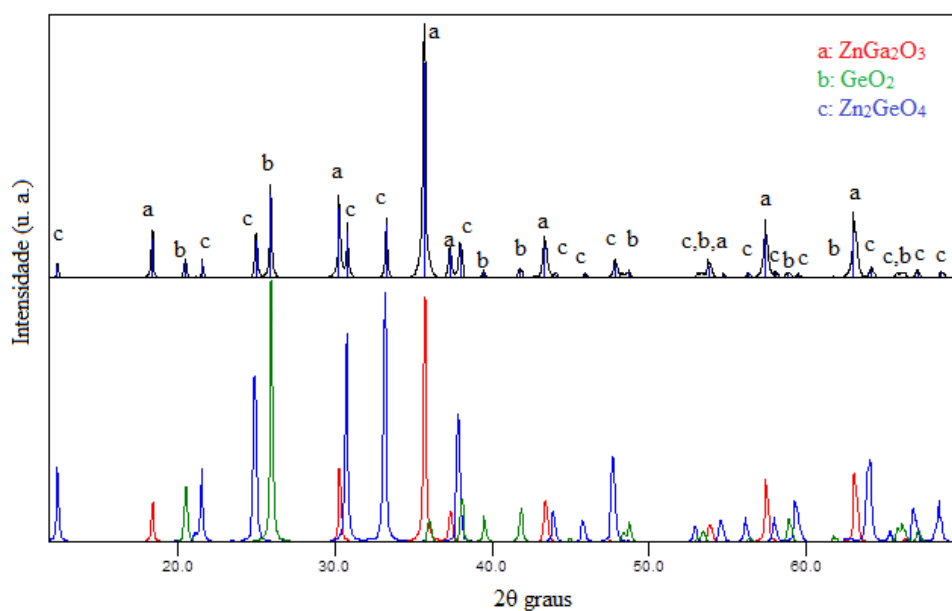
Com o intuito de confirmar a presença dessas três fases, fez-se uma análise isolada no Search-Match para cada um dos materiais em estudo neste trabalho. As figuras 10-13 apresentam a identificação pico a pico referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2).

Figura 10 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$.



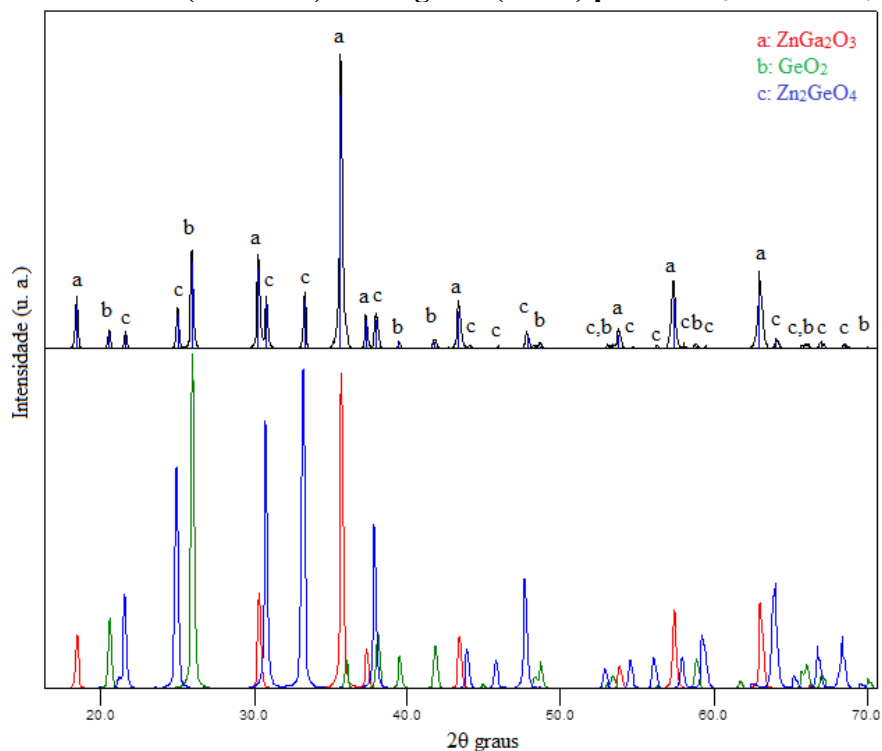
Fonte: (Autor)

Figura 11 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+}



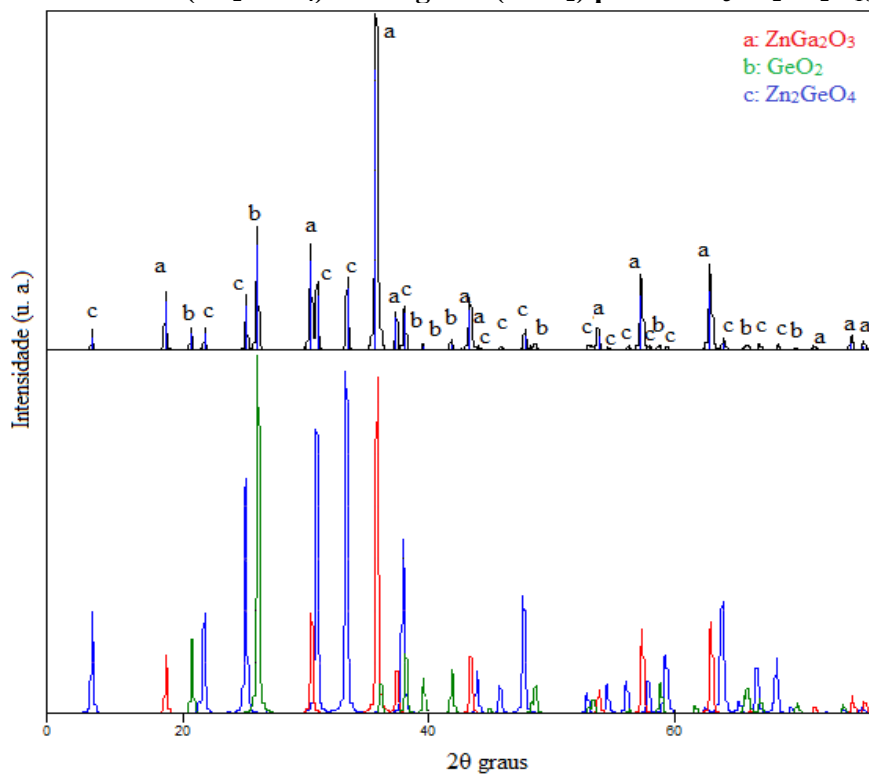
Fonte: (Autor)

Figura 12 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,75% Cr^{3+} .



Fonte: (Autor)

Figura 13 – Análise pico a pico das difratometrias de raios X referentes às fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2) para o $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} .



Fonte: (Autor)

Das figuras 10-13 observa-se para as quatro composições de germanato de gálio-zinco a presença das fases cúbica (ZnGa_2O_4), romboédrica (Zn_2GeO_4) e hexagonal (GeO_2). De fato, o cromo não gerou transformação de fase na estrutura.

Pelas regras de Hume-Rothery é possível prever a possibilidade de substituição do íon cromo na rede cristalina. As regras de Hume-Rothery envolvem quatro regras básicas, sendo elas:

- 1) Tamanho atômico: os raios devem distinguir em no máximo 15%;
- 2) Estrutura: devem ser as mesmas;
- 3) Valência química: soluto e solvente devem diferenciar-se na valência química em no máximo uma unidade;
- 4) Eletronegatividade: devem ser as mais próximas possíveis.

Levando tais regras em consideração, construiu-se a Tabela 5 a seguir com as informações indicadas nas regras acima.

Tabela 5 – Valores para as Regras de Hume-Rothery.				
Elemento	Zn	Ga	Ge	Cr
Raio atômico	134 pm	135 pm	122 pm	140 pm
Estrutura	hexagonal	ortorrômbico	Cúbica de face centrada	Cúbica de corpo centrado
Valência	2+	3+	4+	3+
Eletronegatividade	1,65	1,81	2,01	1,66

Fonte: (Autor)

Através da análise da Tabela 5 apenas, observa-se que, dentre as opções, certa probabilidade de que o cromo substitua o germânio na rede, a priori. No entanto, as eletronegatividades têm uma diferença significativa e é improvável que um íon com menor valência substitua um de maior valência. Os raios variam em 14,75%, estando dentro da faixa aceitável.

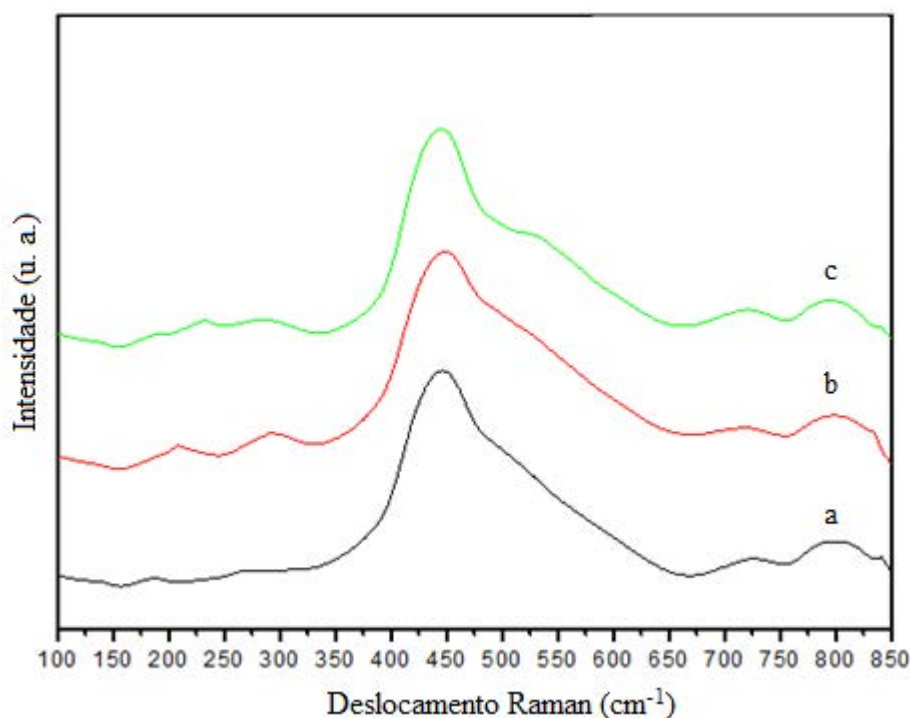
Embora as estruturas do gálio e do cromo sejam diferentes, a literatura aponta uma grande facilidade dos íons Cr^{3+} em substituir íons Ga^{3+} (PAN; LU; LIU, 2011). Tais

substituições ocorrem em sítios octaédricos distorcidos e a força de campo do cristal hospedeiro é adequado para o Cr^{3+} alcançar emissão fosforescente. O fenômeno da fosforescência é atribuído essencialmente pela transição proibida de spin ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (700nm) e pela transição permitida ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (650 - 1600 nm).

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 14 a seguir apresenta as curvas de Raman para as composições, cujas quantidades de dopante adicionadas foram: 0% Cr^{3+} ; 0,5% Cr^{3+} e 1,0% Cr^{3+} .

Figura 14 – Espectroscopia Raman para: a – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$; b – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} ; c – $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} .



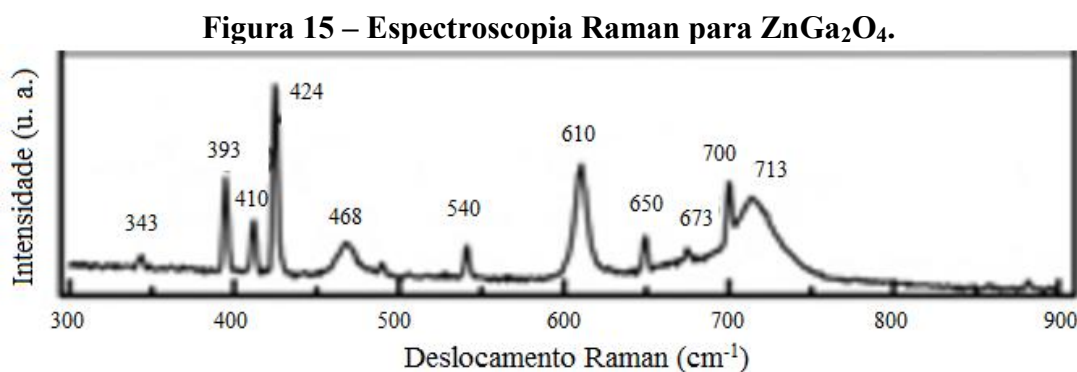
Fonte: (Autor)

A Figura 14 mostra que as três curvas possuem um modo principal relativamente próximo (em torno de 440 cm^{-1}). No entanto, à medida que se adiciona cromo na composição, esse modo tende a ficar mais estreito. Possivelmente, a adição do cromo tende a aumentar a simetria da estrutura, uma vez que estruturas mais assimétricas apresentam maiores níveis de deslocamento Raman, ou seja, maior diferença entre energia a incidida e a espalhada.

As pequenas mudanças na intensidade correspondentes aos modos Raman entre 100 e 350 cm^{-1} , e entre 700 e 850 cm^{-1} podem ser devidas à presença de vacâncias de oxigênio.

O modo principal presente na Figura 14, em torno de 440 cm^{-1} , é devido ao ZnGa_2O_4 , cujo um dos modos Raman ocorre em torno de 420 cm^{-1} (GORKOM; HAANSTRA; BOOM, 1973 ; LI; et al, 2015). A presença do íon cromo altera a energia de ligação, resultado em pequenas variações no modo Raman.

A Figura 15 apresenta a espectroscopia Raman para o ZnGa_2O_4 , na forma de pó:



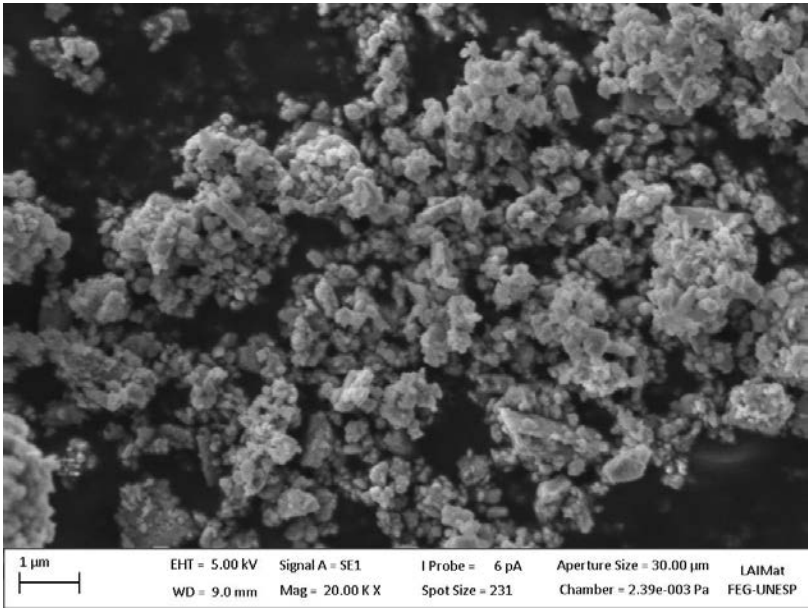
Fonte: (Adaptado de LI, et al, 2015)

Da Figura 15, nota-se que para deslocamento Raman em 424 cm^{-1} , há um modo que se associa ao modo principal apresentado na Figura 11, referente ao germanato de gálio-zinco estudado nesse trabalho.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

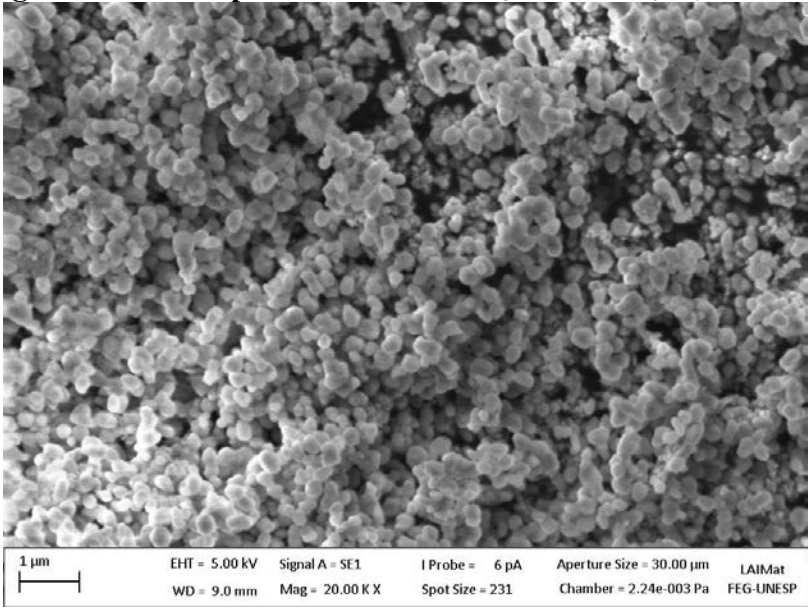
As micrografias foram realizadas objetivando-se a análise da morfologia (forma e tamanho) das partículas dos pós cerâmicos. As Figuras 16-19 apresentam tais micrografias.

Figura 16 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$.



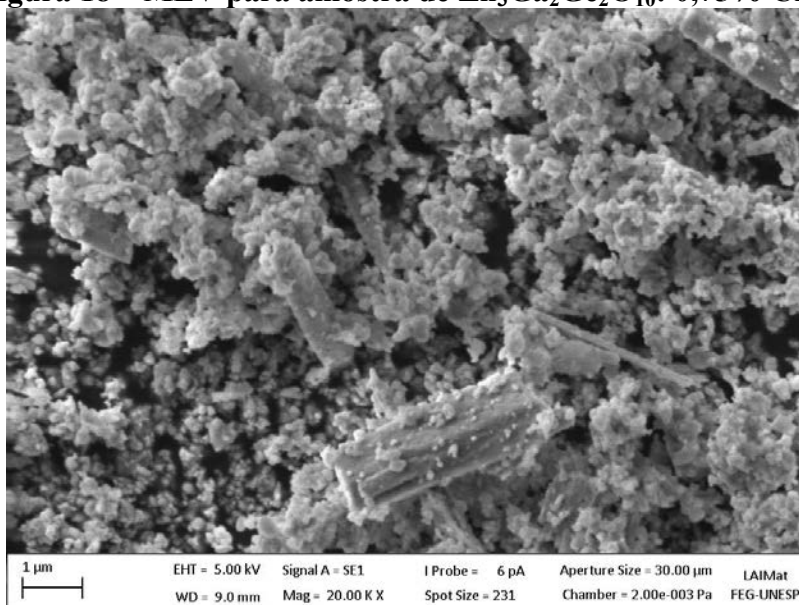
Fonte: (Autor)

Figura 17 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} .



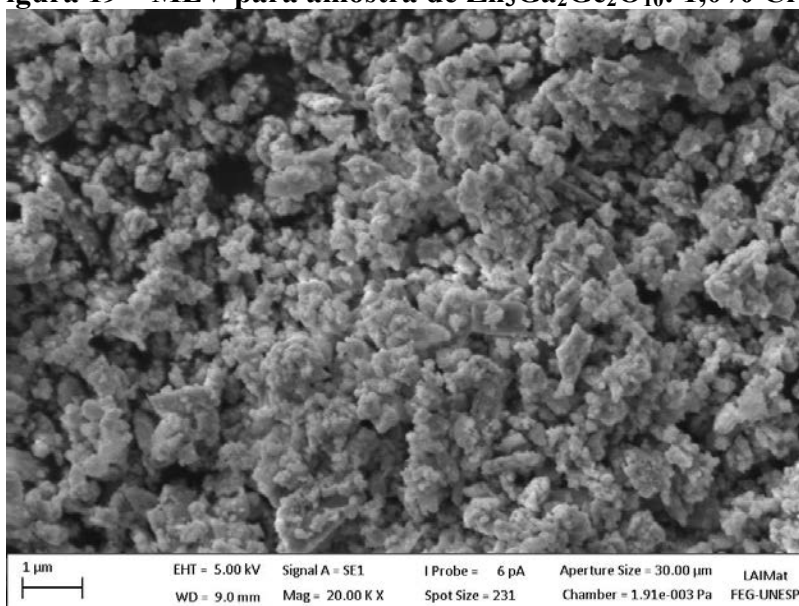
Fonte: (Autor)

Figura 18 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,75% Cr^{3+} .



Fonte: (Autor)

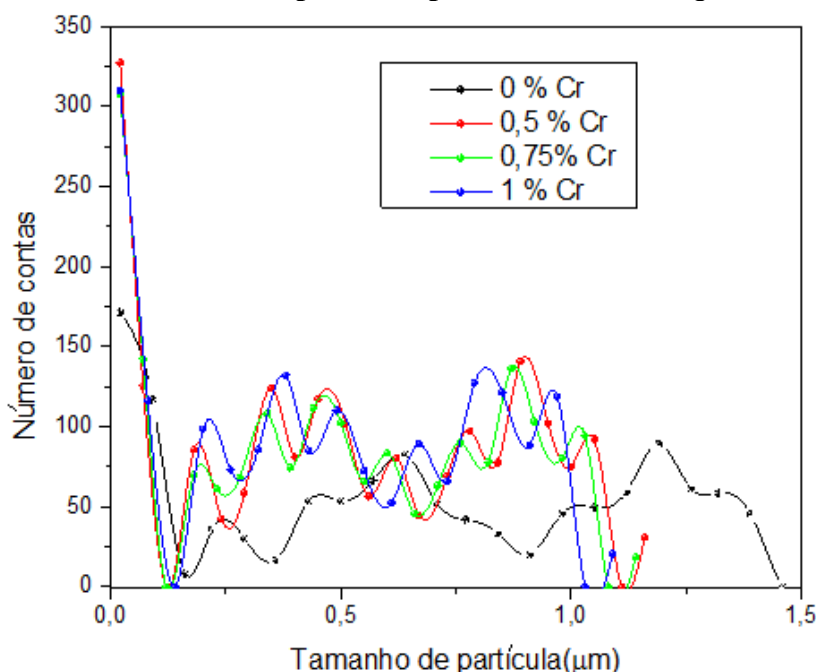
Figura 19 – MEV para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} .



Fonte: (Autor)

Fez-se uma análise das quatro imagens acima a partir do programa ImageJ, com o intuito de se ter uma ideia do tamanho das partículas. Tal análise está representada pela Figura 20.

Figura 20 – Tamanho médio de partícula para amostras das quatro composições.



Fonte: (Autor)

Pode-se perceber que a adição de Cr^{3+} diminui o tamanho médio das partículas, de modo que estas têm, no máximo, cerca de $1,1 \mu\text{m}$, ou seja, $1,1 \times 10^{-6} \text{ m}$. É evidente, também, a presença de maior número de aglomerados, uma vez que a diminuição do tamanho de partícula aumenta a área superficial, resultando em aglomerações.

Há uma distribuição aleatória das partículas. No entanto, as distribuições seguem o mesmo padrão entre as amostras com presença do íon cromo, e estas por sua vez, são bastante diferentes da distribuição do tamanho de partículas da amostra sem dopante.

Além disso, nota-se que a amostra 0,75% Cr apresenta partículas alongadas (de 2 a $3 \mu\text{m}$) e que não são registradas na curva da Figura 20, pois a análise geral foi realizada considerando-se as partículas com a morfologia mais recorrente e notória nas micrografias, as quais possuem formato arredondado.

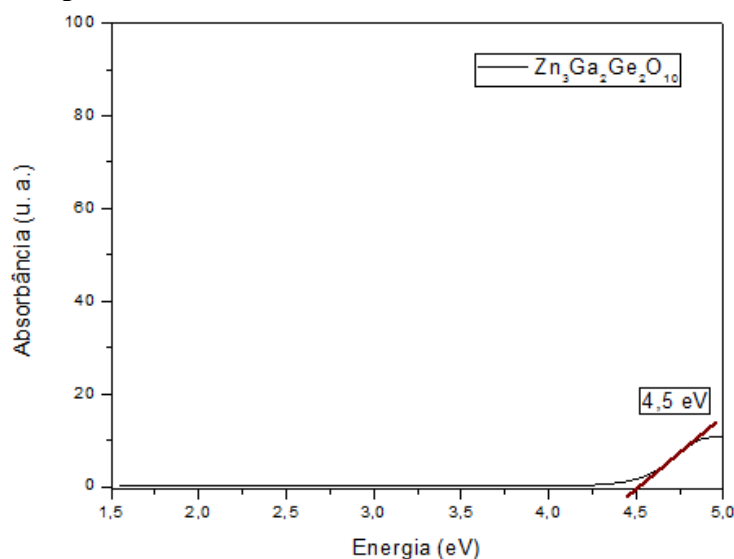
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

A técnica de UV-vis foi realizada com o intuito de se determinar o *band-gap* dos pós cerâmicos. A modelagem matemática utilizada para a confecção das curvas está descrita no item 3.5. Após a plotagem dos gráficos de Absorbância X Energia, os valores de *band-gap*

foram obtidos prolongando-se a região mais linear da curva até a intercepção no eixo X (Energia). O ponto interceptado na abscissa refere-se ao valor do *band-gap* em eV.

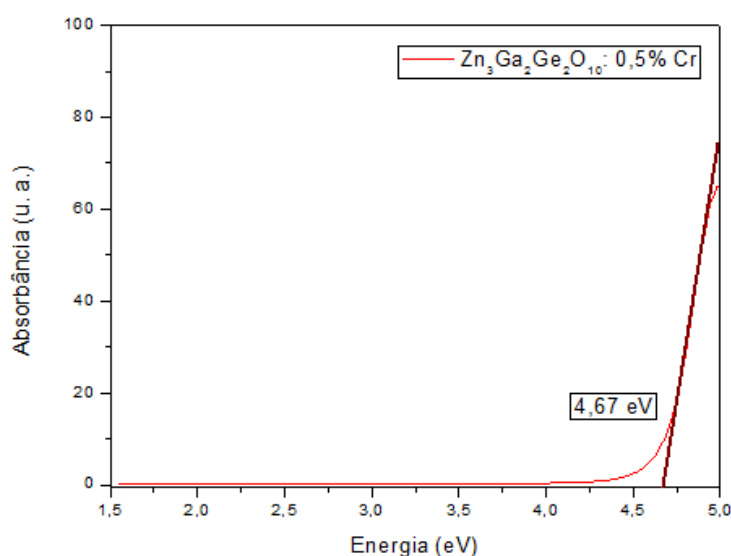
As Figuras 21-24 representam os gráficos de Absorbância X Energia para as composições sem adição de cromo, com 0,5% Cr, com 0,75% Cr e com 1,0% Cr, respectivamente.

Figura 21 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$, a fim de determinar o *band-gap*.



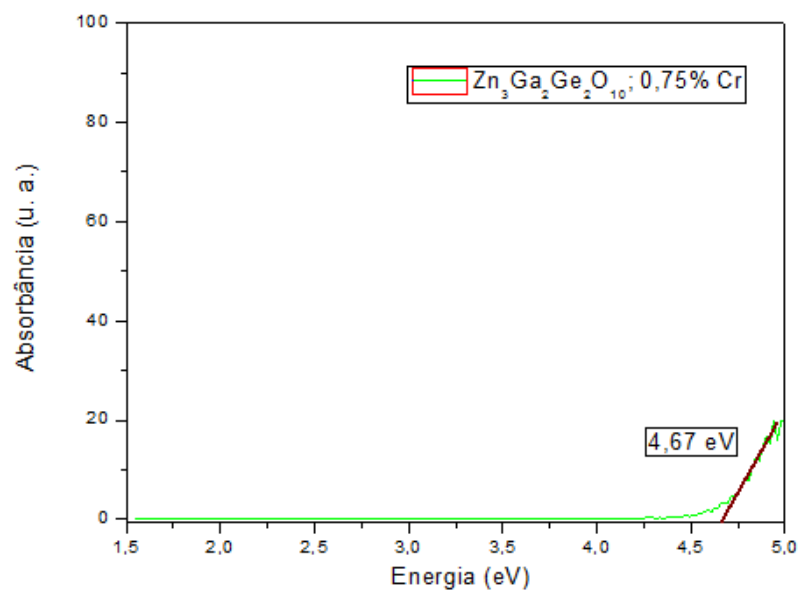
Fonte: (Autor)

Figura 22 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,5% Cr^{3+} , a fim de determinar o *band-gap*.



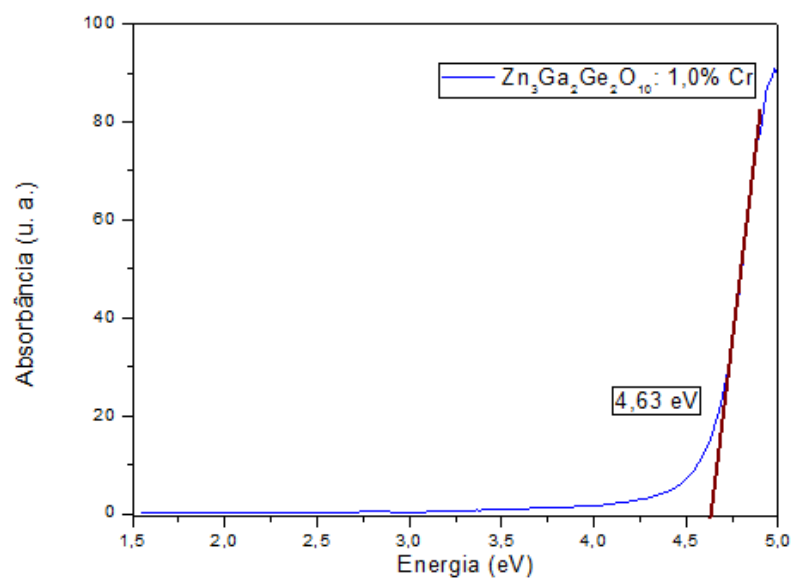
Fonte: (Autor)

Figura 23 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 0,75% Cr^{3+} , a fim de determinar o *band-gap*.



Fonte: (Autor)

Figura 24 – UV-vis para amostra de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: 1,0% Cr^{3+} , a fim de determinar o *band-gap*.



Fonte: (Autor)

A Tabela 6 sintetiza os valores de *band-gap* encontrados:

Tabela 6 – Valores de *band-gap* para as quatro composições de germanato de gálio-zinco.

Composição	<i>Band-gap</i> (eV)
$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$	4,50
$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}: 0,5\%\text{Cr}^{3+}$	4,67
$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}: 0,75\%\text{Cr}^{3+}$	4,67
$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}: 1,0\%\text{Cr}^{3+}$	4,63

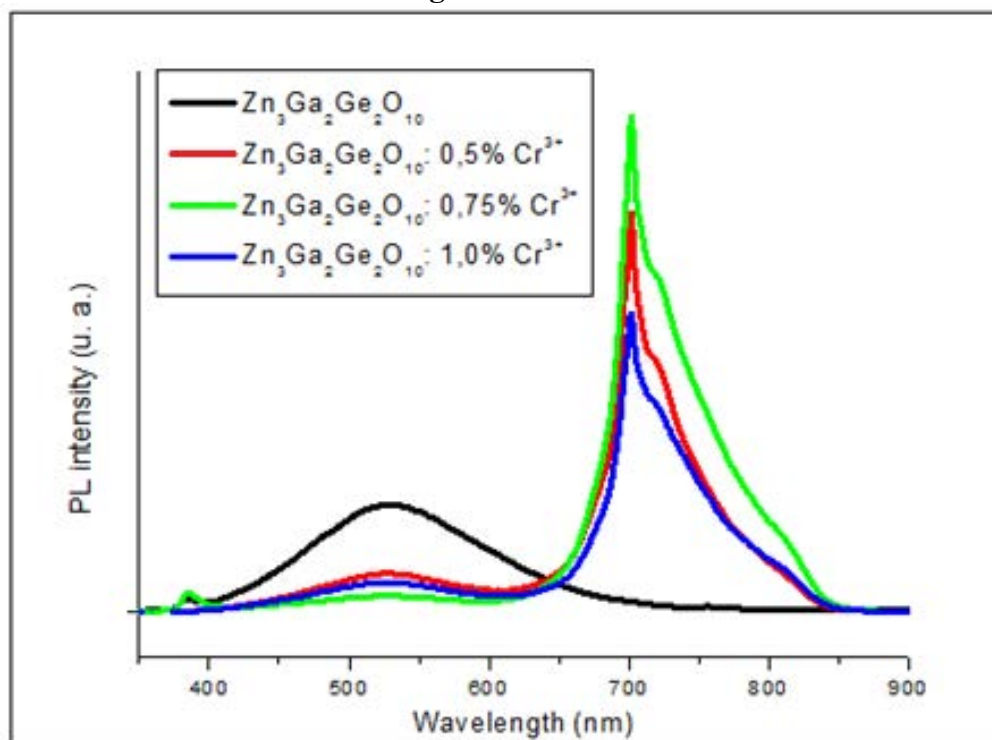
Fonte: (Autor)

Com base na Tabela 6, nota-se que a adição do cromo aumenta o valor do *band-gap*, independente da quantidade de dopante adicionada. Para as 3 composições dopadas, há diferentes níveis de energia entre a banda de condução e a banda de valência, quando comparadas ao $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$. A quantidade de intermediários de energia dentro da banda de condução e da banda de valência decorrentes de defeitos estruturais (distorções e/ou vacâncias de oxigênio, por exemplo) decorrentes da adição do cromo tenderiam a diminuir o *band-gap*. No entanto, a transição proibida $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ promovem estados excitados aumentando a energia.

4.5 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência foram realizadas a fim de se determinar qual das composições apresenta a melhor resposta em relação a essa propriedade. Os resultados de tais medidas encontram-se na Figura 25.

Figura 25 – Medidas de fotoluminescência para as quatro composições do germanato de gálio-zinco.



Fonte: (Autor)

O íon cromo atua de forma fundamental no processo de liberação de energia sob a forma de luz visível. O germanato de gálio-zinco sem dopante apresenta um pico de FL de intensidade relativamente baixa em torno de 525 nm de comprimento de onda na região do verde do espectro de luz.

Nas três composições dopadas, observam-se picos mais intensos de FL (que variaram apenas em dimensão, mas não em formato) em 700 nm de comprimento de onda, correspondente à região do vermelho. O germanato de gálio-zinco com a adição de 0,75% foi o que mostrou a resposta luminescente mais expressiva. Em outras palavras, nesta composição, o íon cromo foi capaz de preencher de maneira mais eficaz os sítios octaédrais da estrutura cúbica e gerar defeitos nas estruturas cristalinas, favorecendo a fotoluminescência. O cromo trivalente com a sua capacidade de atuar como armadilha na rede promove persistência da fotoluminescência.

Para sistemas ópticos, cujos campos cristalinos são mais fracos, o primeiro estado excitado é 4T_2 (4F), enquanto que para campos cristalinos mais fortes, o primeiro estado excitado é 2E (2G). A região de cruzamento entre os níveis 2E e 4T_2 é chamado de campo cristalino intermediário. Quando o íon excitado encontra-se em campo cristalino

intermediário, ele pode relaxar a partir do estado $2E$ ou do $4T_2$ (SOSMAN; et al, 2007). Na figura 26, o pico de intensidade em 700 nm é devido à transição proibida de spin $2E \rightarrow 4A_2$, que ocorre justamente neste comprimento de onda. Tal transição ocorre por causa da interação spin-órbita (acoplamento) do quarteto $4T_2$ (ou seja, estado menos excitado da transição permitida $4T_2 \rightarrow 4A_2$) sobre as funções das ondas eletrônicas do dubleto $2E$ (GRINBERG, 1993 ; ARAUJO; FILHO, 2003). A transição $2E \rightarrow 4A_2$ é proibida, pois de um estado para outro há mudança tanto de spin quando de número quântico. Transições proibidas são raras de ocorrem e são bastante energéticas. Por isso, há um pico intenso de fotoluminescência em 700nm na figura 25. Já o decaimento de menor intensidade, próximo a 750nm, do lado direito do pico mais intenso refere-se à transição permitida $4T_2 \rightarrow 4A_2$, menos intensa.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu analisar uma interessante propriedade que alguns materiais cerâmicos apresentam: a fotoluminescência. Observou-se que, para o germanato de gálio-zinco, a adição de 0,75% do íon cromo trivalente proporcionou a melhor propriedade fotoluminescente, dentre as composições analisadas. Isso significa que essa quantidade de dopante foi capaz de substituir os íons gálio em sítios octaédrais distorcidos e de gerar defeitos na estrutura de maneira mais satisfatória.

A presença do cromo é essencial, pois este atua como armadilha na estrutura, captando energia de excitação e liberando-a gradualmente, culminando em um maior tempo de pós-luminescência. Neste contexto, a transição proibida de spin $^2E \longrightarrow ^4A_2$ permite que tal fenômeno ocorra.

Além disso, a presença de Cr^{3+} influencia outros parâmetros do pós cerâmicos, de modo que aumentou o *band-gap* e gerou a diminuição do tamanho médio das partículas. A curto alcance, o cromo foi capaz de causar interferências na rede cristalina, observadas pela alteração no espectro Raman. Já a longo alcance, o dopante não gerou alterações, uma vez que não houve transformação de fase. Tal fato é verificado pelo espectro de difração de raios X, onde as posições e alturas dos picos para cada composição são praticamente as mesmas.

Por fim, conclui-se que o presente trabalho contribuiu com o tema das cerâmicas fotoluminescentes a base de germanato de gálio-zinco, uma vez que a literatura mostrava, até então, apenas a composição dopada com 0,5% de cromo. Observou-se através deste estudo que a adição de 0,75% Cr^{3+} intensifica a propriedade fosforescente.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, pretende-se realizar técnicas de análise térmica (dilatometria e termogravimetria), a fim de determinar as temperaturas ótimas de calcinação e sinterização. Avaliar-se-á a propriedade fotoluminescente do material na forma de bulk. Além disso, deseja-se fazer um estudo comparativo de dois métodos de sinterização: por forno convencional e por forno de micro-ondas. Para tanto, será realizado o estudo da prensagem, com o intuito de definir o valor da menor pressão, que implicará na maior densidade dos discos cerâmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo. v. 48, n.305, p. 34-37, jan. 2002.

ARAUJO, T. S.; FILHO, J. B. S. **Hidroxiapatita pura e dopada com Hidroxiapatita pura e dopada com Cr³⁺**: produção, propriedades e aplicação em biosensores. 1. ed. Aracaju: 2006. 72 p.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. **Luminescent materials**. 1. ed. Nova Iorque: Springer-Verlag, 1994.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. ed. Nova Iorque: Springer, 2013.

DE CHERMONT, Q. L. M. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. **European Organization for Nuclear Research**, Geneva, v. 104, n. 22, p. 9266–9271, dec. 2006.

FERREIRA, G. **Estudo das propriedades ópticas e vibracionais de filmes de GaN dopados com Mn elaborados por RF Magnetron Sputtering Reativo**. 104 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

VAN GORKOM, G. G. P. et al. Infrared and Raman spectra of the spinel ZnGa₂O₄. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 1, n. 5, p. 513-519, 1973.

GRINBERG, M. $2E \rightarrow 4A_2$ fluorescence of Cr^{3+} in high and intermediate field garnets. **Journal of luminescence**, v. 54, n. 6, p. 369-382, 1993.

HÖLSÄ, Jorma. Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence. **Electrochem. Soc. Interface**, v. 18, n. 4, p. 42-45, 2009.

KATAYAMA, Yumiko; UEDA, Jumpei; TANABE, Setsuhisa. Effect of Bi_2O_3 doping on persistent luminescence of $MgGeO_3:Mn^{2+}$ phosphor. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 4, p. 613-623, 2014.

KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in $PbWO_4$ single crystals. **physica status solidi (a)**, v. 154, n. 2, p. 779-788, 1996.

KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. **Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche**, **Zeit.Fur.Tech. Physik**. v.12, p. 593–601, 1931.

LI, D. et al. Persistently luminescent and photocatalytic properties of $ZnGa_2O_4$ phosphors. **Materials Research Express**, v. 2, n. 4, p. 046202, 2015.

LI, J. et al. Specific Recognition of Breast Cancer Cells In Vitro Using Near Infrared-Emitting Long-Persistence Luminescent $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}:Cr^{3+}$ Nanoprobes. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 2, p. 138-145, 2015.

DA, S. L. R.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-X: fascinação, medo e ciência. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.

LIU, C. et al. Synthesis, Crystal Structure, and Enhanced Luminescence of Garnet - Type $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Cr^{3+} by Codoping Bi^{3+} . **Journal of the American Ceramic Society**, 2015.

MATSUZAWA, T. et al. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 8, p. 2670-2673, 1996.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. 113 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, 2010.

NAKATA, Mayumi M. et al. A large red-shift in the photoluminescence emission of $\text{Mg}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. **Chemical Physics Letters**, v. 622, n. 1, p. 9-14, 2015.

OLIVEIRA, L. H. **Influência dos íons Cu^{2+} nas propriedades ópticas dos pós de $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ preparados por métodos químicos**. 101 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós Graduação em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ORREGO, G. S. **Fabricação e caracterização de cerâmicas multifuncionais à base de $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ para aplicações ópticas e eletro-eletrônicas**. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais - POSMAT) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

PAN, Zhengwei; LU, Yi-Ying; LIU, Feng. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. **Nature materials**, v. 11, n. 1, p. 58-63, 2012.

POELMAN, Dirk; AVCI, Nursen; SMET, Philippe F. Measured luminance and visual appearance of multi-color persistent phosphors. **Optics express**, v. 17, n. 1, p. 358-364, 2009.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. 1. ed. Nova Iorque: VCH, 1995.

SILVA, I. F. **Espectroscopia de Fotoluminescência**. Campinas. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>>. Acesso em 21 Outubro 2015.

SKOOG, D. A.; et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomsom Learning, 2007.

SMET, Philippe F. et al. Extending the afterglow in CaAl_2O_4 : Eu, Nd persistent phosphors by electron beam annealing. **Optical Materials Express**, v. 2, n. 10, p. 1306-1313, 2012.

SOSMAN, L. P. et al. Fotoluminescência no infravermelho da cerâmica galato de magnésio dopada com cromo trivalente. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 276-283, 2007.

TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMoO_4 por intermédio do método hidrotermal**. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2013.

WU, Yiling et al. Near-infrared long-persistent phosphor of $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$: Cr^{3+} sintered in different atmosphere. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 151, p. 385-389, 2015.

XU, Xiaoqing et al. Broadly tunable emission from Mn-doped zinc gallogermanate phosphors through composition modification. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 11, p. 2433-2440, 2014.

YAN, Wuzhao et al. Near infrared long-persistent phosphorescence in $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor. **Optics express**, v. 18, n. 19, p. 20215-20221, 2010.

YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Phosphor Handbook**, 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

YU, Naiyin et al. Near infrared long-persistent phosphorescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors based on persistent energy transfer. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 23, p. 1110, 2009.