

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados luminescentes à base de CaAl_2O_4

Gabriela Maria Rodrigues da Silva

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Gabriela Maria Rodrigues da Silva

Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados
luminescentes à base de CaAl_2O_4

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

S586s Silva, Gabriela M. R. da
Síntese e caracterização de materiais
nanoestruturados luminescentes à base de CaAl_2O_4
/ Gabriela M. R. da Silva. -- Rio Claro, 2018
50 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio
Claro
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Aluminato de cálcio. 2. Manganês. 3. Cério. 4.

~~Materiais luminescentes. I. Título.~~

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.
Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro.
Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Gabriela Maria Rodrigues da Silva

Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados luminescentes à base de CaAl_2O_4

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

Comissão Examinadora

_____ (orientador)

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe e ao meu pai por tudo, pois sem eles não teria chegado onde estou. Agradeço imensamente pelo apoio que sempre me deram, independente das escolhas, e por todo amor e carinho. Mãe, agradeço por sempre ter acreditado em mim e nunca ter medido esforços para me ajudar no que eu precisasse. Pai, agradeço por sempre me apoiar, mesmo nas ideias um pouco malucas. Eu amo vocês, e vocês são tudo pra mim.

Agradeço aos meus amigos de graduação, que levarei para vida toda, Bruno, Caio, Gustavo, Isabela Guimarães e Isabela Maietto por todos os conselhos, abraços, palavras de motivação, pela paciência e pela amizade, e por terem feito essa jornada mais leve e agradável.

Agradeço a todos os colegas que passaram pela minha vida na graduação e, de alguma forma, acrescentaram algo na minha vida.

Agradeço ao meu amigo, namorado e companheiro de vida, Erik, por todo o amor, incentivo que me deu a força que precisava para continuar e, finalmente, concluir o curso. Agradeço por ter aguentado todas as minhas crises e me ajudado a superá-las, sempre com muito amor.

Agradeço ao meu orientador Alexandre Mesquita por todo o conhecimento passado a mim, por toda a paciência e carinho, por ser uma peça fundamental no meu crescimento profissional. Agradeço por todos os conselhos e por sempre confiar em mim.

Agradeço a minha psicóloga Edna, pois eu tenho certeza que sem ela eu não conseguiria ter chegado até o final.

Agradeço ao meu professor de física do ensino médio, Ricardo Luciano Rodrigues, pois sem ele, dificilmente eu teria feito a graduação em Física. Agradeço por ter me apresentado essa ciência de uma forma tão bonita e inspiradora.

Agradeço a todos os docentes do departamento de Física que, de alguma forma, contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico. Agradeço a todos os técnicos, em especial ao Leandro Xavier, técnico do departamento de Física do Campus de Rio Claro, por ter feito parte de algumas medições e pela paciência em fazê-las.

Agradeço à Maria Inês B. Bernardi do IFSC da USP de São Carlos pela realização das medidas de difração de raios-X e fotoluminescência e ao Manoel Roncon do IFSC da USP de São Carlos pela realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Agradeço ao Vinicius Santana que me ajudou durante todo o estágio no exterior, ao Petr Neugebauer, líder do grupo que tornou a minha ida possível e a todo grupo do CEITEC-Nano da República Tcheca, por ajudarem a enriquecer o meu conhecimento profissional.

Agradeço à FAPESP (processo 16/25225-3) pelo financiamento da pesquisa e pela oportunidade de ter tido a experiência de ter contato com a pesquisa no exterior (processo BEPE 18/09837-4).

RESUMO

Os materiais nanoestruturados vêm sendo extensivamente estudados, não somente pelas novas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos aspectos físicos e químicos que causam tais mudanças. Dentre esses materiais, o aluminato de cálcio (CaAl_2O_4), puro ou dopado, tem recebido atenção em razão de notáveis propriedades fundamentais, versatilidade e potencial para diversas aplicações tecnológicas. Entretanto, não existe consenso na literatura a respeito da natureza da emissão de fotoluminescência nesses materiais nanocristalinos. O CaAl_2O_4 dopado com terras-raras ou metais de transição mostrou propriedades luminescentes interessantes e desde então tem sido investigado como material hospedeiro possível para fósforos persistentes de longa duração. Dentro deste contexto, este trabalho visa realizar a síntese e a caracterização de CaAl_2O_4 puro ou dopado com átomos de Mn e Ce e a correlação com propriedades fotoluminescentes e também realizar a caracterização estrutural do CaAl_2O_4 puro e dopado com átomos de Mn usando a ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX) correlacionando com suas propriedades fotoluminescentes. Neste trabalho, foram utilizados métodos químicos de preparação, como o método dos precursores poliméricos. A caracterização morfológica foi feita através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV). As propriedades estruturais das nanopartículas, bem como suas propriedades físicas e químicas, foram determinadas através de técnicas convencionais como difração de raios X, espectroscopia Raman, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e fotoluminescência. Os resultados obtidos a partir das técnicas citadas anteriormente mostraram que as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ foram preparadas com êxito pelo método dos precursores poliméricos. Os resultados da difração de raios-X mostraram que a 1100 °C não há formação de fases espúrias para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ ao passo que para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ é observada a formação de segunda fase. Os resultados da espectroscopia Raman confirmam a formação da fase monoclinica de grupo espacial P121/n1 e evidenciam também a presença de CeO_2 segregado nas amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$. Pelos resultados de fotoluminescência, é possível concluir que as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ emitem no vermelho pela transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ dos íons Mn^{4+} , apenas na fase monoclinica, ao passo que esta emissão não é observada na fase metaestável de simetria hexagonal do aluminato, sendo observada apenas emissão larga. Com relação às amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$, são observadas três emissões na faixa do UV e visível pelos íons de Ce^{3+} ocuparem diferentes sítios do Ca^{2+} independentemente das simetrias hexagonal ou monoclinica. Em relação aos resultados das medidas de EPR, puderam nos ajudar a descobrir o motivo dos espectros de luminescência serem tão diferentes para as amostras calcinadas a 900 °C e a 1100 °C, sendo porque na amostra calcinada a 900 °C podemos ver Mn^{2+} ao passo que na amostra calcinada a 1100 °C podemos ver Mn^{2+} e Mn^{4+} .

Palavras-chave: Fotoluminescência. Aluminato de cálcio. Raman. EPR. DRX.

ABSTRACT

Nanostructured materials have been extensively studied, not only for the new properties and their possible technological applications, but also for the search for a better understanding of the physical and chemical aspects that cause such changes. Among these materials, pure or doped calcium aluminate (CaAl_2O_4) has received attention due to remarkable fundamental properties, versatility and potential for several technological applications. However, there is no consensus in the literature regarding the nature of the emission of photoluminescence in these nanocrystalline materials. CaAl_2O_4 doped with rare earths or transition metals showed interesting luminescent properties and has since been investigated as a possible host material for long-lasting persistent phosphors. In this context, this work aims to perform the synthesis and characterization of CaAl_2O_4 pure or doped with Mn and Ce atoms and to correlate the photoluminescent properties with structure characterization. In this work, chemical preparation methods were used, such as the polymer precursor method. The morphological characterization was done through techniques such as high-resolution scanning electron microscopy (FEG-MEV). The structural properties of nanoparticles, as well as their physical and chemical properties, were determined by conventional techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance (EPR) and photoluminescence. The results obtained from the above cited techniques showed that the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ samples were successfully prepared by the polymer precursor method. The results of the X-ray diffraction showed that at 1100 °C there is no spurious phase formation for the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ samples whereas for the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ samples the second phase formation is observed. The results of Raman spectroscopy confirm the formation of the P121/n1 space group monoclinic phase and also evidence the presence of CeO_2 secreted in the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ samples. From the results of photoluminescence, it is possible to conclude that the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ samples emit red in the ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ transition of the Mn^{4+} ions, only in the monoclinic phase, whereas this emission is not observed in the metastable phase of hexagonal symmetry of the aluminate, being observed just broad emission. In relation to the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ samples, three emissions are observed in the UV range and visible by the Ce^{3+} ions occupying different Ca^{2+} sites independently of the hexagonal or monoclinic symmetries. Regarding the results of the EPR measurements, they could help us to find out why the luminescence spectra are so different for samples calcined at 900 °C and 1100 °C, because in the sample calcined at 900 °C we can see Mn^{2+} while in the sample calcined at 1100 °C we can see Mn^{2+} and Mn^{4+} .

Keywords: Photoluminescence. Calcium aluminate. Raman. EPR. DRX.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração de célula unitária de estrutura hexagonal do CaAl_2O_4 . Esferas verdes, vermelhas e cinzas representam átomos de Ca, O e Al, respectivamente. ...	19
Figura 2 - Ilustração de célula unitária de estrutura monoclinica do CaAl_2O_4 . Esferas verdes, vermelhas e cinzas representam átomos de Ca, O e Al, respectivamente. ...	19
Figura 3 – Esquema da Difração de Bragg. [21]	24
Figura 4 – As energias para um elétron com $m_s=+1/2$ and $m_s=-1/2$	28
Figura 5 – Os três tipos de interação magnética que podem ocorrer no EPR: (A) Interação Hiperfina, (B) Interação Superhiperfina, (C) Interação spin-spin. Fonte: [27]	28
Figura 6 - Difratoograma de raios X para a amostra CaAl_2O_4 calcinada a 700 °C.	30
Figura 7 – Difratoograma de raios-X da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 900 °C, indicando as posições relativas aos planos de difração da estrutura hexagonal.	31
Figura 8 - Difratoograma de raios-X da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C, indicando as posições relativas aos planos de difração da estrutura hexagonal.	32
Figura 9 - Difratoograma de raios-X das amostras de aluminato de cálcio pura calcinadas a 900 °C e a 1100 °C.	32
Figura 10 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Mn em diferentes concentrações calcinadas a 900 °C.	33
Figura 11 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 900 °C.	34
Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Mn em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.	34
Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.	35
Figura 14 - Espectros Raman das amostras: CaAl_2O_4 e dopadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de manganês calcinadas a 900 °C.	36
Figura 15 - Espectros Raman das amostras de aluminato de cálcio e com incorporação de Mn em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.	37
Figura 16 - Espectros Raman das amostras de aluminato de cálcio e com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.	38
Figura 17 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 900 °C.	38
Figura 18 - Imagem MEV da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C.	38
Figura 19 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Ce calcinada a 900 °C.	39
Figura 20 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Ce calcinada a 1100 °C.	39
Figura 21 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Mn calcinada a 900 °C.	39
Figura 22 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Mn calcinada a 1100 °C.	39
Figura 23 - Gráfico da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Ce calcinada a 900 °C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.	40
Figura 24 - Gráfico da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.	40
Figura 25 - Gráfico da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Ce calcinada a 1100 °C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.	40
Figura 26 - Gráfico da amostra CaAl_2O_4 :1,5% Mn calcinada a 1100 °C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.	40
Figura 27 - Espectros de EPR mostrando a saturação da amostra a 0,5% de Mn calcinada a 900 °C medida a 10 K.	42
Figura 28 - Espectros de EPR mostrando a simulação da amostra de 0,5% de Mn calcinada a 900 °C medida a 10 K.	43

Figura 29 - Espectros de EPR de amostras de aluminato de cálcio não dopada e dopadas com diferentes concentrações de manganês calcinadas a 1100 °C medido a 298 K.	44
Figura 30 – Espectros de fotoluminescência com comprimento de excitação de 350,3 nm das amostras de aluminato de cálcio pura e dopadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de manganês.	45
Figura 31 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 220 nm para as amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ calcinadas a 1100 °C.....	46
Figura 32 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 660 nm para a amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:0,5\% Mn}$ calcinada a 1100 °C.....	47
Figura 33 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm das amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ calcinadas a 900 °C.	48
Figura 34 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 550 nm da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:1,5\% Ce}$ calcinada a 900 °C.	48
Figura 35 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm das amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$ calcinadas a 1100 °C.....	49
Figura 36 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 376 nm da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:1,5\% Ce}$ calcinada a 1100 °C.....	50

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 O Aluminato de Cálcio (CaAl_2O_4)	18
2.2 A fotoluminescência no CaAl_2O_4	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Método dos precursores poliméricos.....	21
3.2 Difração de raios-X (DRX).....	23
3.3 Espectroscopia Raman.....	24
3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência	25
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>EPR – Electron Paramagnetic Resonance</i>)	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Difração de raios-X.....	30
4.2 Espectroscopia Raman.....	35
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	41
4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	44
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

A optoeletrônica tem se tornado uma importante parte de aplicações tecnológicas no nosso cotidiano. Onde quer que a luz é utilizada para transmitir informações, dispositivos semicondutores minúsculos são necessários para a transferência de corrente elétrica em sinais ópticos e vice-versa [1]. Exemplos destes dispositivos incluem diodos luminescentes em rádios e outras aplicações, fotodetectores em portas de elevador e câmeras digitais e lasers de diodo que transmitem chamadas de telefones por meio de fibras ópticas [1]. Tais dispositivos optoeletrônicos fazem uso de sofisticadas interações entre elétrons e luz.

Dispositivos optoeletrônicos trazem juntas propriedades ópticas e eletrônicas no mesmo dispositivo ou no mesmo material [1]. Este material deve permitir a manipulação da luz, a manipulação da corrente elétrica e a interação entre ambas. Metais são excelentes condutores elétricos, mas não permitem a passagem da luz em seu interior. Vidros e materiais dielétricos relacionados podem acomodar e guiar ondas de luz, como em fibras ópticas, mas essencialmente são isolantes elétricos. Semicondutores se situam entre esses dois tipos de materiais, permitem tanto a passagem da corrente elétrica como de luz [1]. Mais do que isso, materiais semicondutores podem ser projetados para a emissão de luz a partir da corrente elétrica e vice-versa [1].

Os materiais luminescentes, a base de luminóforos, possuem grande aplicabilidade em mostradores ou em painéis eletroluminescentes [2]. Alguns tipos de novos luminóforos vêm sendo desenvolvidos para aplicações nas novas tecnologias dos FEDs (display emissor de Campo), em luz de fundo de LCDs (display de cristal líquido) e PDP (painéis mostradores de plasma) [2]. Uma maneira eficaz de construção de dispositivos eletroluminescentes é na forma de compósitos em que materiais inorgânicos luminescentes são incorporados em matriz polimérica [2], [3].

O limite tecnológico dos atuais microdispositivos tem estimulado uma ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude e os nano materiais são considerados uma das opções para atingir esse objetivo [4]. Assim, a escala nanométrica de estruturas de materiais semicondutores está no coração dos modernos dispositivos optoeletrônicos [1].

É bem estabelecido que a obtenção de um determinado material na forma de nanopartículas provoca uma mudança significativa em suas propriedades estruturais, físicas e químicas [5]. Dos fatores mais significativos que causam estas modificações podemos citar o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume, que ocorre à medida que as dimensões das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior (volume) [5]. Este fato afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com outras partículas ou com outros materiais. Os materiais catalisadores são um bom exemplo onde a razão entre a área superficial e o volume da amostra é considerado um fator crítico em seu desempenho. Recentemente, tem sido mostrado também que a obtenção de nano materiais apresentando formas anisotrópicas leva a modificação de suas propriedades físicas e químicas [4].

Ademais, não existe consenso na literatura a respeito da natureza da emissão de fotoluminescência em vários materiais semicondutores nanocristalinos, como materiais com estrutura perovskita ABO_3 (onde $A = Ca, Sr$ e Ba e $B = Zr$ e Ti) [6]. Tem sido mostrado na literatura que a origem de fotoluminescência nesses materiais seria decorrente de distorção no octaedro de oxigênio, éxcitons auto aprisionados, vacâncias de oxigênio, estados de superfície e transferência de carga via defeitos intrínsecos no octaedro de oxigênio [6]–[9].

Assim a redução para escala nanométrica na estrutura dos materiais resulta numa melhora nas propriedades luminescentes, embora não haja consenso com relação aos mecanismos por trás desta melhora. Do ponto de vista da síntese desses materiais, o grande desafio está no controle do processo, permitindo a obtenção de materiais nanoestruturados com composição química, formas e tamanhos homogêneos. Os métodos de obtenção de materiais nano particulados baseados em sínteses químicas parece ser uma das boas opções para vencer tais desafios [10].

O aluminato de cálcio, material estudado em questão, tem sido investigado como hospedeiro possível para luminóforos de longa duração e, quando co-dopado com metais de transições ou terras raras, a eficiência em sua emissão tem sido melhorada. O aluminato de cálcio, podendo ser composto por duas fases, hexagonal ou monoclinica, apresenta a propriedade luminescente e atividade fotocatalítica de

alta eficiência, que pode ter a perspectiva de aplicação para servir como fósforo no dispositivo de exibição e fotocatalisador no tratamento do ambiente, respectivamente [11]. As matrizes de aluminato, por servirem como boa matriz por reduzir o efeito de declínio acentuado na fosforescência, resultam no prolongamento da fosforescência [12].

Além disso, tem sido mostrado que a co-dopagem nesses sistemas causa um aumento na intensidade pós-luminescência mais do que uma ordem de magnitude e um aumento no tempo de decaimento quando comparados com o CaAl_2O_4 não codopado [13]–[16]. A transferência de energia entre o centro de luminescência (Ce^{3+} ou Mn^{4+}) com defeitos associados ao íon de co-dopagem estaria relacionada a maior eficiência na emissão desses materiais luminóforos [14]. Entre os defeitos associados à co-dopagem, pode-se citar a formação de vacâncias de Ca decorrentes da incorporação heterovalente de íons La^{3+} . Todavia, não é mostrado na literatura como defeitos na rede associados com a inserção de vacâncias no sítio do Ca ou mesmo a redução do tamanho de partícula deste material para escala nanométrica interferiria no processo de luminescência em termos dos ativadores e sintetizadores.

Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar a preparação e a caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados. Nosso objetivo final é obter nanocristais luminescentes de alta qualidade, sem a formação de fases secundárias dos sistemas dopados. Pretende-se diretamente estudar a correlação entre as propriedades morfológicas e estruturais (incorporação de átomos substituintes, defeitos intrínsecos, etc.) destes sistemas nanoestruturados com suas propriedades luminescentes. Foram visadas a preparação e caracterização do material CaAl_2O_4 , puro e dopados com Mn e Ce.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Aluminato de Cálcio (CaAl_2O_4)

O aluminato de cálcio é um dos compostos mais amplamente utilizado dentre os aluminatos alcalino-terrosos $\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_{x+3y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr} \text{ e } \text{Ba}$) [13]. Eles são comumente usados como cimentos em uma ampla gama de aplicações, desde construção à restauração dentária [13]. Especificamente o CaAl_2O_4 dopado com terras raras ou metais de transição tem mostrado interessantes propriedades luminescentes com potencial interesse tecnológico [13]–[16]. Assim, os compostos à base de CaAl_2O_4 tem sido investigados desde então como materiais hospedeiros possíveis para luminóforos persistentes de longa duração [17]. Eles são quimicamente estáveis, podem ser facilmente crescidos em forma cristalina, e têm um *band gap* de largura de cerca de 6 eV. [17] Além disso, esses compostos são uns dos poucos materiais que exibem pós luminescência de longa duração após excitação cessada, um fenômeno conhecido como luminescência persistente [13]. A duração deste processo pode ser melhorada pela co-dopagem com outras terras raras [13].

Normalmente, os tempos de vida de íons de terras raras ou íons de metais de transição estão na faixa de submicrosegundos a milissegundos [14]. Por exemplo, os centros de emissão de Ce^{3+} no cristal LiBaF_3 mostram um tempo de decaimento característico de cerca de 25-27 ns [14]. Para o Mn^{2+} em ZnS na forma de nanocristalinas e de *bulk* são 20,5 ns e 1,8 ms, respectivamente. Contudo, o tempo de vida da luminescência destes íons pode ser prolongado para $1\text{-}10^4$ s se houver hospedeiros adequados, como por exemplo o CaAl_2O_4 [14].

O aluminato de cálcio (CaAl_2O_4) apresenta uma estrutura hexagonal metaestável e em uma temperatura de calcinação maior, apresenta uma estrutura monoclinica. Figura 1 ilustra a estrutura hexagonal do material em estudo, enquanto a Figura 2 ilustra sua estrutura monoclinica [16].

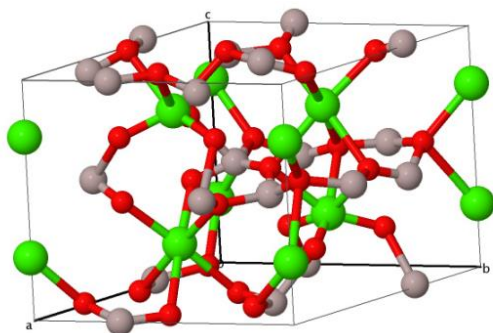


Figura 1 - Ilustração de célula unitária de estrutura hexagonal do CaAl_2O_4 . Esferas verdes, vermelhas e cinzas representam átomos de Ca, O e Al, respectivamente.

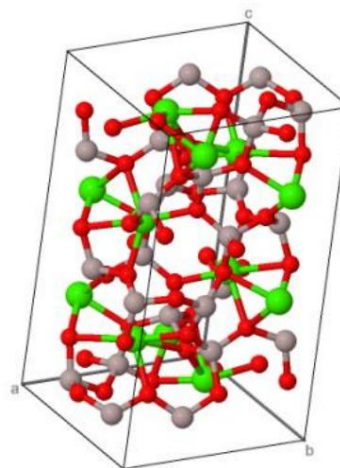


Figura 2 - Ilustração de célula unitária de estrutura monoclinica do CaAl_2O_4 . Esferas verdes, vermelhas e cinzas representam átomos de Ca, O e Al, respectivamente.

2.2 A fotoluminescência no CaAl_2O_4

O aluminato de cálcio é utilizado como matriz quando dopados com metais de transição ou terras raras, e funciona assim como hospedeiro para constituição de um material luminescente. A morfologia da matriz influencia na cor e na luminescência do íon [18]. Quando dopado com metais não é deformada tão facilmente em diversos processos de síntese e pela dopagem com diferentes concentrações é obtido o fenômeno de longa permanência da fosforescência, ou seja, a luminescência que permanece por um longo tempo ao término da fonte de excitação [18]. Esses materiais luminescentes de longa permanência da fosforescência possuem aplicações em detectores de radiação, sensores ópticos, sinais de trânsito, decoração de interiores, iluminação de segurança e LEDS de televisores [18].

Tem sido mostrado na literatura que o método dos precursores poliméricos pode formar materiais em escala nanométrica com certo nível de desordem estrutural, dando origem a defeitos que ocasionam determinada emissão fotoluminescente [19]. Por exemplo, em sistemas como o SrTiO_3 e o CaTiO_3 preparados pelo método dos precursores poliméricos, os octaedros de TiO_6 apresentam certo grau de distorção, gerando níveis intermediários no *gap* de energia, responsáveis por emissão larga nos espectros de fotoluminescência. De acordo com Cao *et al.* há uma emissão no vermelho em torno de 650 nm em amostras CaAl_2O_4 [16]. Entretanto, neste caso esses autores reportam esse

resultado para uma estrutura monoclnica. Os resultados observados no presente trabalho ainda demandam mais estudo para melhor compreenso, como por exemplo se tomos de Mn esto realmente sendo incorporados nos stios de Al ou Ca e se a fase hexagonal no est interferindo na emissao. A fase hexagonal tem sido descrita como metaestvel, sendo que com maiores temperaturas de calcinao poderia ser formada a fase monoclnica [16].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais em estudo foram preparados pelo método dos precursores poliméricos e então caracterizadas as propriedades estruturais pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as propriedades luminescentes por espectroscopia de fotoluminescência. Assim, são apresentadas nas próximas seções os procedimentos experimentais relativos à síntese e caracterização desses materiais.

3.1 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos se baseia na formação de uma rede polimérica orgânica que é obtida através da preparação, que será descrita posteriormente, de uma solução que, ao ser aquecida, é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução [20]. O objetivo ao utilizar-se desse método é reduzir ao máximo a mobilidade dos cátions de forma que esses sejam distribuídos de forma homogênea [20]. Esse método é fundamentado na complexação dos cátions por um ácido hidro carboxílico [20]. Esse processo ocorre com a reação em uma solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, nesse caso o ácido cítrico, que forma um citrato metálico [20]. Nessa solução, é adicionado um di-álcool, nesse caso o etilenoglicol [20]. O grupo hidroxila alcóolico reage com o grupo ácido carboxílico, tendo como produtos desta reação água um produto dímero do éster. Dessa forma, a cadeia polimérica é formada [20].

Neste trabalho, a síntese do aluminato de cálcio foi realizada utilizando os reagentes listados na Tabela 1. Depois, essa cadeia polimérica foi submetida a um tratamento térmico de, no caso, 400 °C para ocorrer sua pirólise, sendo o material orgânico e água eliminados. Para obter a fase inorgânica, que é o desejado, submeteu-se tratamentos térmicos posteriores em temperaturas de acordo com os cátions do material esperado. Nesse caso, houve um tratamento térmico posterior de 900 °C e de 1100 °C.

Tabela 1 – Reagentes utilizados e suas respectivas fórmulas químicas, procedência e grau de pureza.

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth	99,5
Nitrato de alumínio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Vetec	98
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	>99
Acetato de manganês tetrahidratado	$(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	>99
Nitrato de cério III hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	>99

Para a preparação da amostra pura de $CaAl_2O_4$, após realizar os cálculos estequiométricos, em que foi utilizada a proporção 3:1 mols de metal em relação a mols de moléculas de ácido cítrico. Os nitratos de cálcio e de alumínio foram dissolvidos junto com o ácido cítrico em água. O etilenoglicol foi adicionado à esta solução sob agitação na proporção 60:40 em massa de ácido cítrico:etilenoglicol. Nesse processo, o etilenoglicol é o di-álcool como anteriormente citado e o último componente a ser adicionado, uma vez que proporcionará as reações de esterificação.

Após estar com a resina pronta, colocou-se a no forno a 400 °C durante 3 horas, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min com o intuito de promover a pirólise da cadeia polimérica. Posteriormente a esse tratamento térmico, as amostras obtidas foram calcinadas à 900 °C e à 1100 °C durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Para as amostras com dopagens 0,5%, 1,0% e 1,5% de manganês; 0,5%, 1,0% e 1,5% de cério, o preparo foi semelhante ao preparo da amostra pura, com a diferenciação de que ao adicionar ao ácido cítrico apenas os nitratos de alumínio e

de cálcio, adicionou-se também o acetato de manganês e o nitrato de cério com suas respectivas porcentagens calculadas.

3.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica utilizada para a análise da estrutura cristalina de um material [21]. A técnica para analisar essa estrutura se baseia na presença de uma rede cristalina ou na periodicidade do arranjo atômico [20]. Essa técnica foi utilizada após cada tratamento térmico com o intuito de determinar qual fase descreve a estrutura, determinar os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito do material [21].

Nessa técnica, os raios X ao atingirem um material são capazes de ser espalhados de forma elástica, sem haver perda de energia pelos elétrons de um átomo [22]. Após a colisão com o elétron, o fóton de raios X muda sua trajetória mantendo a mesma fase e energia do fóton que incidiu. Nesse caso, é possível dizer que a onda eletromagnética é absorvida de forma instantânea pelo elétron e emitida novamente. Dessa forma, cada elétron é o centro de emissão de raios X [22].

Ao considerar dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, para que a difração de raios X ocorra, há condições que dependem do caminho que os raios X percorrerão e do comprimento de onda da radiação que irá incidir. Isso pode ser expresso pela Lei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde n : número inteiro, a ordem de difração; λ : comprimento de onda; d : distância entre os planos dos átomos e θ : ângulo de incidência dos raios X [22]. A Figura 3 mostra o esquema da Difração de Bragg.

O difratômetro utilizado foi o Rigaku Rotaflex RY200B, radiação $K\alpha$ do cobre – 50 KV, 100 mA, 1,5405 Å. Esta caracterização foi realizada em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

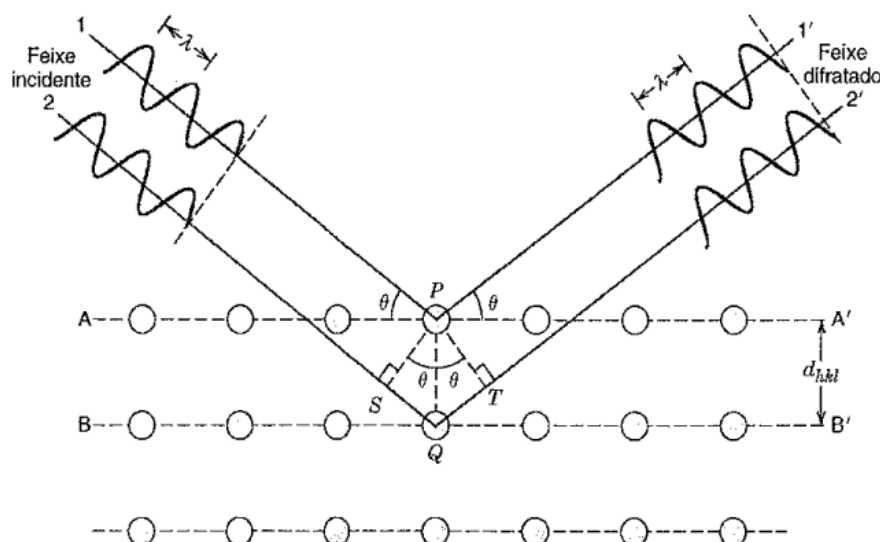


Figura 3 – Esquema da Difração de Bragg. [21]

3.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para analisar as propriedades ópticas do material, dando informação a respeito da densidade de defeitos e, a partir da indexação dos modos de vibração associados à estrutura pode também ser utilizada como técnica complementar de caracterização microestrutural [23].

O efeito Raman se baseia na ideia de espalhar a luz inelasticamente pela matéria [24]. Um feixe de luz monocromático, ao ser espalhado pelas moléculas de um composto, é possível verificar que uma pequena parte dessa luz espalhada tem uma frequência diferente de quando incidiu [24].

O que observamos ao fazer a espectroscopia Raman, é o chamado espectro Raman, e esse é observado quando um feixe de luz de radiação atravessa uma amostra que tem moléculas que sofrem uma alteração em sua polarizabilidade à medida que vibram [24]. Quando essa polarizabilidade varia, essa variação ocorre quando a densidade eletrônica se contrai e sofre um alongamento alternado [24]. A partir desta variação, pode-se resultar na modulação da luz espalhada na frequência de vibração [24]. Assim, o dipolo oscilante induzido é capaz de irradiar nas frequências que correspondem a soma e a diferença da frequência em relação as frequências vibracionais moleculares [24].

O espectro Raman foi medido com um espectrofotômetro MicroRaman MonoVistaCRS Raman do S&I, com o auxílio do Leandro Xavier, técnico de laboratório. As amostras foram irradiadas com um laser focado em um microscópio Olympus. Para a excitação na geometria de retrodifusão, utilizou-se a linha 633 nm de um laser He-Ne com 35 mW.

3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Como o principal objetivo do projeto é preparar materiais luminóforos à base de aluminato de cálcio, sendo associado também com co-dopagem de terras raras, pretendendo melhora na eficiência na emissão luminescente, foram realizadas então medidas de fotoluminescência de espectros de emissão. Ao analisar as bandas de emissão nessa medida, isso nos dá a informação a respeito da densidade de defeitos contidos na amostra através da formação de níveis aceitadores ou doadores. A qualidade da formação do cristalino pode ser avaliada também através da eficiência da emissão luminescente.

Para os espectros de fotoluminescência das amostras pura e dopadas com manganês calcinadas a 900 °C foram coletados com um monocromador Jarrel-Ash Monospec e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446. O comprimento de onda excitante de 350,7 nm de um laser de íon de kriptônio (Coherent Innova) foi utilizado; A saída do laser foi mantida a 200 mW.

Os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com manganês calcinadas a 1100 °C, e das amostras dopadas com cério calcinadas a 900 °C e a 1100 °C, foram medidos utilizando um espectrofluorímetro modelo VarianCary Eclipse. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os elétrons secundários e os retro espalhados são sinais de maior interesse para a formação da imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura [25]. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície [25]. Os sinais dos elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, sendo os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os sinais dos elétrons retro espalhados fornecem imagem característica de variação de composição [25]. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento necessário

para os estudos nas mais diversas áreas, como eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc [25]. De um modo particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, que só são possíveis de serem observadas no MEV [25].

Essa técnica foi utilizada com o intuito de determinar o tamanho do grão das amostras CaAl_2O_4 , $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}$. As imagens foram obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. Para cada amostra, foi feita a distribuição do tamanho do grão aplicando uma distribuição gaussiana. Desse modo, foi possível determinar o tamanho do grão das amostras.

3.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR – *Electron Paramagnetic Resonance*)

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) tem sido utilizada para identificar e estudar centros paramagnéticos isolados, fornecendo assim informações sobre o ambiente químico e a estrutura local em que esses centros estão inseridos [26]. Além disso, materiais que apresentam centros paramagnéticos acoplados via troca, interação ferro- ou antiferromagnética, também possuem na técnica EPR uma importante ferramenta para a caracterização de suas propriedades magnéticas e estruturais [26].

Sistemas com íons de metais de transição, assim como lantanídeos e actinídeos, e sistemas de condução de elétrons, como metais e semicondutores, têm sido tipicamente estudados usando essa técnica [26]. Além disso, defeitos pontuais em sólidos, definidos como imperfeições localizadas com spin eletrônico distribuídos por uma pequena região ou número de átomos, também podem ser caracterizados por EPR. Exemplos desses defeitos pontuais seriam elétrons presos em uma vacância em um cristal ou ausência de elétrons (buraco positivo) [26]. EPR também tem sido empregado em sistemas com mais de um elétron desemparelhado, como sistemas com estado tripleto (como dímeros, onde as interações entre dois elétrons - ou buracos - são fortes), bi radical (sistemas em que a distância entre os dois não

pareados elétrons é grande o suficiente para que a interação entre eles seja fraca) e multirradical [26].

Ao contrário das técnicas que medem a magnetização em volume, a técnica de EPR é uma técnica local, no sentido de fornecer informações mais detalhadas das interações magnéticas entre os spins, levando ao conhecimento das informações macroscópicas do material estudado. A informação é extraída do espectro da derivada de absorção de micro-ondas para a amostra na cavidade EPR, que é submetida a um campo magnético externo aplicado. Os espectros obtidos a partir do experimento podem ser avaliados a partir de suas características como forma e largura da linha, a área sob a curva, e o campo central (ou fator g), e da simulação usando aproximações para o spin Hamiltoniano [26].

As diferenças de energia que são estudadas no EPR são principalmente devidas à interação de elétrons desemparelhados na amostra com um campo magnético produzido por um ímã, este efeito é chamado de Efeito Zeeman. O campo magnético B_0 produz dois níveis de energia para o momento magnético do elétron; o elétron desemparelhado terá um estado de energia menor quando o momento do elétron estiver alinhado com o campo magnético e um estado de energia maior quando μ estiver alinhado com o campo magnético [27]. Esses dois estados de energia são dados pela projeção do spin do elétron, m_s , na direção do campo magnético. Como o elétron é um spin de $\frac{1}{2}$ partícula, o estado paralelo é designado como $m_s = -1/2$ e o estado antiparalelo é $m_s = +1/2$. Para um elétron $\mu = m_s g_e \beta$, onde β é o magneton de Bohr e g_e é o fator g espectroscópico do elétron livre e é igual a 2.0023192778 (≈ 2.00). Portanto, as energias para um elétron com $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ são, respectivamente, $E_{1/2} = 1/2 g_e B_0$ e $E_{-1/2} = -1/2 g_e B_0$. Como resultado, existem dois níveis de energia para o elétron em um campo magnético, como mostra a Figura 4 [27].

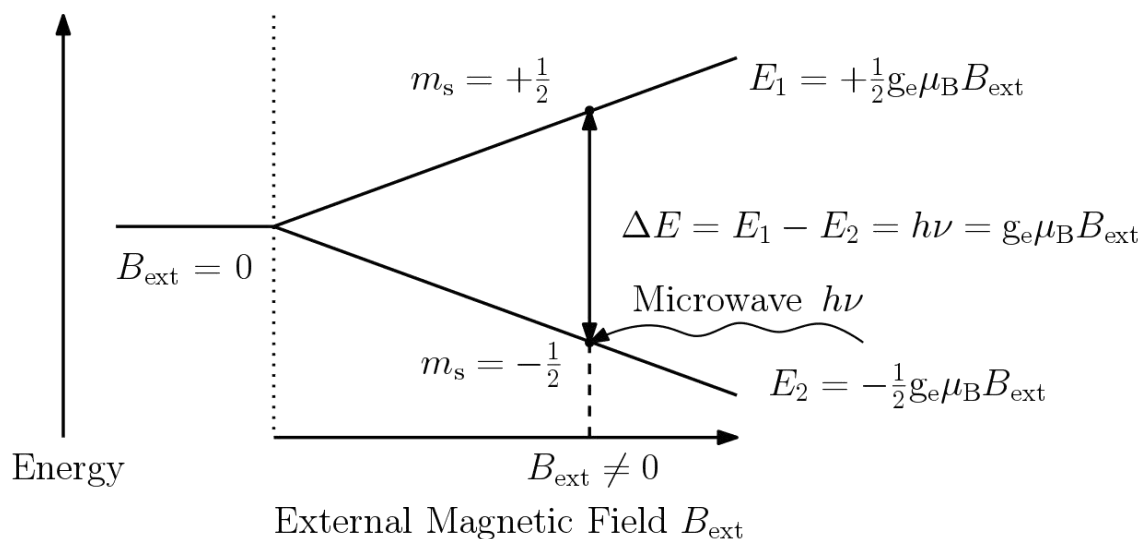


Figura 4 – As energias para um elétron com $m_s=+1/2$ and $m_s=-1/2$.

No EPR existem muitos tipos de interação que podem ocorrer, por exemplo, interações hiperfinas, super-hiperfinas e spin-spin. A interação do elétron desemparelhado com o momento magnético nuclear é chamada de interação nuclear hiperfina. É chamado de hiperfino se resultar do núcleo onde o elétron desemparelhado se origina e super-hiperfino se for de um núcleo vizinho. O terceiro tipo é a interação entre dois elétrons não pareados em diferentes átomos, normalmente dentro de uma molécula, o que é chamado de interação spin-spin [27]. Essas interações podem ser vistas na Figura 5.

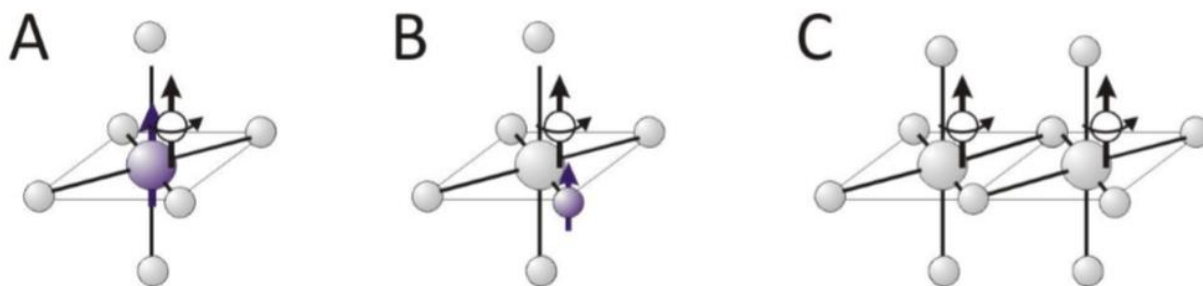


Figura 5 – Os três tipos de interação magnética que podem ocorrer no EPR: (A) Interação Hiperfina, (B) Interação Superhiperfina, (C) Interação spin-spin. Fonte: [27]

O espectro de absorção geralmente aumenta para maior potência de micro-ondas. Porém, em muitos casos, aumentar o poder do micro-ondas na cavidade do EPR diminui o sinal de absorção. Esse comportamento resulta de uma capacidade limitada da amostra de dissipar energia de seu sistema de rotação para seus movimentos térmicos internos. Os arredores do spin são comumente chamados de "rede", independentemente do estado físico da amostra. As amostras diferem

amplamente em sua capacidade de relaxar no estado fundamental depois de absorver um quantum de energia. Podemos tirar vantagem do fenômeno de saturação para isolar diferentes componentes em um espectro de EPR. Uma abordagem simples para identificar a saturação vem do fato de que existe uma relação linear entre a área de absorção, I_{EPR} , e a raiz quadrada da potência de micro-ondas, P ($I_{EPR} = \sqrt{P}$). Se as diferenças são observadas ou algum componente desaparece ou diminui com o aumento de P , pode-se identificar com segurança o sinal de diferentes centros de ressonância em uma amostra.

Os espectros de EPR apresentados neste trabalho foram medidos utilizando um espectrômetro ELEXSYS E580 operando em modo de onda contínua (CW) na banda X comum (9,4-9,8 GHz). O espectrômetro é equipado com um *cryosystem* ESR-9 da *Oxford Instruments* que permite realizar medições na faixa de temperatura de 4,2–290 K com precisão de 0,1–0,2 K. As amostras podem ser trocadas a qualquer temperatura. Todas as medidas foram realizadas em amostras de pó colocadas em quantidades iguais dentro de tubos de quartzo de 2 mm de diâmetro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios-X

Como explicitado detalhadamente na seção anterior, a técnica de DRX foi utilizada com o intuito de verificar a formação da fase do aluminato de cálcio. Na Figura 6 é mostrado difratograma referente à amostra de aluminato de cálcio pura calcinada a 700 °C em tratamento térmico realizado após a pirólise da cadeia polimérica. Nesta figura, é possível observar que nesta temperatura de calcinação não há a formação majoritária de fase cristalina.

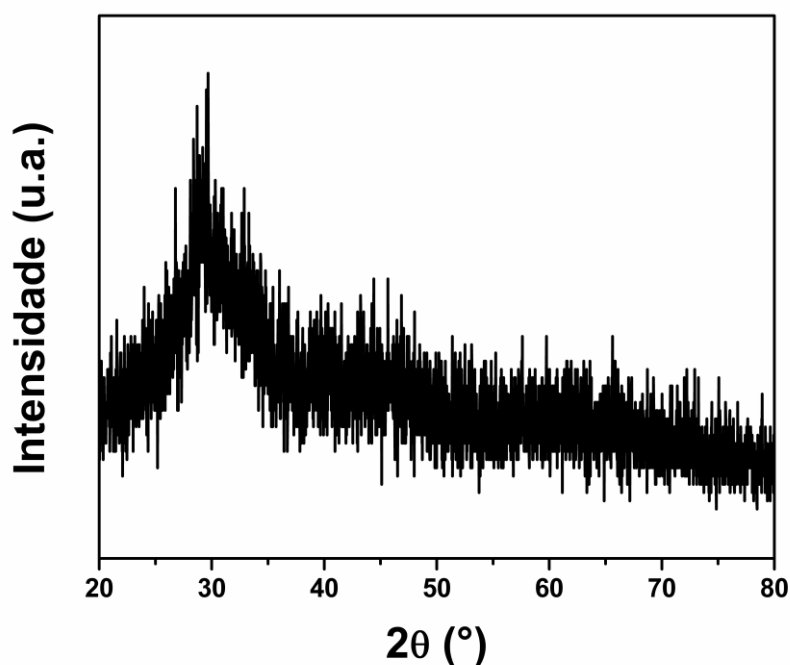


Figura 6 - Difratograma de raios X para a amostra CaAl_2O_4 calcinada a 700 °C.

Na Figura 7 é mostrado o difratograma da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 900 °C. Pode-se observar que a amostra cristaliza sem a presença de fases secundárias dentro do limite de detecção de DRX, como por exemplo CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Em boa concordância com a literatura, os planos de difração correspondem com a estrutura hexagonal de grupo espacial $P6_3$ [28]. Nesta figura também são apresentadas as posições relativas aos planos de difração para este tipo de estrutura e a correspondente indexação com os picos observados no difratograma.

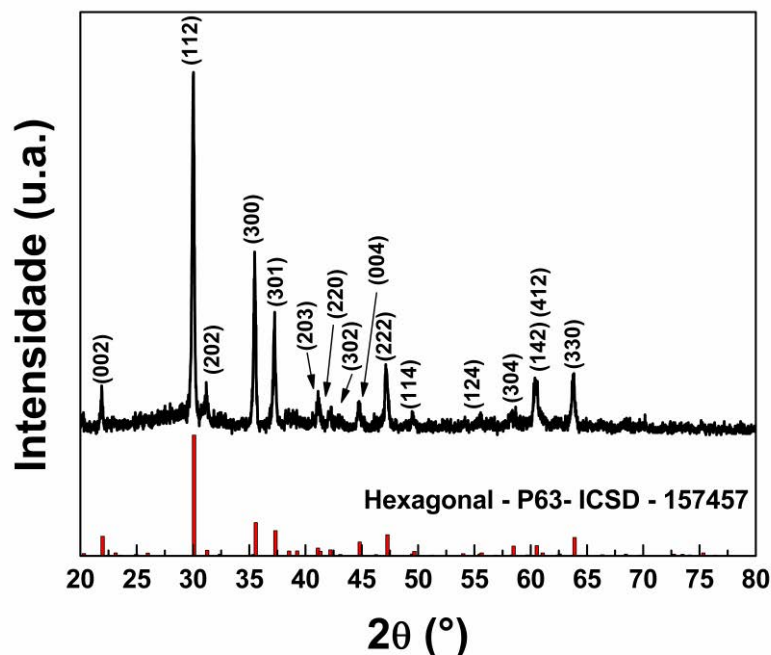


Figura 7 – Difratoograma de raios-X da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 900 °C, indicando as posições relativas aos planos de difração da estrutura hexagonal.

Na Figura 8, é mostrado o difratograma da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C. Pode-se notar que a amostra cristaliza sem a presença de fases espúrias, dentro dos limites de detecção da técnica de DRX. A fase hexagonal do aluminato de cálcio tem sido descrita como metaestável, sendo que com maiores temperaturas de calcinação poderia ser formada a fase monoclinica de grupo espacial $P121/n1$ [16]. Como pode ser observado na Figura 9, essas duas fases, hexagonal e monoclinica, apresentam picos de difração em posições semelhantes, dificultando a diferenciação entre as duas estruturas.

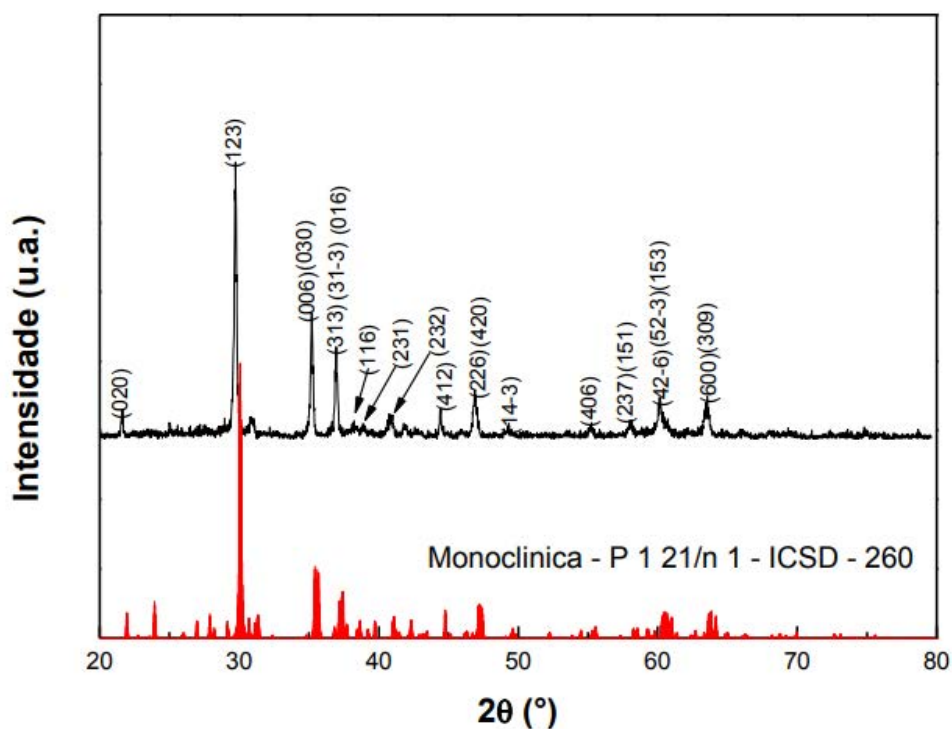


Figura 8 - Difratograma de raios-X da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C, indicando as posições relativas aos planos de difração da estrutura hexagonal.

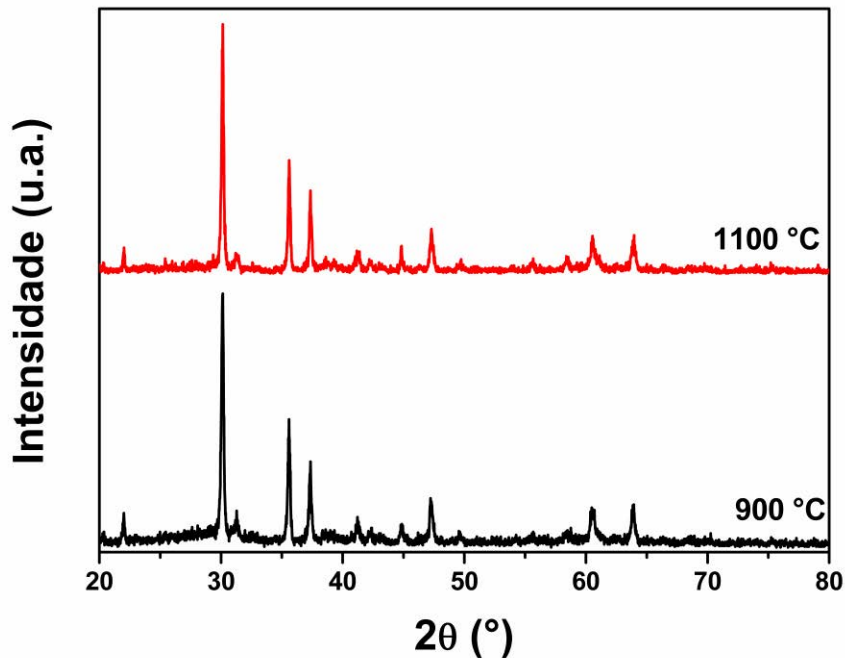


Figura 9 - Difratograma de raios-X das amostras de aluminato de cálcio pura calcinadas a 900 °C e a 1100 °C.

Na Figura 10 são mostrados os difratogramas referentes ao CaAl_2O_4 com a incorporação de Mn nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5 calcinadas a 900 °C. Uma vez que há similaridade entre raios iônicos do Mn^{4+} e do Al^{3+} , aproximadamente 0,54 Å e ~0,535 Å, respectivamente [16], é esperado que átomos

de Mn sejam incorporados na estrutura e ocupem os sítios do Al. Nesta Figura, observa-se a fase hexagonal do CaAl_2O_4 sem formação de fases secundárias.

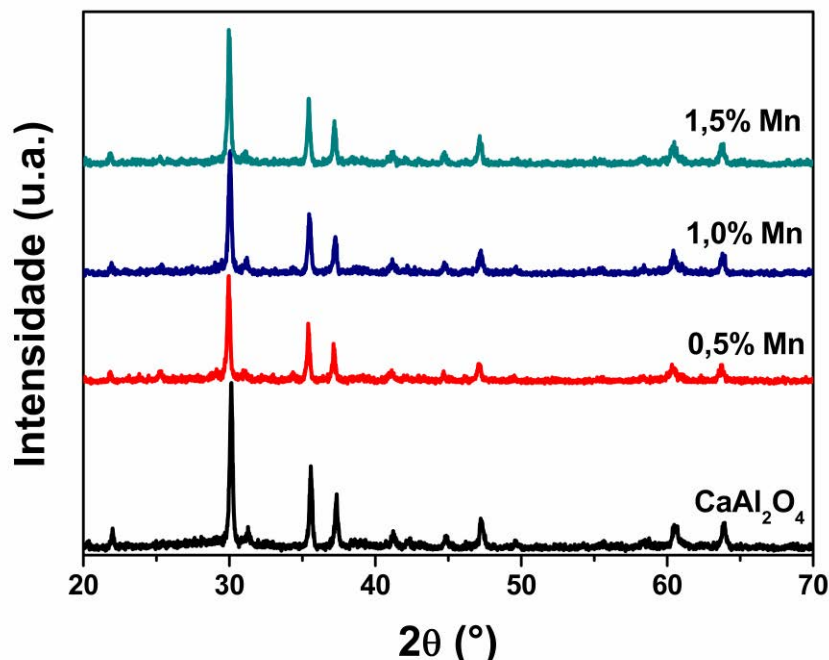


Figura 10 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Mn em diferentes concentrações calcinadas a 900 °C.

Na Figura 11, são mostrados os difratogramas referentes às amostras de CaAl_2O_4 pura e com a incorporação de Mn nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5, calcinadas a 1100 °C. Uma vez que há similaridade entre raios iônicos do Mn^{4+} e do Al^{3+} ($\sim 0,54$ Å e $\sim 0,535$ Å, respectivamente) é esperado que átomos de Mn sejam incorporados na estrutura e ocupem os sítios do Al [16]. Não são observadas fases espúrias nessas concentrações.

Na Figura 12, são mostrados os difratogramas referentes ao CaAl_2O_4 com a incorporação de Ce nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5%, calcinados a 900 °C. Tendo em vista a similaridade dos raios iônicos do Ce^{3+} e Ca^{2+} (aproximadamente 1,034 Å e 0,99 Å, respectivamente), é esperado que átomos de Ce sejam incorporados na estrutura e ocupem os sítios do Ca [17]. Entretanto, observa-se entre 28° e 29° a formação de picos não relativos ao CaAl_2O_4 , possivelmente referente a CeO_2 , e parte a fase não cristalina.

Na Figura 13, são mostrados os difratogramas referentes às amostras de CaAl_2O_4 pura e com a incorporação de Ce nas concentrações de 0,5%, 1,0% e 1,5, calcinadas a 1100 °C. Diferentemente da Figura 11, nessa temperatura de

calcinação não são observadas fases amorfas, mas em maiores concentrações de Ce é observado um pico entre 27° e 28° relativo à precipitação de uma fase relativa ao CeO_2 , visto também nas amostras calcinadas a 900°C .

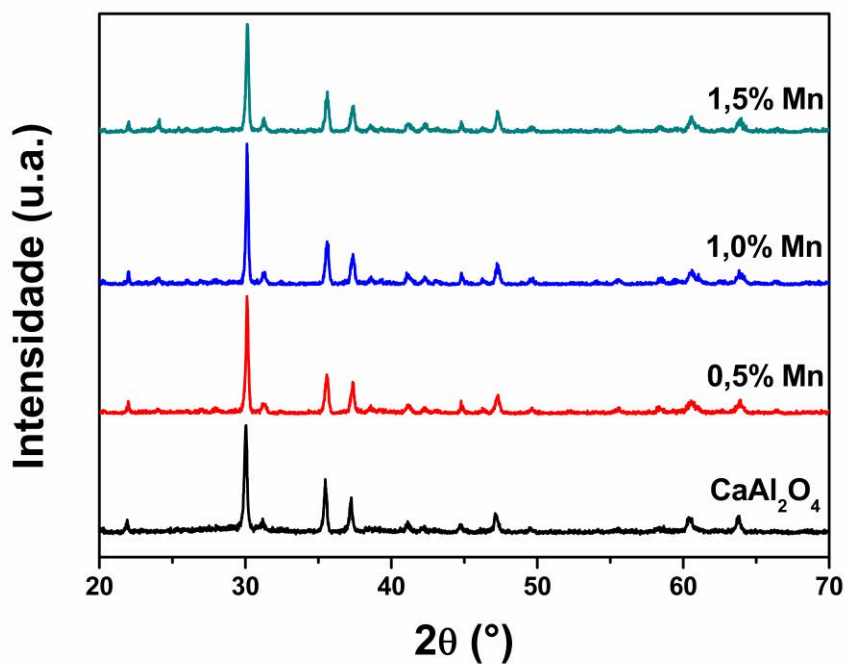


Figura 11 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Mn em diferentes concentrações, calcinadas a 1100°C .

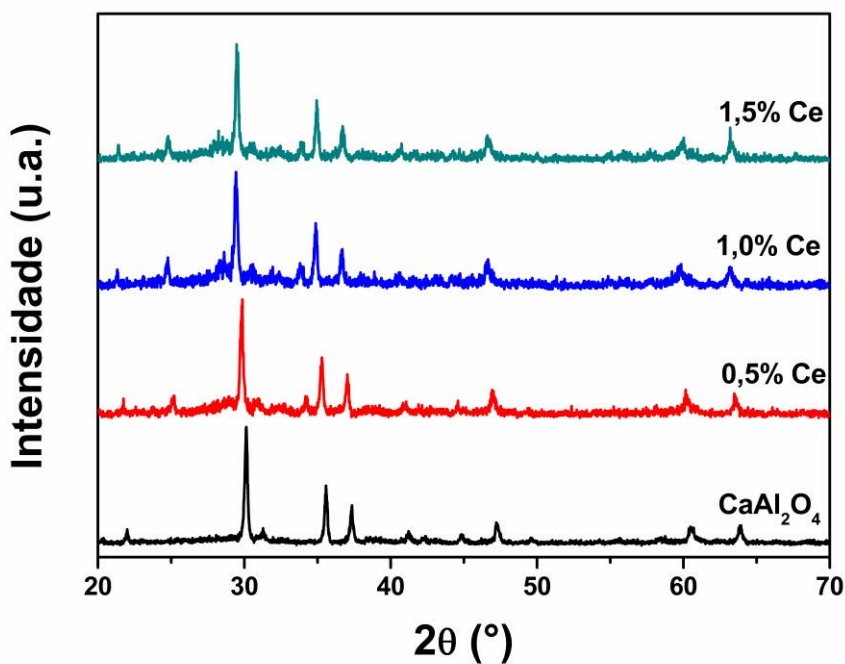


Figura 12 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 900°C .

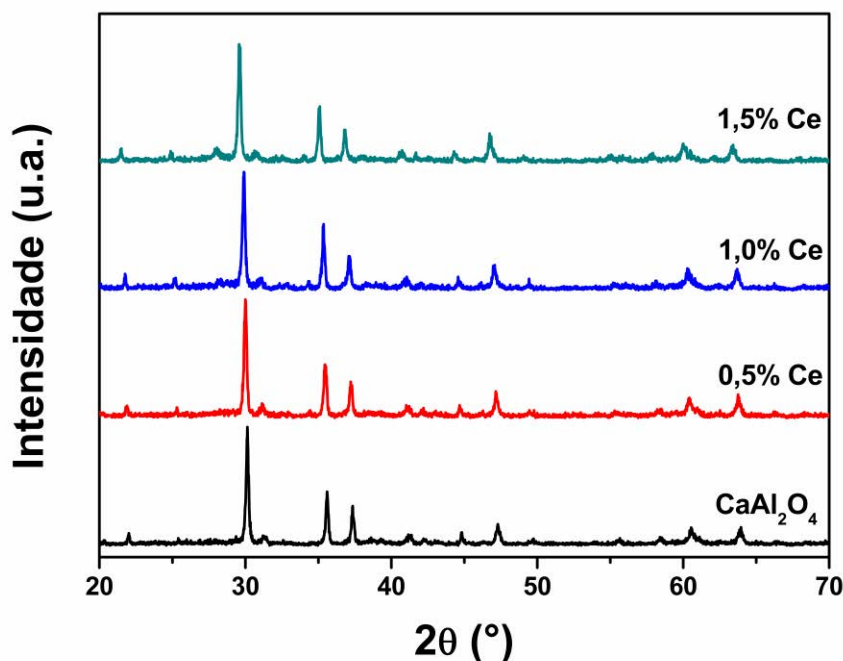


Figura 13 - Difratoograma de raios-X da amostra de aluminato de cálcio com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.

4.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 14 são mostrados os espectros Raman para as amostras CaAl_2O_4 pura e com a incorporação de Mn. É possível observar um pico de maior intensidade nos espectros de todas as amostras centrado em torno de 522 cm^{-1} . No detalhe no canto superior à direita nesta Figura são mostrados os espectros de forma ampliada dessa região, em que a seta indica um deslocamento para a esquerda, conforme há o aumento da concentração de manganês. Este pico tem sido observado e atribuído a vibrações de oxigênios ponteantes com Al-O-Al [27,28]. Observa-se que este pico apresenta um alargamento e um deslocamento para menores números de onda em função da concentração de Mn. Isso pode ser atribuído à inserção de Mn na estrutura. Para a amostra de CaAl_2O_4 pura, verifica-se um pico em torno de 790 cm^{-1} , que apresenta um aumento na largura e na intensidade à medida que se aumenta a concentração de Mn. Esse pico tem sido atribuído ao estiramento de ligações Al-O. De acordo com Janakova *et al.* [28], há ainda um pico em torno de 545 cm^{-1} que é observado apenas na estrutura monoclinica do CaAl_2O_4 . Esse pico não é observado nesse trabalho, o que corrobora com os dados de difração de raios-X cujos resultados mostraram a fase hexagonal.

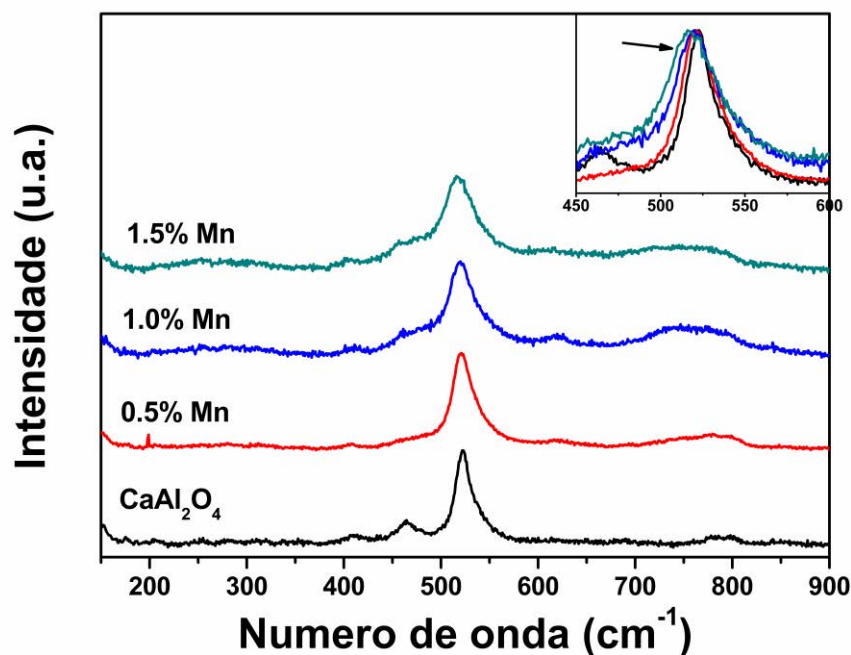


Figura 14 - Espectros Raman das amostras: CaAl_2O_4 e dopadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de manganês calcinadas a 900 °C.

Na Figura 15, são mostrados os espectros Raman para as amostras CaAl_2O_4 pura e com a incorporação de Mn, calcinadas a 1100 °C. Analisando o gráfico da Figura 15, pode-se notar a presença de um pico em torno de 525 cm^{-1} e a formação de um ombro em torno de 550 cm^{-1} , o que não era visto nas amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ calcinadas a 900 °C, correspondente a fase hexagonal de grupo espacial P63 [28]. Nota-se também uma banda em torno de 790 cm^{-1} , que está atribuída aos modos de alongamento de Al-O, enquanto a banda em torno de 525 e seu ombro em torno de 550 cm^{-1} estão relacionadas a movimentos de átomos de oxigênio ponteantes dentro das ligações Al-O-Al [28]. Esta observação pode ser atribuída a mudança na simetria de grupo pontual do AlO_4 ou diminuição no número de sítios cristalográficos de Al na fase hexagonal [28]. Desse modo, a presença desse ombro em torno de 550 cm^{-1} está relacionada a formação da fase monoclinica, que não foi possível diferenciar em relação à hexagonal com as medidas de DRX, em concordância com a literatura [28].

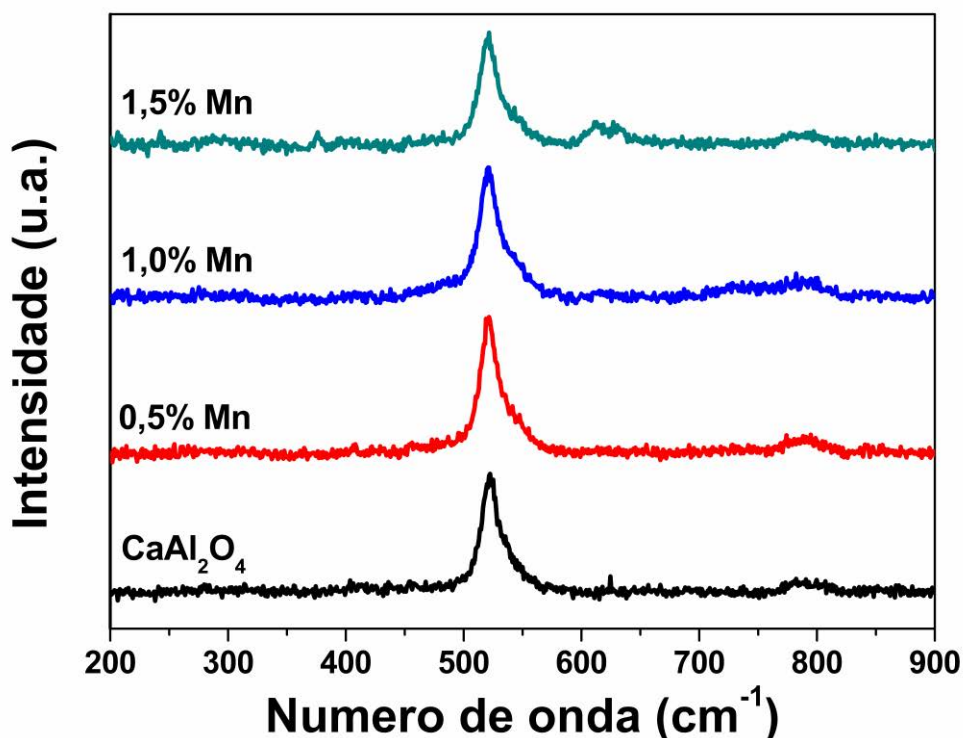


Figura 15 - Espectros Raman das amostras de aluminato de cálcio e com incorporação de Mn em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.

Na Figura 16, são mostrados os espectros Raman para as amostras CaAl₂O₄ pura e com a incorporação de Ce, calcinadas a 1100 °C. Assim, como visto nos difratogramas de raios-X, é possível notar a formação de um pico em torno de 450 cm⁻¹, que está relacionada a fase fluorita (CeO₂) [30], confirmando que a segunda fase vista nos difratogramas de raios-X das amostras dopadas com cério é CeO₂. Os espectros Raman para as amostras CaAl₂O₄:Ce calcinadas a 900 °C ficaram muito ruidosos, não sendo possível sua análise possivelmente devido ao fato de ainda haver uma fase amorfa em sua estrutura.

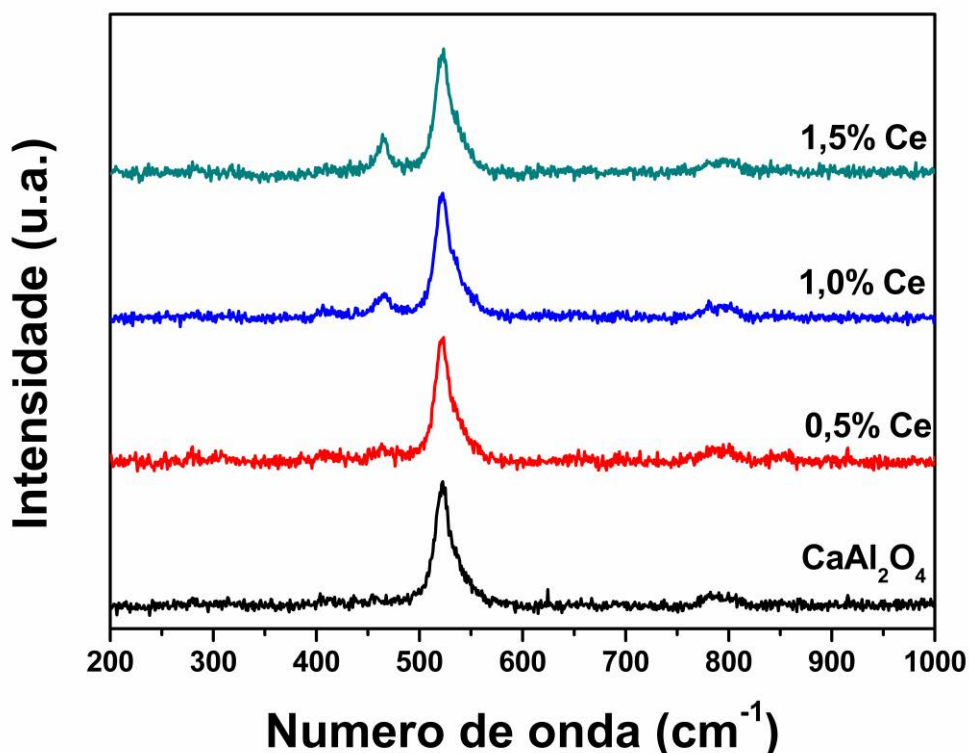


Figura 16 - Espectros Raman das amostras de aluminato de cálcio e com incorporação de Ce em diferentes concentrações, calcinadas a 1100 °C.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada na caracterização das amostras CaAl_2O_4 calcinadas a 900 °C e a 1100 °C; CaAl_2O_4 :1,5% Mn calcinadas a 900 °C e a 1100 °C e CaAl_2O_4 :1,5% Ce calcinadas a 900 °C e a 1100°C.

As Figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22 apresentam as imagens obtidas em que são mostradas as morfologias das amostras que foram citadas no parágrafo anterior e que, com isso, foi possível determinar o tamanho do grão.

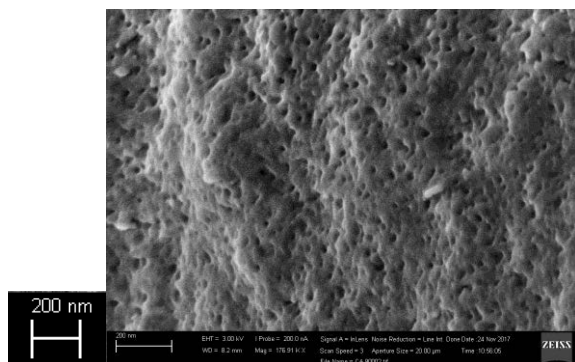


Figura 17 - Imagem da MEV da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 900 °C.

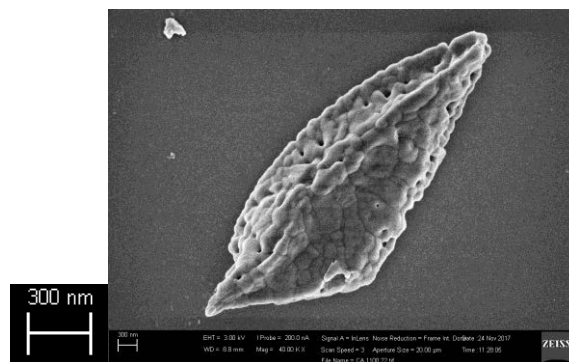


Figura 18 - Imagem MEV da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100 °C.

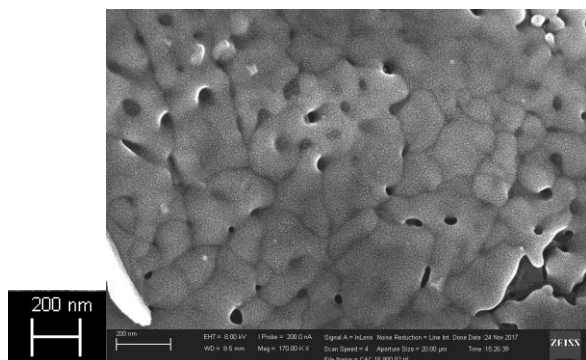


Figura 19 - Imagem da MEV da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 900 °C.

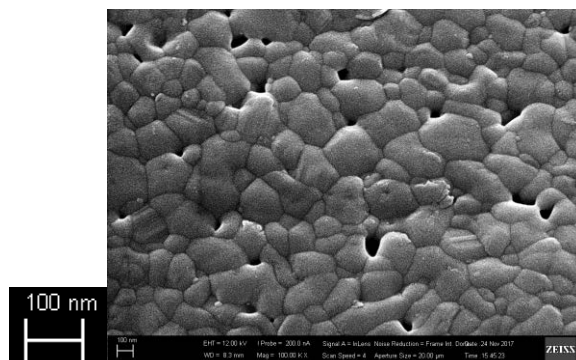


Figura 20 - Imagem da MEV da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 1100 °C.

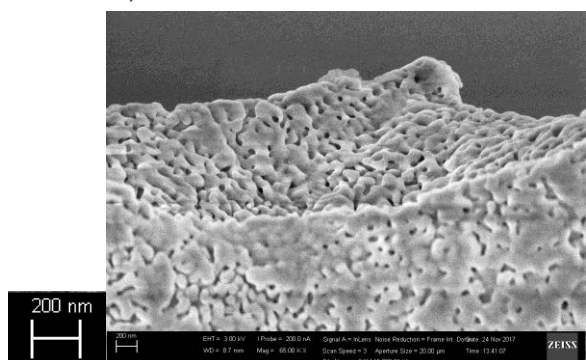


Figura 21 - Imagem da MEV da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$ calcinada a 900 °C.

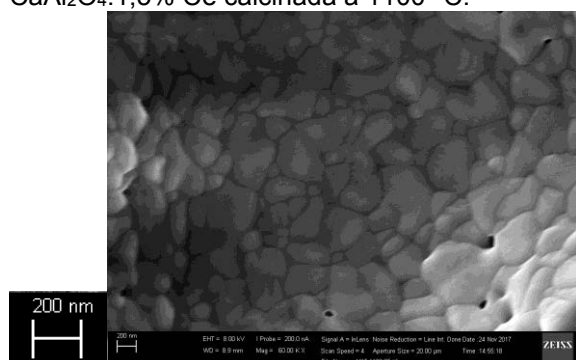


Figura 22 - Imagem da MEV da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$ calcinada a 1100 °C.

A essas imagens, foi atribuída uma análise de contagem do tamanho médio dos grãos. Pelo número de contagens gerado, foi possível graficar e ajustar por uma curva gaussiana, como é mostrado nas Figuras 23, 24, 25 e 26 onde pode-se observar o ajuste da gaussiana.

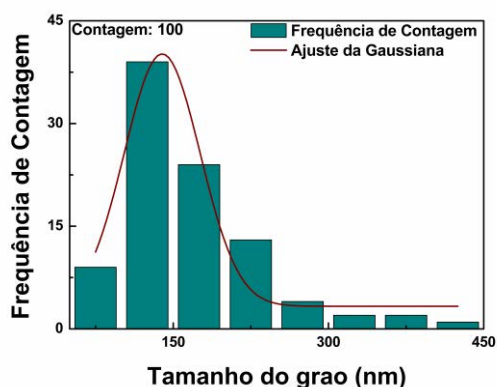


Figura 23 - Gráfico da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 900°C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.

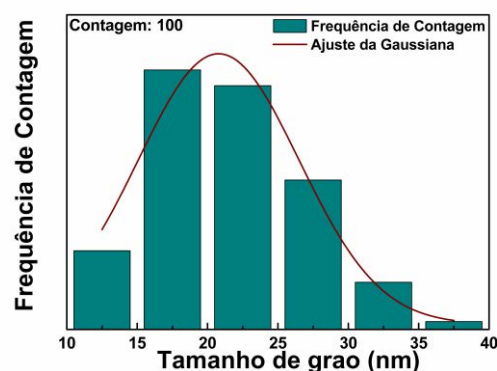


Figura 24 - Gráfico da amostra CaAl_2O_4 calcinada a 1100°C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.

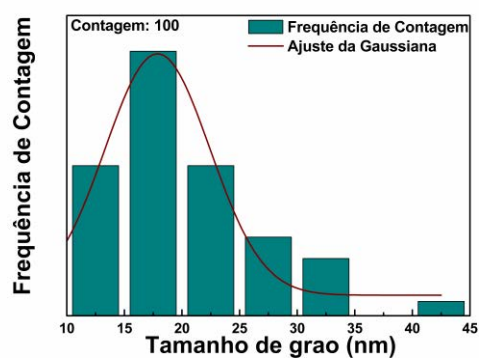


Figura 25 - Gráfico da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 1100°C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.

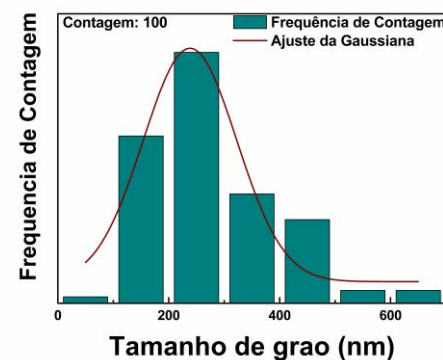


Figura 26 - Gráfico da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$ calcinada a 1100°C obtido estatisticamente do tamanho médio de grão.

Ao analisar o ajuste pela curva Gaussiana, pode-se obter os valores mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tamanho médio de grãos após o ajuste da curva gaussiana, em nanômetros.

Amostra	Tamanho médio de grãos (nm)	Erro (nm)
$\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ a 900°C	139	5
$\text{CaAl}_2\text{O}_4: 1,5\% \text{ Ce}$ a 1100°C	17,9	0,7
CaAl_2O_4 a 1100°C	20,8	0,6
$\text{CaAl}_2\text{O}_4: 1,5\% \text{ Mn}$ a 1100°C	238	15

Não foi possível determinar o tamanho médio de grãos das amostras de CaAl_2O_4 e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$ calcinadas à 900°C , por causa do grau de aglomeração das partículas e, dessa forma, não foi possível analisa-las da mesma

forma fque as mostradas nas tabelas 2, Assim, não foi possível realizar a contagem dos grãos.

4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de EPR obtidos em diferentes potências de micro-ondas da amostra de 0,5% de Mn calcinada a 900 °C são mostrados na Figura 27. Neste gráfico, podemos observar diferentes padrões de saturação para os componentes do espectro. A linha cinza mais clara corresponde ao espectro obtido a 0,015 mW, medido a 10 K. Percebemos que a medição em uma potência de micro-ondas 100 vezes maior (linha preta) não se parece com ela na região de 300 mT e 350 mT. Isso significa que o componente de Mn^{2+} satura enquanto um componente com uma largura de linha mais larga está presente. A linha verde escura corresponde ao espectro a uma potência de micro-ondas de 4,7 mW, onde o sinal de Mn^{2+} já desapareceu. Além disso, comparando a linha cinza mais escura com a preta, observamos que o componente largo não satura um aumento de poder de cerca de três vezes. Assim, na região do campo magnético do espectro Mn^{2+} , existem dois componentes referentes a diferentes sítios. Como mencionado, o componente que não satura é Mn^{2+} e isso pode ser explicado pelo fato de que o manganês não é homogeneamente distribuído na matriz de aluminato de cálcio, de modo que existam regiões com mais Mn substituídos próximos uns dos outros. Essa proximidade dá origem à interação do dipolo magnético entre os spins, o que causa um relaxamento mais amplo e rápido no sinal EPR. Pode ser que existam regiões ou locais onde a afinidade de Mn seja maior e, portanto, a distribuição não seja homogênea na matriz. De fato, com EPR, podemos ver Mn em regiões da matriz onde é relativamente isolado e Mn em regiões da matriz onde está interagindo com Mn de sítios vizinhos. Este componente que não satura, cuja linha é ampliada devido à interação do dipolo, geralmente não satura facilmente, porque o tempo de relaxamento diminui quando o centro ressonante é submetido a interações spin-spin. Como a largura da linha é inversamente proporcional ao tempo de relaxamento, um menor tempo de relaxamento corresponde a uma linha mais larga.

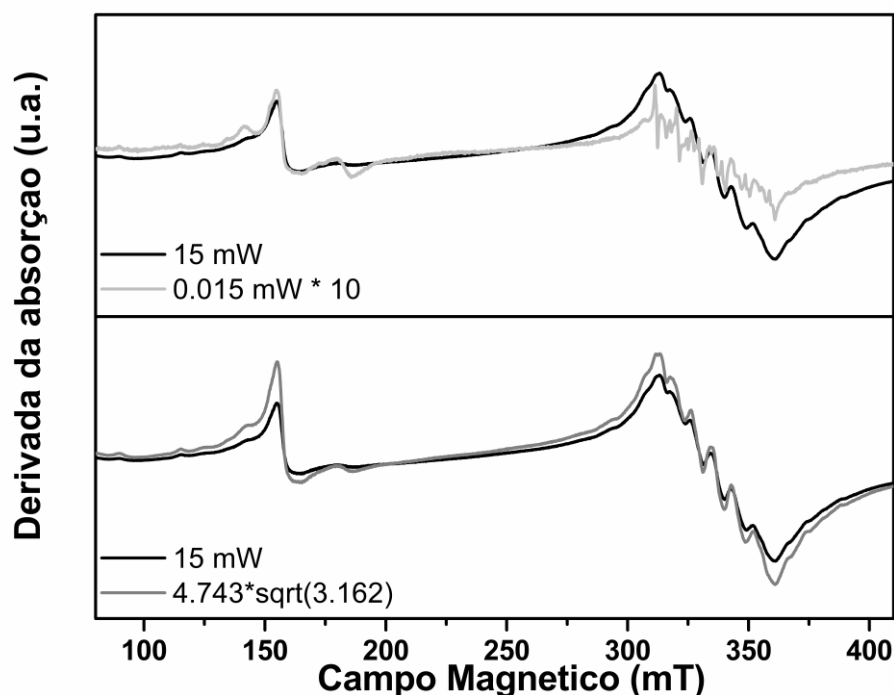


Figura 27 - Espectros de EPR mostrando a saturação da amostra a 0,5% de Mn calcinada a 900 °C medida a 10 K.

Para isolar o componente do Mn^{2+} diluído do espectro EPR da amostra a 0,5% Mn a 900 °C e estudar suas propriedades, subtraímos o espectro em alta potência do espectro em baixa potência, uma vez que picos que saturam diferentemente correspondem a diferentes locais. O componente isolado e sua simulação são mostrados na Figura 28. Pode-se notar que o sinal simulado é muito semelhante ao obtido experimentalmente, confirmando que o manganês presente nesta amostra é Mn^{2+} . A simulação foi realizada usando o software *EasySpin*. O Hamiltoniano usado para a simulação foi

$$\mathcal{H} = \beta(H \cdot g \cdot S) + [D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\} + E(S_x^2 - S_y^2)] + A(S \cdot I), \quad (1)$$

onde: i) o primeiro termo é a interação Zeeman e β é o magnéton de Bohr, H é o campo magnético estático aplicado, g é o fator-g e S é o spin eletrônico; ii) o segundo termo é o termo de divisão de campo zero que pode incluir interações de campo de ligante e magnéticas, com D sendo o termo axial e E correspondendo a distorção rômica; e iii) o terceiro termo é a interação hiperfina, sendo A a constante de acoplamento hiperfino. Os parâmetros de simulação são indicados na figura. Na

força do campo do ligante intermediário, espera-se que Mn^{2+} esteja em estado de spin elevado, com $S = 5/2$. O spin nuclear de ^{55}Mn é $I = 5/2$ e observamos o $2I + 1 = 6$ linhas correspondentes à interação hiperfina com núcleos Mn. Os valores de g , D e A são compatíveis com Mn^{2+} em simetria aproximadamente cúbica como esperado para este íon em locais tetraédricos que ocupam a posição Al. A simulação foi obtida com uma tensão D , que corresponde a uma distribuição normal (gaussiana) dos valores de D . O alargamento não homogêneo da linha EPR devido ao parâmetro de deformação é causado pela média do espectro de Mn^{2+} distribuído em sítios diferentes em toda a matriz de aluminato [31]. Podemos observar a transição entre $\Delta m_s = \pm 1$ para a transição entre estados $m_s = 5/2, 3/2$ e $1/2$ enquanto $\Delta m_I = 0$, porque a energia de micro-ondas não é suficiente para inverter os spins nucleares, permitindo transições eletrônicas apenas entre estados com estados de spin nuclear iguais.

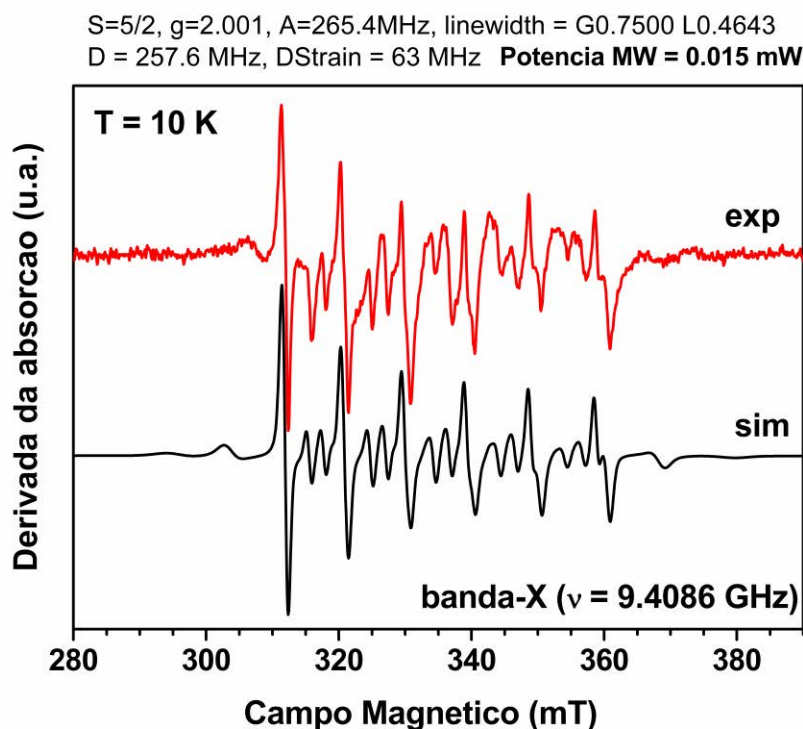


Figura 28 - Espectros de EPR mostrando a simulação da amostra de 0,5% de Mn calcinada a 900 °C medida a 10 K.

A Figura 29 mostra uma comparação dos espectros EPR das amostras pura e com diferentes concentrações de manganês calcinadas a 1100 °C. Considerando os espectros da amostra calcinada a 900 °C, os picos aparecem um pouco antes de 200 mT, que não aparecia a 900 °C. O componente de Mn^{2+} continua a aparecer e o

sinal de ferro também, mas há também muitas absorções distribuídas ao longo de toda a gama de campos magnéticos exibindo conjuntos de 6 linhas correspondentes à divisão hiperfina de íons Mn. Este componente pode ser atribuído a Mn^{4+} , que tem spin $S = 3/2$ com um valor alto de D e simetria distorcida. Devido à complexidade do espectro, a simulação ainda não é totalmente satisfatória e está em andamento. A possibilidade de Mn^{2+} com um valor D mais alto não é descartada, embora seja inesperado que o alto spin Mn^{2+} apresentaria esse comportamento.

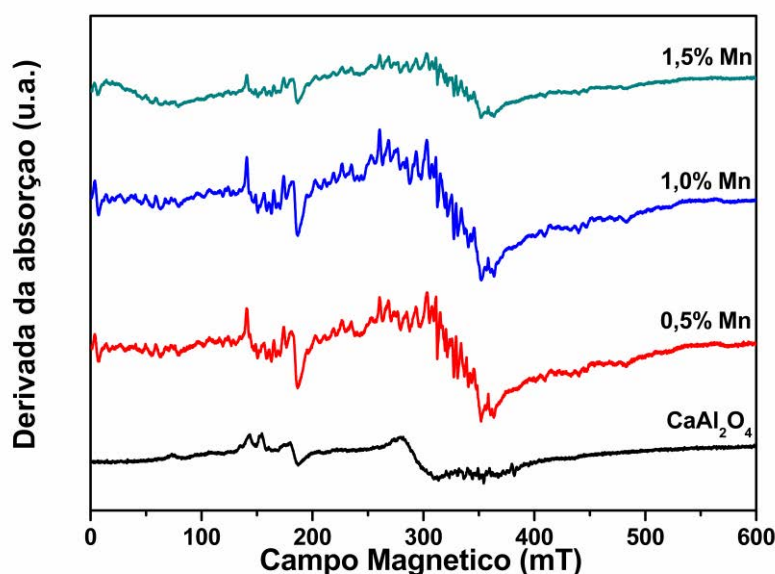


Figura 29 - Espectros de EPR de amostras de aluminato de cálcio não dopada e dopadas com diferentes concentrações de manganês calcinadas a 1100 °C medido a 298 K.

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Na Figura 30 são mostrados os espectros de fotoluminescência para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ com comprimento de onda de excitação igual a 350,7 nm. Pode-se observar que para a amostra pura há a emissão de uma banda larga centrada em torno de 440 nm. É mostrado na literatura que o CaAl_2O_4 não apresenta emissão nessa faixa [32]. Como o objetivo principal do trabalho é correlacionar a síntese e caracterização das amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ com as propriedades luminescentes desses materiais, foram realizadas medidas de fotoluminescência, com curvas de emissão e de excitação.

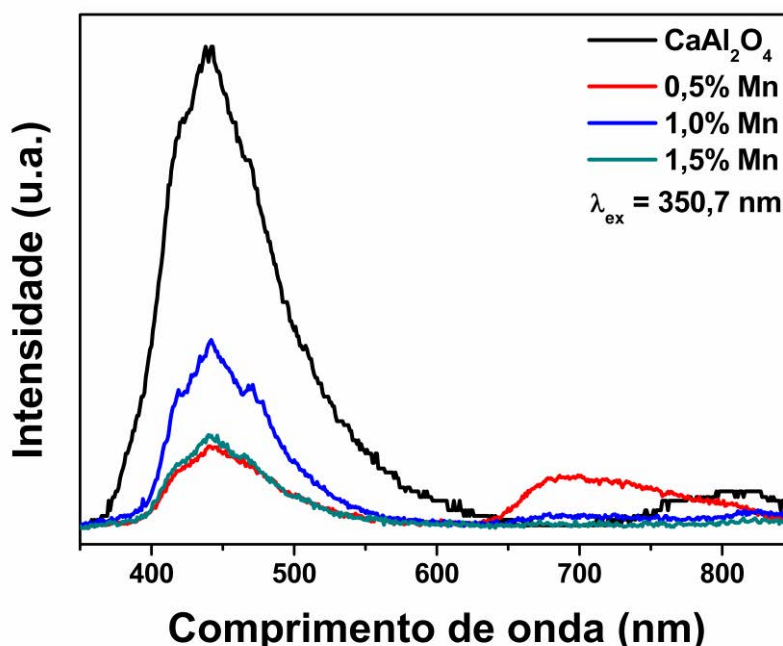


Figura 30 – Espectros de fotoluminescência com comprimento de excitação de 350,7 nm das amostras de aluminato de cálcio pura e dopadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de manganês.

Na Figura 31, são mostrados os espectros de emissão para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ calcinadas a 1100 °C com comprimento de onda de excitação de 330 nm. Nesta figura, observa-se uma emissão estreita em torno de 660 nm para todas as concentrações de Mn. Esta emissão no vermelho para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ é devida a transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ do íon Mn^{4+} [16]. É reportado na literatura emissão no intervalo de 500 a 570 nm de íons Mn^{2+} [33]. No entanto, são ausentes ou muito fracas nos espectros que foram medidos. Na Figura 32, é mostrado o gráfico do espectro de excitação com emissão em 662 nm da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$. Observa-se um pico relativamente estreito em torno de 330 nm, que tem sido reportado na literatura como uma transição do tipo ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ dos íons Mn^{4+} [16]. Assim, esta emissão neste material luminóforo pode ser excitada com LEDs de UV (220 – 380 nm). Nos espectros mostrados na Figura 30 das amostras calcinadas a 900 °C, é observada uma larga emissão entre 400 e 600 nm, incluindo para a amostra pura, além de não ser observada a emissão estreita no vermelho como nas amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ calcinadas a 1100 °C. Tem sido mostrado na literatura que o método dos precursores poliméricos pode formar materiais com certo nível de desordem estrutural, dando origem a defeitos que originam níveis intermediários no *gap* de energia ocasionando determinada emissão fotoluminescente. Amostras

calcinadas a 900 °C apresentam simetria hexagonal, a qual tem sido reportada como metaestável e não permitir que os íons Mn^{4+} ativadores absorvam energia desta matriz para originar a emissão na faixa do vermelho. Por outro lado, o aluminato de cálcio na fase monoclinica não apresenta a emissão larga entre 400 e 600 nm por apresentar maior grau de cristalinidade e, portanto, menor número de defeitos, além de permitir a transição do tipo ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ nos íons Mn^{4+} .

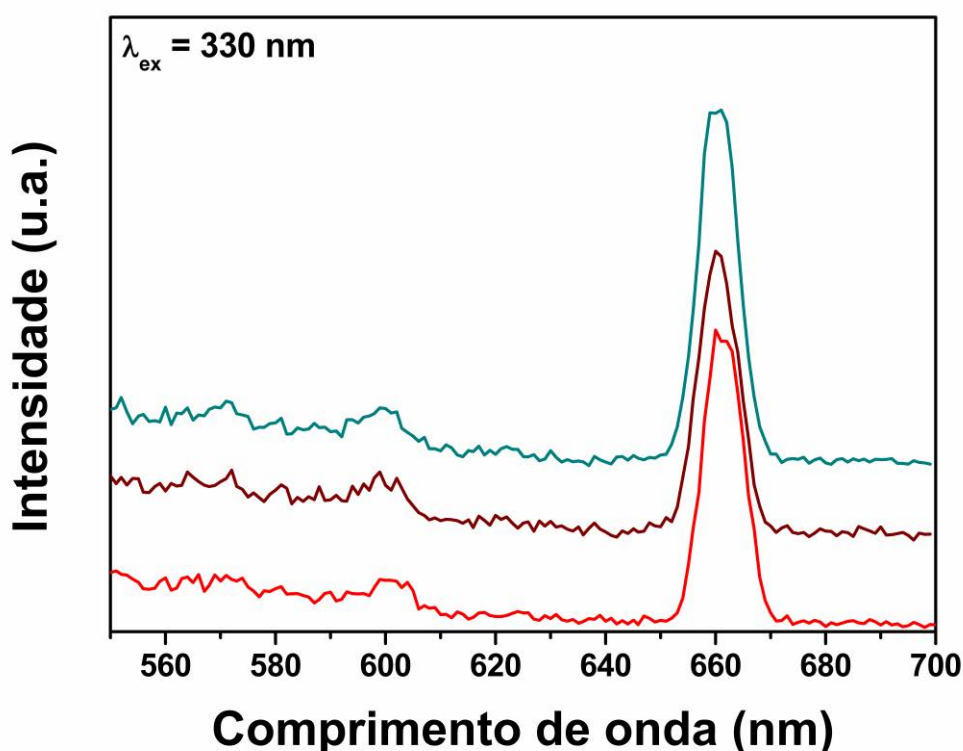


Figura 31 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 220 nm para as amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ calcinadas a 1100 °C.

Os espectros da Figura 30 e Figura 31 são visivelmente diferentes. Isto pode ser devido a dois fatores: de que nas amostras calcinadas a 900 °C há ainda grande parte de carbono, e o que acabou sendo medido foi a luminescência do carbono ou por que a fase cristalina acabou de ser formada.

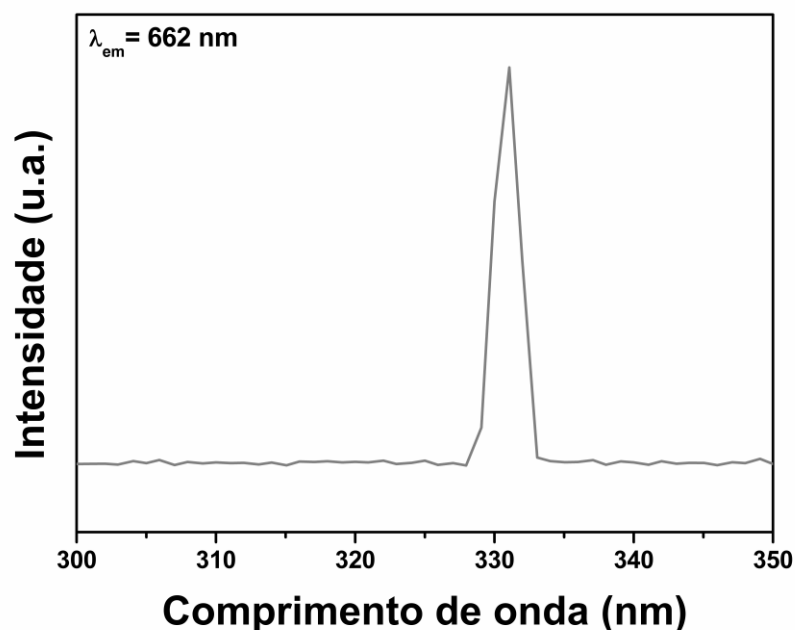


Figura 32 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 662 nm para a amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Mn}$ calcinada a 1100 °C.

Na Figura 33, são mostrados os espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ calcinadas a 900 °C. Observa-se nesta Figura para todas as concentrações de Ce duas emissões na região de UV (em torno de 360 e 375 nm) e uma emissão larga em torno de 435 nm. Com relação ao íon Ce^{3+} , este apresenta no estado fundamental um elétron 4f o qual se subdivide nos níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, não havendo níveis mais energéticos que 4f e o primeiro estado excitado sendo 5d. A transição de luminescência 5d-4f de Ce^{3+} é vista como uma banda larga, muitas vezes com uma estrutura de dubleto que reflete a divisão no estado fundamental [17]. Como já discutido anteriormente, em razão da similaridade entre raios iônicos, é esperado que o Ce^{3+} ocupe o sítio do Ca^{2+} ao invés do sítio do Al^{3+} . Entretanto, existem três sítios distintos para o Ca na estrutura do CaAl_2O_4 (um com coordenação nove e dois com coordenação seis). Assim, uma vez que a energia do nível 5d do Ce^{3+} é sensível à estrutura local e, portanto, ao campo cristalino, seriam então esperadas três emissões para o Ce^{3+} ocupando cada sítio de Ca [17]. Na Figura 34 é mostrado o espectro de excitação com emissão em 550 nm para a amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 900 °C. É verificado que para essa emissão uma excitação em torno de 350 nm.

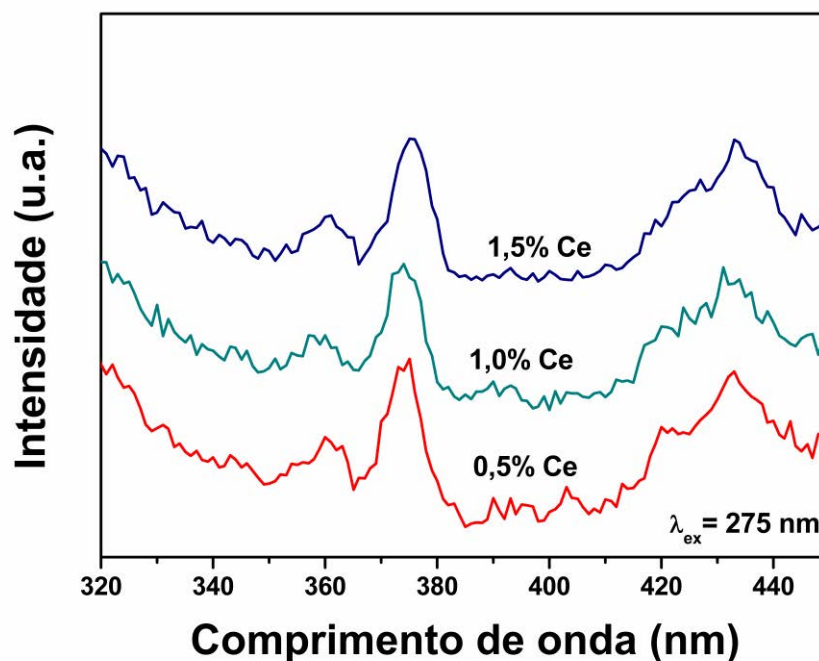


Figura 33 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm das amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ calcinadas a 900 °C.

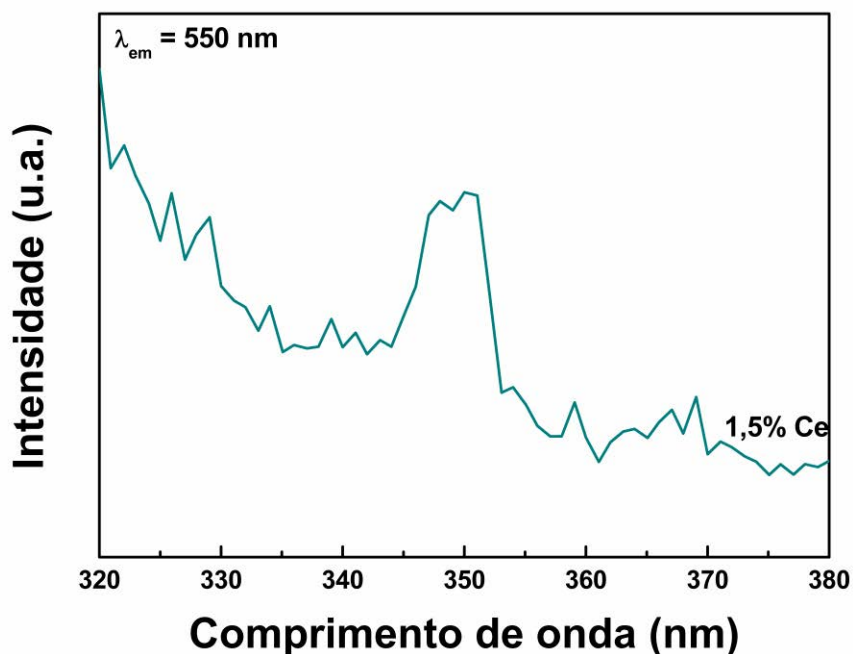


Figura 34 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 550 nm da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 900 °C.

Na Figura 35, é mostrado os espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ calcinadas a 1100 °C e na Figura 36, é mostrado o espectro de excitação com emissão em torno de 275 nm da

amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:0,5\% \text{ Ce}$. Observa-se que os espectros de emissão são semelhantes às amostras calcinadas a 900°C . Diferentemente das amostras dopadas com Mn em que este átomo ocupa o sítio do Al, simetrias hexagonal e monoclinica não alteram as transições de luminescência 5d-4f de Ce^{3+} uma vez que em ambas há os três sítios de Ca com coordenação semelhante.

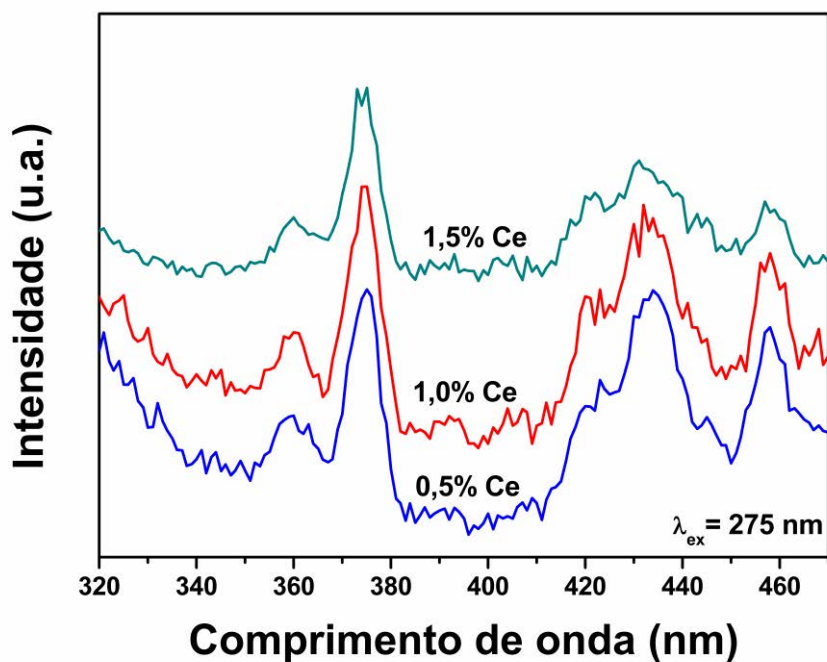


Figura 35 - Espectros de emissão com comprimento de onda de excitação de 275 nm das amostras de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ calcinadas a 1100°C .

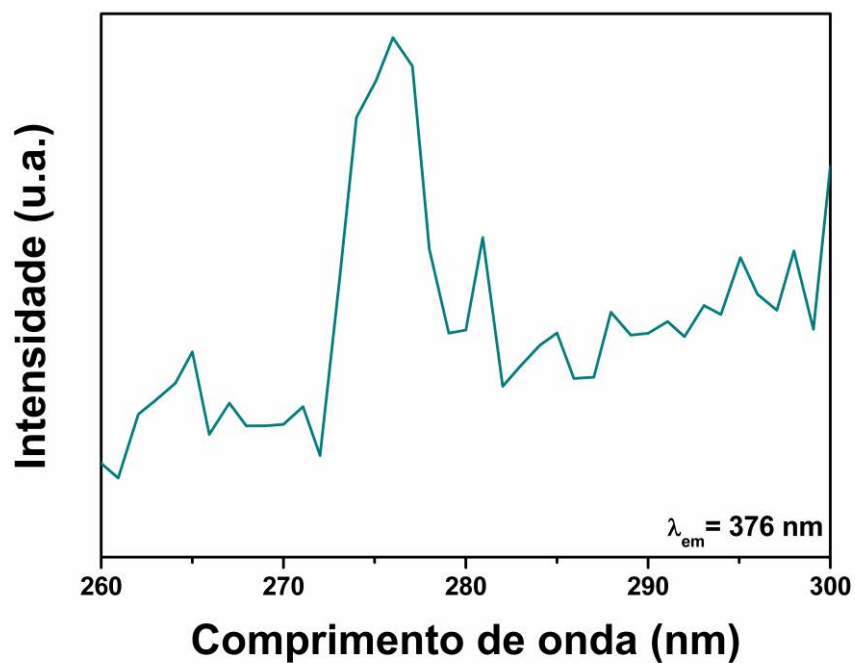


Figura 36 - Espectro de excitação com comprimento de onda de emissão de 376 nm da amostra $\text{CaAl}_2\text{O}_4:1,5\% \text{ Ce}$ calcinada a 1100 °C.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras CaAl_2O_4 , $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ foram preparadas com êxito pelo método dos precursores poliméricos. Os resultados da difração de raios-X, em seu limite de detecção, mostraram que à temperatura de 1100 °C não há formação de fases espúrias para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ ao passo que para as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, é observada a formação de segunda fase correspondente a presença de CeO_2 . Os resultados da espectroscopia Raman confirmam a formação da fase hexagonal de grupo espacial P63 nas amostras calcinadas à 900 °C, e também confirmam a formação da fase monoclínica de grupo espacial P121/n1 nas amostras calcinadas à 1100 °C e evidenciam também a presença de CeO_2 segregado nas amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$. Pelos resultados de fotoluminescência, é possível concluir que as amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ emitem no vermelho pela transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}$ dos íons Mn^{4+} , apenas na fase monoclínica, ao passo que esta emissão não é observada na fase metaestável de simetria hexagonal do aluminato, sendo observada apenas emissão larga devida a possíveis dois fatores: a presença de carbono ou a que esta temperatura, o aluminato de cálcio acabou de atingir sua fase cristalina. Com relação às amostras $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, são observadas três emissões na faixa do UV e visível pelos íons de Ce^{3+} ocuparem diferentes sítios do Ca^{2+} independentemente das simetrias hexagonal ou monoclínica. Em relação aos resultados das medidas de EPR, eles puderam nos ajudar a descobrir o motivo dos espectros de luminescência serem tão diferentes para as amostras calcinadas a 900 °C e a 1100 °C. Esta diferença é essencialmente porque na amostra calcinada a 900 °C há a presença de Mn^{2+} ao passo que na amostra calcinada a 1100 °C podemos ver tanto o Mn^{2+} quanto o Mn^{4+} .

REFERÊNCIAS

- [1] J. Piprek, *Semiconductor optoelectronic devices. Introduction to Physics and Simulation*. 2003.
- [2] O. de S. Santos, “Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes,” *Diss.*, p. 82, 2008.
- [3] Gozzi, G., Chinaglia, D. L., Schmidt, T. F., Walmsley, L., Constantino, C. J. L., Job, A. E., ... & Oliveira Jr, O. N. (2006). Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P (VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄: Mn using impedance spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(17), 3888.
- [4] Y. Wang and G. Cao, “Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides,” *Chemistry of Materials*. 2006.
- [5] C. N. R. Rao and a K. Cheetham, “Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects,” *J. Mater. Chem.*, 2001.
- [6] Longo, V. M., Cavalcante, L. S., Erlo, R., Mastelaro, V. R., De Figueiredo, A. T., Sambrano, J. R., ... & Varela, J. A. (2008). Strong violet–blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: joint experimental and theoretical study. *Acta materialia*, 56(10), 2191-2202.
- [7] W. F. Zhang, J. Tang, and J. Ye, “Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite,” *Chem. Phys. Lett.*, 2006.
- [8] Chen, F., Liu, H. W., Wang, K. F., Yu, H., Dong, S., Chen, X. Y., ... & Liu, J. M. (2005). Synthesis and characterization of La_{0.825}Sr_{0.175}MnO₃ nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(44), L467.
- [9] M.-S. Zhang, J. Yu, J. Chu, Q. Chen, and W. Chen, “Microstructures and photoluminescence of barium titanate nanocrystals synthesized by the hydrothermal process,” *J. Mater. Process. Technol.*, 2003.
- [10] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, “Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures,” *Chem. Rev.*, 1999.
- [11] Rao, J., Wang, Y., Wang, W., Ke, H., Li, Y., Zhao, Y., ... & Zhou, Y. (2017). Mechanism of superior luminescent and high-efficiency photocatalytic properties of Eu-doped calcium aluminate by low-cost self-propagating combustion synthesis technique. *Scientific Reports*, 7(1), 2906.
- [12] S. Brito, V. R. S., dos Santos, R. J., dos Anjos, P. N. M., & Alves, “Morphological and Thermal and optical characterizations of the cerium and praseodymium co- doped calcium aluminates obtained by the gel using ethylenediaminetetraacetic acid and by the combustion with glycine and sucrose methods,” vol. 1, no. October, pp. 16–30, 2016.
- [13] N. Avci, K. Korthout, M. a. Newton, P. F. Smet, and D. Poelman, “Valence states of europium in CaAl₂O₄:Eu phosphors,” *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 3, p. 321, 2012.
- [14] Y. H. Lin, M. Li, C. W. Nan, and Z. Zhang, “Tunable trap levels observed in La and Eu codoped CaAl₂O₄-based phosphor,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 9, pp. 2992–2994, 2007.
- [15] X.-J. Wang, D. Jia, and W. M. Yen, “Mn²⁺ activated green, yellow, and red long persistent phosphors,” *J. Lumin.*, vol. 102–103, no. SPEC, pp. 34–37, May 2003.
- [16] Cao, R., Zhang, F., Cao, C., Yu, X., Liang, A., Guo, S., & Xue, H. (2014). Synthesis and luminescence properties of CaAl₂O₄: Mn⁴⁺ phosphor. *Optical Materials*, 38, 53-56..

- [17] D. Jia and W. M. Yen, "JIA, D.; YEN, W. M. Trapping Mechanism Associated with Electron Delocalization and Tunneling of $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Ce}^{3+}$, A Persistent Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 3, p. H61, 2003.
- [18] R. J. Santos, V. R. Silva Brito, P. N. M. Dos Anjos, and S. Alves Junior, "Estudo morfológico do aluminato de cálcio dopado com cério sintetizado por método de combustão em solução," *Rev. Bras. Apl. Vácuo*, vol. 36, no. 1, p. 45, May 2017.
- [19] G. K. Ribeiro, F. S. Vicente, M. I. B. Bernardi, and A. Mesquita, "Short-range structure and photoluminescent properties of the $\text{CaTiO}_3\text{:Pr,La}$ phosphor," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 497–503, 2016.
- [20] Souza, N. R. D. S. (2015). Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$.
- [21] W. D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais*. 2002.
- [22] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [23] J. B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong, L. Z. Sun, Y. C. Zhou, and E. H. Liu, "Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 25, pp. 1–4, 2006.
- [24] A. Mesquita, "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FERROELÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ EM ESCALA NANOMÉTRICA," *Dissertação*, p. 135, 2007.
- [25] K. K. P. Porpino, M. da C. S. Barreto, K. B. Cambuim, J. R. de Carvalho Filho, I. A. S. Toscano, and M. de A. Lima, "Fe (ii) adsorption on *Ucides Cordatus* crab shells," *Quim. Nova*, vol. 34, no. 6, pp. 928–932, 2011.
- [26] C. O. Ijagbemi, M.-H. Baek, and D.-S. Kim, "Adsorptive performance of uncalcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni^{2+} removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 746–755, Feb. 2010.
- [27] M. J. N. Junk, "Electron Paramagnetic Resonance Theory," in *Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 7–52.
- [28] S. Janáková, L. Salavcová, G. Renaudin, Y. Filinchuk, D. Boyer, and P. Boutinaud, "Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu^{3+} -doped CaAl_2O_4 ," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 5–6, pp. 1147–1151, 2007.
- [29] Mindru, I., Gingasu, D., Patron, L., Marinescu, G., Calderon-Moreno, J. M., Diamandescu, L., ... & Oprea, O. (2017). Tb^{3+} -doped alkaline-earth aluminates: synthesis, characterization and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 85, 240-248.
- [30] L. A. Gonzaga, "Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO_2 e dopados com terras raras," 2017.
- [31] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. 1970.
- [32] V. Singh, T. K. Gundu Rao, and D. K. Kim, "Characterization, photoluminescence and correlation between thermoluminescence and ESR of combustion synthesized $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Sm}^{3+}$ -material," *Radiat. Meas.*, vol. 43, no. 7, pp. 1198–1203, 2008.
- [33] V. Singh, V. Natarajan, and J. J. Zhu, "Luminescence and EPR investigations of Mn activated calcium aluminate prepared via combustion method," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 30, no. 3, pp. 468–472, 2007.

