

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição  
 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Zn}^{2+}$

Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2021

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

Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}$ ,  
 $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$

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 Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2021

GABRIEL FRANCISCO TEIXEIRA DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO

$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Zn}^{2+}$

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 Licenciado em Física.

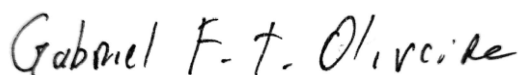
Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

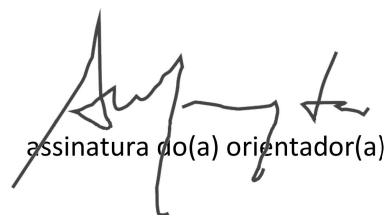
Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro, 24 de fevereiro de 2021.



Assinatura do(a) aluno(a)



Assinatura do(a) orientador(a)

## Resumo

Os materiais luminescentes a base de luminóforos, possuem uma vasta e ampla gama de aplicabilidade. A procura por materiais que sejam mais eficientes e mais baratos gera um grande estímulo para a pesquisa de novos compostos. Compostos cristalinos de aluminato de estrôncio são amplamente mencionados na literatura como uma matriz hospedeira mais eficiente para íons ativadores. O aluminato de estrôncio  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  faz parte de um grupo que abrange um diversificado conjunto de materiais óxidos com diversos interesses como reforço para compósitos cerâmicos e substratos catalíticos. A dopagem com íons de metais de terras raras, como  $\text{Pr}^{3+}$ , podem ser usados como termoluminescência de longa duração. Em alternativa aos íons de terras raras, é possível utilizar íons de metal de transição  $\text{Mn}^{4+}$  como ativador de luminóforos vermelhos, utilizados também na produção de LED's de emissão no branco (wLED's). Assim, este trabalho visa realizar a síntese e caracterização do  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  puro, dopado com íons  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e codopado com  $\text{Zn}^{2+}$ . Poucos trabalhos foram publicados utilizando o íon  $\text{Mn}^{4+}$  como ativador nesta matriz hospedeira. Os materiais foram sintetizados com êxito pelo método dos precursores poliméricos e suas propriedades estruturais foram caracterizadas através das técnicas de raios-X e espectroscopia Raman. As características luminescentes foram analisadas através da espectroscopia de fotoluminescência, em que transições características do  $\text{Mn}^{4+}$  foram observadas.

**Palavras-chave:** Materiais Luminescentes, Aluminato de estrôncio, Manganês.

## **Abstract**

Luminescent materials based on luminophores, have a wide range of applicability. The search for materials that are more efficient and cheaper generates a great stimulus for the research of new compounds. Crystalline strontium aluminate compounds are widely mentioned in the literature as a more efficient host matrix for activating ions. Strontium aluminate  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  is part of a group that comprises a diverse set of oxide materials with diverse interests as reinforcement for ceramic composites and catalytic substrates. Doping with rare earth metal ions, such as  $\text{Pr}^{3+}$ , can be used as long-term thermoluminescence. As an alternative to rare earth ions, it is possible to use  $\text{Mn}^{4+}$  transition metal ions as an activator of red luminophores, also used in the production of white emission LEDs (wLED's). Thus, this work aims to carry out the synthesis and characterization of pure  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , doped with ions  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  and coded with  $\text{Zn}^{2+}$ . Few studies have been published using the  $\text{Mn}^{4+}$  ion as an activator in this host matrix. The materials were successfully synthesized by the polymeric precursor method and their structural properties were characterized using X-ray and Raman spectroscopy techniques. The luminescent characteristics were analyzed using photoluminescence spectroscopy, in which characteristic  $\text{Mn}^{4+}$  transitions were observed.

**Keywords:** Luminescent Materials, Strontium Aluminate, Manganese.

## Sumário

1. Introdução .....	8
2. Revisão Bibliográfica .....	9
2.1. Materiais Luminescentes .....	9
2.2. Aluminato de Estrôncio .....	11
3. Materiais e Métodos .....	13
3.1. Síntese .....	13
3.2. Técnicas de caracterização .....	15
3.2.1. Difração de raios-X (DRX) .....	15
3.2.1.1. Refinamento Rietveld .....	16
3.2.2. Espectroscopia Raman .....	17
3.2.3. Fotoluminescência .....	18
4. Resultados e Discussões .....	20
4.1. Difração de raios-X (DRX) .....	20
4.1.1. Refinamento Rietveld .....	20
4.2. Espectroscopia Raman .....	28
4.3. Fotoluminescência .....	29
5. Conclusão .....	37
6. Bibliografia .....	38

## 1. Introdução

O estudo e aplicação de aparelhos eletrônicos que fornecem, detectam e controlam luz, tem se tornado cada vez mais comuns em nosso cotidiano. Esses aparelhos são capazes de realizar sofisticadas interações entre elétrons e luz. A cada ano, fica mais fácil de se encontrar no mercado dispositivos semicondutores minúsculos, que utilizam da luz para transmitir informações, transformar corrente elétrica em sinais elétricos e vice-versa [1]. Exemplo destes dispositivos podemos citar os diodos emissores de luz, (também conhecidos como LED's), fotodetectores (usados em sensores do movimento), e lasers de diodos (capazes de transmitir dados por fibra óptica) [1].

Os materiais luminescentes a base de luminóforos, em específico, possuem uma vasta e ampla gama de aplicabilidade. Alguns desses luminóforos estão sendo usados em LED's que podem ser aplicados em telas utilizadas em smartphones, monitores e painéis mostradores [2]. Levando em conta que esses dispositivos estão cada vez mais presentes no cotidiano do ser humano na atualidade, a procura por materiais que sejam mais eficientes e mais baratos gera um grande estímulo para a pesquisa de novos compostos.

É conhecido que a combinação de um chip de LED azul com um luminóforo amarelado produz luz branca [3]. Entretanto, sua baixa renderização de cores acaba limitando suas aplicações para LEDs brancos devido à falta de componentes vermelhos [3]. Um método alternativo é combinar um chip UV com luminóforos vermelho, verde e azul (RGB) [3]. Para ambos os métodos, deve ser realizado uma investigação se os luminóforos emissores de vermelho são eficientemente estimulados por UV próximo e luz azul [3].

Uma maneira eficaz de construção de dispositivos eletroluminescentes é na forma de compósitos em que materiais inorgânicos luminescentes são incorporados em matriz polimérica [2-4]. Geralmente, os luminóforos emissores de vermelho usados contêm íons de terras raras ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), entretanto a maioria desses íons de terras raras são caros, e alguns cloretos e citratos derivados do processo são tóxicos e prejudiciais, limitando suas aplicações [3].

É bem conhecido que o aluminato de estrôncio dopado com manganês ( $\text{SrAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{2+}$ ) é excelente luminóforo emissor de verde brilhante desenvolvido para aplicação em PDPs (Plasma Display Panel) [5]. Em alternativa aos íons de terras raras, é possível utilizar íons de metal de transição  $\text{Mn}^{4+}$  como um ativador para

luminóforos vermelhos de transição típica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  [3]. A incorporação de  $Mn^{4+}$ , causa a formação de vacâncias devido à compensação de carga. Estas vacâncias causam inclinações nos tetraedros de Al resultando em efeitos na emissão [6].

De forma análoga, além do  $Mn^{4+}$ , podemos mencionar a dopagem do aluminato  $SrAl_{12}O_{19}$  ( $SA_6$ ) com íons de praseodímio ( $Pr^{3+}$ ) para a produção de LED's de emissão no branco (wLED's). Esses íons ao serem incorporados na estrutura do cristal, emitem luz vermelha de transição  ${}^3H_4 - {}^3P_J$  e podem ser excitados pelo UV próximo e luz azul [3].

Os terras raras, em relação aos íons do aluminato  $SrAl_{12}O_{19}$ , possuem estados de oxidação diferentes. Ao realizar a dopagem do material, vacâncias são geradas em sua rede devido a falta ou excesso de elétrons. Esse desbalanço de cargas pode causar defeitos na estrutura do material e ocasionar até mesmo numa redução da emissão. Uma alternativa para que manter a neutralidade elétrica, seria a co-dopagem do material com um outro íon em que seu estado de oxidação compense o excesso ou falta de elétrons na rede [7].

O objetivo deste trabalho tem como proposta o estudo (preparação e caracterização) do material  $SrAl_{12}O_{19}$  puro e dopado. Nosso objetivo final é obter cristais luminescentes de alta qualidade, sem a formação de fases secundárias dos sistemas dopados. Pretende-se estudar diretamente a correlação entre as propriedades estruturais (incorporação de átomos substituintes, defeitos intrínsecos, etc.) e luminescentes.

São visadas a preparação e caracterização do material  $SrAl_{12}O_{19}$ , puro e dopado com  $Pr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$  e co-dopado com  $Zn^{2+}$ . A preparação será pelo método dos precursores polimérico que nos proporcionará uma melhor homogeneidade em baixas concentrações [6].

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1. Materiais Luminescentes**

Um material que emite luz ao ser excitado adequadamente por uma fonte de luz externa, é chamado de material fotoluminescente. Esse fenômeno é considerado uma radiação de corpo frio [8].

No geral, a luminescência é dividida em duas categorias, fluorescência e fosforescência. A fluorescência possui emissão que resulta devido à transição de

estado singleto para singleto. Neste caso, a emissão de luz desaparece assim que a fonte de excitação é removida. Geralmente, o tempo de vida da emissão encontrado nesses materiais são abaixo de 10 ms. Já a fosforescência, possui emissão que resulta devido à transição de estado tripleto para tripleto. Aqui, a emissão de luz permanece, mesmo que a fonte de excitação seja removida. No geral, o tempo de vida da emissão encontrado nesses materiais são acima de 0,10 s [8].

Os materiais que realizam as supracitadas transições de estado são denominados luminóforos. Os luminóforos contêm dois componentes principais, um íon ativador e um hospedeiro. Os hospedeiros, são plataformas para o íon ativador. As características morfológicas dos hospedeiros irão ditar a intensidade da luminescência dependendo da frequência de fônons [8]. Moléculas hospedeiras com frequência de fônons mais altas podem vibrar rapidamente e os íons ativadores presentes nos estados de excitação relaxam de forma não radiativa devido ao relaxamento multi-fônon. Com isso, hospedeiros com baixa frequência de fônons apresentam melhores intensidades de fotoluminescência [8].

Alguns dos íons ativadores mais usados são os íons de terras raras. Suas emissões podem variar entre cores primárias (RGB) e secundárias (ciano, magenta e amarelo) [8]. Os íons ativadores ao serem incorporados como uma impureza no hospedeiro, podem ocupar os lugares nos sítios intersticiais, se acomodando nos espaços presentes entre os átomos / íons [8]. Isso reduz a vibração das moléculas nos materiais hospedeiros e por consequência as vibrações da rede, atingindo maior intensidade de fotoluminescência proveniente dos íons [8].

No caso do  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , a incorporação de  $\text{Mn}^{4+}$ , causa a formação de vacâncias devido à compensação de cargas na estrutura. Estas vacâncias causam inclinações nos tetraedros de  $\text{Al}^{3+}$  que pode resultar em maior intensidade de emissão [8].

A inserção de vacâncias ocorre devido à incorporação dos íons tetravalentes ( $\text{Mn}^{4+}$ ) no lugar de trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ). A substituição heterovalente é usada como método que melhora a intensidade de emissão no vermelho ou decaimento fosforescente [9]. A substituição consiste na troca de um íon da estrutura cristalina por outros de raios iônicos semelhantes. Na dopagem com  $\text{Pr}^{3+}$ , a substituição ocorre no sítio do  $\text{Sr}^{2+}$  já que ambos apresentam raios iônicos mais próximos com 1,18 e 1,26 Å respectivamente [10]. No caso do  $\text{Mn}^{4+}$ , a substituição ocorre no sítio do  $\text{Al}^{3+}$  pois ambos possuem 0,39 Å [10].

A melhoria na intensidade de emissão citada anteriormente, é atribuída à formação de centros de aprisionamento relacionados à redução de defeitos devido à compensação de carga que aumenta a transferência de energia da matriz para os íons  $Mn^{4+}$  [9]. Em princípio, a estrutura da desordem causada pelas vacâncias de cátions pode originar menor simetria nos sítios de  $Mn^{4+}$ , que podem aumentar subsequentemente as probabilidades de transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  dos íons  $Mn^{4+}$  [9].

Outro mecanismo que pode ser utilizado para aumentar a intensidade da fotoluminescência é a co-dopagem por compensação de carga. A inserção de cátion com menor valência mantém a neutralidade da rede cristalográfica. Podemos utilizar por exemplo os cátions  $Zn^{2+}$  substituindo o sítio dos  $Al^{3+}$  [9]. Nesta substituição, os raios iônicos apresentam 0,6 e 0,39 Å respectivamente [10].

## 2.2. Aluminato de Estrôncio

Compostos cristalinos de aluminato de estrôncio podem ser classificados no sistema  $S_aA_b$ , no qual **a** é a razão molar de SrO, e **b** é a razão molar de  $Al_2O_3$ . Alguns dos cristais gerados por esse sistema são:  $SrAl_2O_4$  (SA),  $SrAl_4O_7$  (SA<sub>2</sub>),  $SrAl_{12}O_{19}$  (SA<sub>6</sub>),  $Sr_2Al_6O_{11}$  (S<sub>2</sub>A<sub>3</sub>),  $Sr_3Al_2O_6$  (S<sub>3</sub>A),  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  (S<sub>4</sub>A<sub>7</sub>). Nessa família, o  $SrAl_2O_4$  é amplamente mencionado na literatura como a rede hospedeira mais eficiente para luminóforos [11].

No diagrama de fase dos aluminatos (Figura 1) é possível observar as fases que podem ser obtidas em relação às concentrações e a temperatura. Observa-se que os compostos  $SrAl_{12}O_{19}$  (SA<sub>6</sub>),  $SrAl_4O_7$  (SA<sub>2</sub>) e o  $SrAl_2O_4$  (SA), são fases mais difíceis de serem obtidas na forma pura [11]. Em temperaturas mais baixas, aproximadamente 1473 °C, há a formação mais facilmente do composto  $Sr_3Al_2O_6$  (S<sub>3</sub>A) [11]. Por esses fatores, os materiais preparados podem exibir traços de compostos indesejados, o que é chamado de fase espúria.

O aluminato de estrôncio (SA<sub>6</sub>) faz parte do grupo de estruturas chamadas "magnetoplumbita". Esse grupo abrange um diversificado conjunto de materiais óxidos com diversos interesses como reforço para compósitos cerâmicos e substratos catalíticos [12-13]. Após dopagem com íons de metais de terras raras, como  $Eu^{2+}$  ou  $Pr^{3+}$ , podem ser usados como pigmentos de fotoluminescência ou termoluminescência de longa duração [14–16].

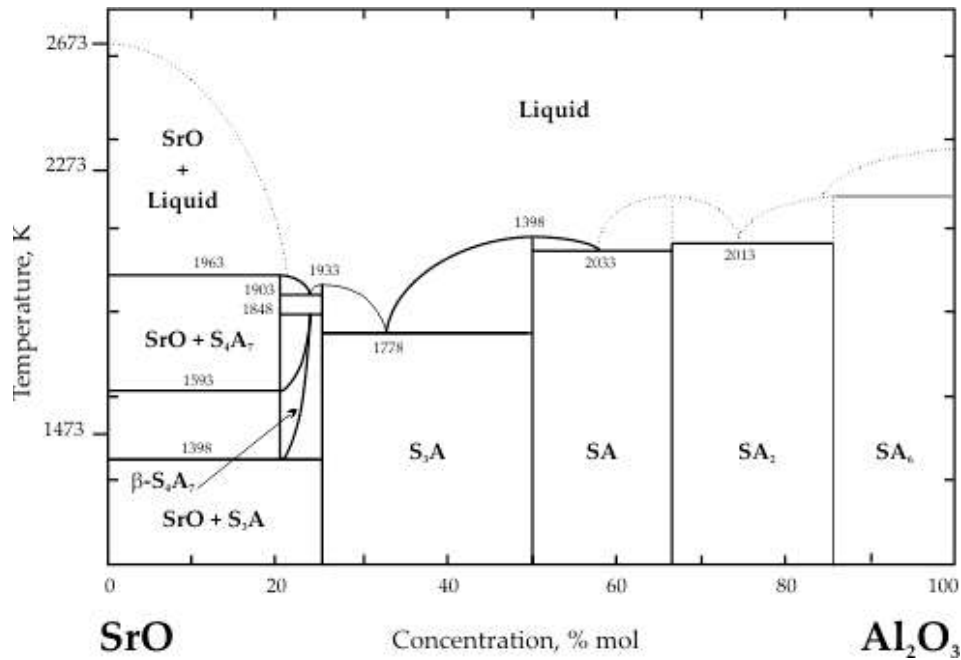


Figura 1 - Conversão de temperatura do diagrama de fases SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11].

Na Figura 2, temos a ilustração de célula unitária do aluminato do nosso estudo em questão (SA6), que apresenta estrutura hexagonal no qual as esferas verdes, vermelhas e cinzas representam os átomos de estrôncio, oxigênio e alumínio respectivamente. Também são mostrados nessa figura o grupo espacial e parâmetros de rede.

HM:P 63/m m c  
 a=5.567Å  
 b=5.567Å  
 c=22.002Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=120.000°

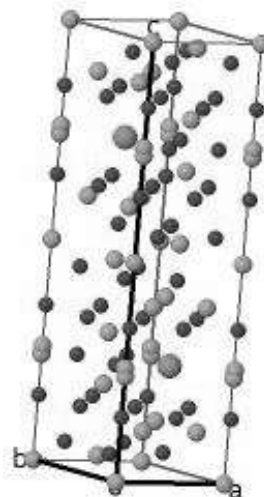


Figura 2 - Ilustração de célula unitária de estrutura hexagonal do SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> P 63/m m c [17].

### 3. Materiais e Métodos

Os materiais em estudo foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Suas propriedades estruturais foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Já suas propriedades luminescentes, foram caracterizadas pela espectroscopia de fotoluminescência.

#### 3.1. Síntese

As amostras foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini modificado). Este processo tem vantagens sobre os outros métodos. Nele é possível alcançar uma mistura mais homogênea dos componentes em escala atômica, gerando estruturas mais cristalinas, estáveis e de alta pureza [18].

O processo do método se inicia com a formação de quelatos a partir da interação entre um ácido carboxílico (exemplo: ácido cítrico) e um cátion metálico na presença de um solvente. É adicionado a esse meio um poliálcool (exemplo: etilenoglicol) que provoca uma reação de esterificação. O grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produtos desta reação grupos formados por ésteres. Por final, a solução é aquecida e agitada, levando à evaporação do solvente e a polimerização da rede por consequência [18-19].

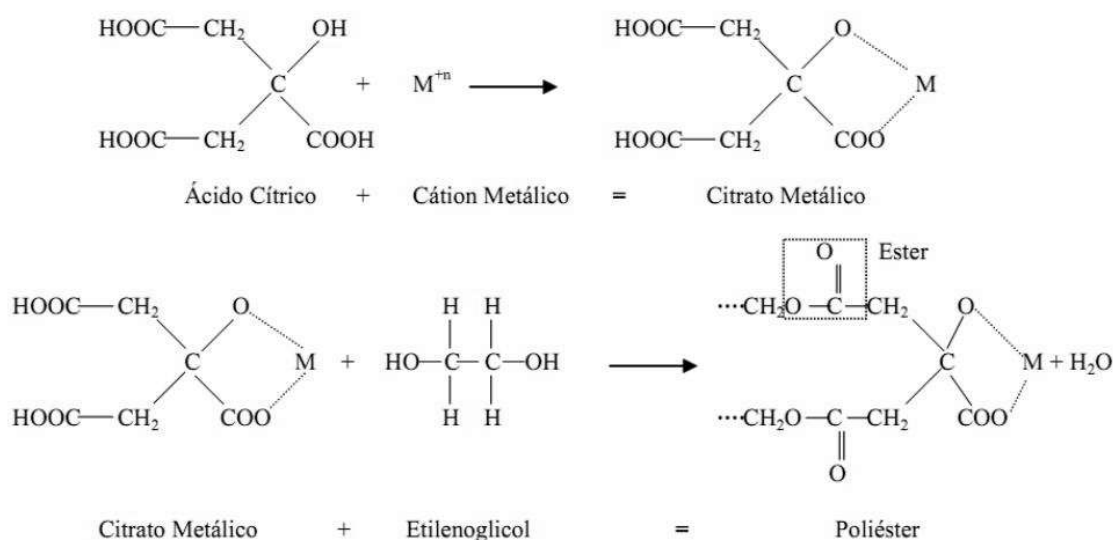


Figura 3 - Representação esquemática das reações químicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos [19].

Na literatura, o método dos precursores poliméricos tem se mostrado eficaz na formação de materiais em escala nanométrica com certo nível de desordem estrutural, o que gera defeitos que ocasionam determinadas emissões fotoluminescentes [20]

Em nosso estudo especificamente, utilizamos os reagentes listados na Tabela 1. Os itens de 1 à 3 foram utilizados para a produção do aluminato puro, enquanto que de 4 a 6 para dopagem e co-dopagem com  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  respectivamente.

<b>Nº</b>	<b>Reagente</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Procedência</b>	<b>Pureza</b>
<b>1</b>	Cloreto de Estrôncio	$\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-	99,0-
	hexahidratado		Aldrich	102%
<b>2</b>	Nitrato de Alumínio nona-hidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98%
<b>3</b>	Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5%
<b>4</b>	Óxido de Praseodímio	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	Alfa-Aesar	99,9%
<b>5</b>	Manganês (II) acetato	$\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-	$\geq 99,0\%$
	tetrahidratado		Aldrich	
<b>6</b>	Nitrato de Zinco	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-	98%
	hexahidratado		Aldrich	

Tabela 1 - Reagentes e respectivas procedências, formulas químicas e purezas utilizados na preparação das amostras de aluminato de estrôncio.

A Tabela 2 indica as amostras e quais dos reagentes foram utilizados em cada síntese.

<b>Amostra</b>			<b>Reagentes usados</b>
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	SAO		1 – 2 – 3
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12-z}\text{Zn}_z\text{O}_{19}$	SAP	$x=0,01; z=0,00$	1 – 2 – 3 – 4
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12-z}\text{Zn}_z\text{O}_{19} + \text{Ac. Cítrico}$	SAP+	$x=0,01; z=0,00$	1 – 2 – 3 – 4
$\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Al}_{12-z}\text{Zn}_z\text{O}_{19}$	SAPZ	$x=0,01; z=0,01$	1 – 2 – 3 – 4 – 6
$\text{SrAl}_{12-y}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{O}_{19}$	SAM I	$y=0,005; z=0,00$	1 – 2 – 3 – 5
$\text{SrAl}_{12-y}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{O}_{19} + \text{Ac. Cítrico}$	SAM+	$y=0,005; z=0,00$	1 – 2 – 3 – 5
$\text{SrAl}_{12-y}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{O}_{19}$	SAMZ	$x=0,005; z=0,005$	1 – 2 – 3 – 5 – 6
$\text{SrAl}_{12-y}\text{Mn}_y\text{Zn}_z\text{O}_{19}$	SAM II	$x=0,0005; z=0,0000$	1 – 2 – 3 – 5

Tabela 2 - Reagentes, abreviações e concentrações das amostras.

Para a preparação da amostra do SA<sub>6</sub> puro, foram realizados os cálculos estequiométricos e utilizamos uma proporção 3:1 em mols de ácido cítrico em relação do metal estrôncio. Já o etilenoglicol obedeceu a proporção de massa 40:60 em relação ao ácido cítrico.

Iniciando a síntese, os compostos cloreto de estrôncio hexa-hidratado e nitrato de alumínio nona-hidratado foram dissolvidos junto com o ácido cítrico em água. Por último, adicionamos o etilenoglicol a solução. A fim de obtermos uma reação mais homogênea, a solução foi agitada por aproximadamente 30 minutos a uma temperatura de 50-60°C, o que também nos proporcionou uma diminuição na quantidade do solvente.

Em seguida, o material foi submetido a dois tratamentos térmicos. O primeiro a 400 °C por um período de 3 horas, com uma taxa de aquecimento fixo de 3 °C/min. O intuito é promover a pirólise da cadeia polimérica. Posteriormente, o segundo tratamento foi realizado a 1300 °C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Com isso, as amostras atingiram a fase inorgânica estequiométrica desejada do material em sua fase cristalizada.

Para as amostras dopadas com Pr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, o preparo foi exatamente o mesmo, porém foram adicionados os compostos 4, 5 e 6 da Tabela 1 para as respectivas dopagens, com seus devidos cálculos estequiométricos. Nesse processo, é importante lembrar que se deve realizar a dopagem antes de adicionar o etilenoglicol, já que ele é o poliálcool que proporcionará as reações de esterificação.

### **3.2. Técnicas de caracterização**

As propriedades estruturais foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. E as propriedades luminescentes foram caracterizadas pela espectroscopia de fotoluminescência (PL).

#### **3.2.1. Difração de raios-X (DRX)**

A difração de raio-X é usada para o estudo de materiais que possuem uma estrutura cristalina. A técnica consiste na incidência de radiação eletromagnética de comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas do material analisado. Ao atingirem o material, os raios-X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (espalhamento

coerente). Os fótons de raios-X, após a colisão com os elétrons da amostra, mudam de trajetória, mantendo o mesmo comprimento de onda da radiação incidente [21]. Esse fenômeno pode ser descrito matematicamente pela Lei de Bragg (Equação 1):

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

$n$  = ordem de difração

$\lambda$  = comp. de onda da radiação incidente

$d$  = distancia entre os planos dos átomos

$\theta$  = ângulo de incidência dos raio-X

Os dados coletados são as intensidades da radiação difratada ao longo de um intervalo angular. A difração é consequência de interferências construtivas entre os fótons espalhados pelas eletrosferas dos átomos da rede cristalina do material amostral [21-22].

Os materiais cristalinos em específico, ao serem analisados, apresentam picos em determinadas posições angulares, isso mostra que há uma sequência de interferências construtivas causadas por um arranjo de átomos que se repete. A localização e intensidade desses picos estão diretamente ligados as características físicas e geométricas das unidades que constituem o material [22].

Além das características físicas e geométricas, a difração de raios-X nos permite analisar os padrões a fim de extrair resultados sobre quais tipos de estruturas estão presentes na amostra e em quais proporções elas se encontram [22].

Para a caracterização por raios-X das amostras deste estudo, utilizamos o difratômetro 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.

### **3.2.1.1. Refinamento Rietveld**

O refinamento Rietveld é um método em que os dados experimentais com um certo padrão de difração são ajustados em relação a um certo número de parâmetros que descrevem um modelo teórico. Ou seja, os dados coletados das amostras obtidas desse estudo são comparados com dados da literatura com o intuito de minimizar ao máximo o desvio entre eles [21-22].

Neste processo, o método dos mínimos quadrados faz justamente esse papel de calcular variações de parâmetros que nos fornecem na melhor das hipóteses um modelo que melhor se aproxima dos dados experimentais. Podemos dizer que um refinamento convergiu quando a variação entre os modelos é menor que uma fração dos erros estimados pela matriz de coeficientes do sistema [22].

Para avaliar se o refinamento de um padrão de difração é de boa qualidade, existem alguns parâmetros que tem como base as variações entre o modelo estabelecido e o experimental. Os parâmetros mais utilizados são o R ponderado ( $R_{wp}$ ), o R experimental ( $R_p$ ), e o GOF ( $\chi^2$ ), abreviação para “goodness off it”.  $R_{wp}$  é um parâmetro que nos indica o ajuste nos parâmetros definidos, enquanto que o  $R_p$  indica ajustes nos parâmetros experimentais. Já  $\chi^2$  se define pela razão entre  $R_{wp}$  e  $R_p$ , de tal forma que o melhor ajuste se encontra quando ele se aproxima de 1 [22].

A título de exemplo, ajustes publicados para amostras com mais de uma fase, como análise de mineralogia, mostram valores de  $R_{wp}$  abaixo de 30% e  $R_p$  na faixa de 15%. Entretanto, a análise visual do refinamento também pode ser utilizada para decidir se o refinamento pode ser considerado bem-sucedido [22].

O programa utilizado nos refinamentos foi o General Structure Analysis System (GSAS) com a interface gráfica do usuário EXPGUI [23-24].

### **3.2.2. Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no Efeito Raman. O efeito caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas [25]. Essa alteração pode ser descrita como um espalhamento inelástico, ou seja, a molécula, ao retornar do estado virtual ao estado fundamental, adquire um nível energético mais alto ou mais baixo quando comparado com seu nível inicial [25].

No geral, ao se incidir fótons contra moléculas de uma amostra, podemos observar três tipos de espalhamento. O mais comum é quando o fóton sofre um espalhamento elástico (dispersão de Rayleigh), ou seja, a energia do fóton permanece a mesma após o contato. O segundo é o espalhamento inelástico, quando o fóton perde energia no processo (Stokes). Já o mais incomum envolve também um espalhamento inelástico, porém a energia espalhada é maior que o fóton incidente, indicando um ganho de energia no processo (espalhamento anti-Stokes) [7].

Como as transições anti-Stokes são menos prováveis de ocorrer que as Stokes, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso e usualmente utilizado para estudos da espectroscopia [7].

O espectro Raman foi medido com um espectrofotômetro MicroRaman MonoVistaCRS Raman do S&I, com o auxílio do técnico de laboratório, Leandro Xavier do Departamento de Física da Unesp campus de Rio Claro. 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.

### **3.2.3. Fotoluminescência**

As características luminescentes das amostras foram obtidas pela espectroscopia de fotoluminescência. A técnica envolve um feixe de luz de comprimento de onda variável que em certas frequências excitam os elétrons das moléculas dos compostos analisados. Essa excitação provoca uma emissão nas amostras de menor energia, em geral de luz visível. Esta emissão é provinda de um estado de mesma multiplicidade do estado fundamental (comumente singleto) em que os elétrons excitados não alteram a sua orientação de spin [8]. Assim, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre a emissão de um fóton. Neste caso a radiação emitida cessa, quase que instantaneamente após a extinção da excitação [8].

A caracterização de fotoluminescência é realizada pelo registro dos espectros de emissão, espectro de excitação e tempo de vida. O espectro de emissão é obtido quando as amostras são irradiadas com um comprimento de onda de excitação energético e fixo. Mede-se então a intensidade da luz emitida pela amostra em uma faixa espectral definida. Aqui podemos colher uma prévia das intensidades do espectro de emissão da amostra. O espectro de emissão ideal é alcançado quando utilizamos o espectro de excitação ideal. O espectro de excitação é obtido fixando-se a detecção da emissão das amostras em um comprimento de onda específico. Esse comprimento é fornecido pela prévia do espectro de emissão (posição máxima do espectro). Com isso, é variado o comprimento de onda de excitação, gerando o espectro de excitação ideal. Com o espectro de excitação ideal encontrado, realizamos novamente o primeiro procedimento, mas agora excitando a amostra com

o espectro de excitação ideal, fornecendo intensidades máximas relativas do espectro de emissão.

Os espectros fotoluminescentes foram medidos utilizando um espectrofluorímetro modelo VarianCary Eclipse. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

## 4. Resultados e Discussões

Neste ponto, começaremos a discutir pelas técnicas descritas anteriormente, as características estruturais e luminescentes das amostras preparadas. Entretanto, devido a pausa das atividades presenciais pela disseminação do novo coronavírus, obtivemos a espectroscopia de fotoluminescência e Raman de apenas algumas amostras, que serão descritas em seus respectivos tópicos.

### 4.1. Difração de raios-X (DRX)

Ao todo, foram sintetizadas 8 amostras, vide Tabela 2, e todas foram submetidas a técnica de difração de raio-X. A Figura 4 mostra que em comparação com dados da literatura, alcançamos a síntese do aluminato SA<sub>6</sub> puro sem formação de fase espúria [17].

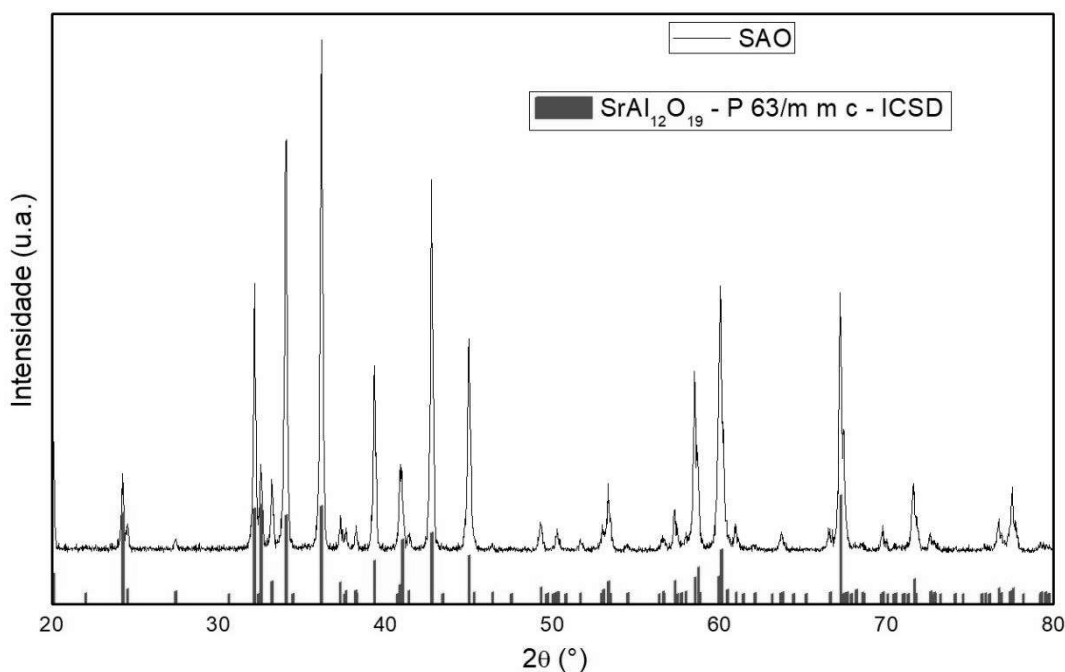


Figura 4 - Difração de raio-X da amostra SAO comparado com a Lit.

#### 4.1.1. Refinamento Rietveld

Com as difrações de raio-X, utilizamos o refinamento Rietveld, para comparar os dados experimentais com dados da literatura [24].

A primeira amostra (SAO) foi sintetizada com objetivo de obter o aluminato puro, sem material de segunda fase (Figura 5).

A Tabela 3 nos fornece parâmetros relacionados ao refinamento como já descrito em 3.2.1.1 que juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

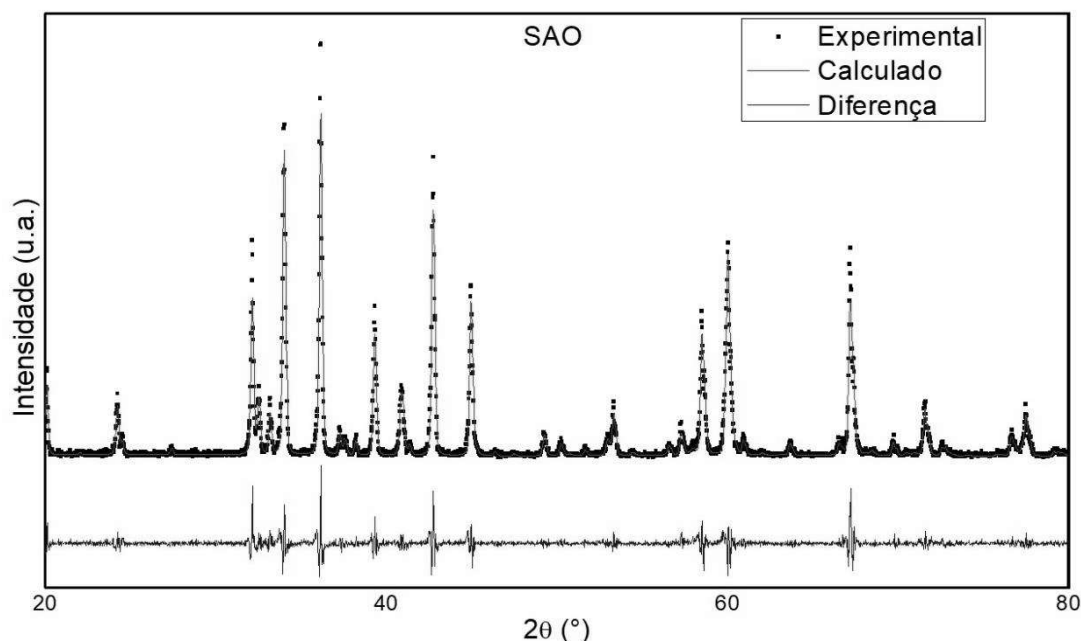


Figura 5 - Difração de raio-X refinada da amostra SAO.

SAO		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56844	5,56844	22,02334
$\chi^2= 2,742$		$R_p= 15,50$
$R_{wp}= 22,09$		$R_{Bragg}= 08,46$

Tabela 3 - Parâmetros de refinamento da amostra SAO.

Como a amostra apresentou bom refinamento e não indicou a presença de nenhuma fase espúria, realizamos a primeira dopagem do aluminato com íons  $Pr^{3+}$ .

Observando a Figura 6, a amostra SAP apresentou sete picos ( $25.1^\circ$ ,  $25.5^\circ$ ,  $27.2^\circ$ ,  $30.5^\circ$ ,  $34.8^\circ$ ,  $35.1^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ) que sinalizam a presença de material espúrio. Adicionando difratogramas de possíveis materiais que estariam se formando ao refinamento, descobrimos que o aluminato  $SrAl_4O_7$  e o óxido  $Al_2O_3$  são possivelmente os materiais indesejados que geram esses picos.

A Tabela 4 apresenta valores da quantificação das 3 fases calculados pelo refinamento. O difratograma da amostra (SAP) apresenta 93.47% da fase do aluminato  $SA_6$ , a segunda fase ( $SrAl_4O_7$ ) apresenta 4.10% e a terceira fase ( $Al_2O_3$ )

apresenta 2.42%. Os parâmetros apresentados juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

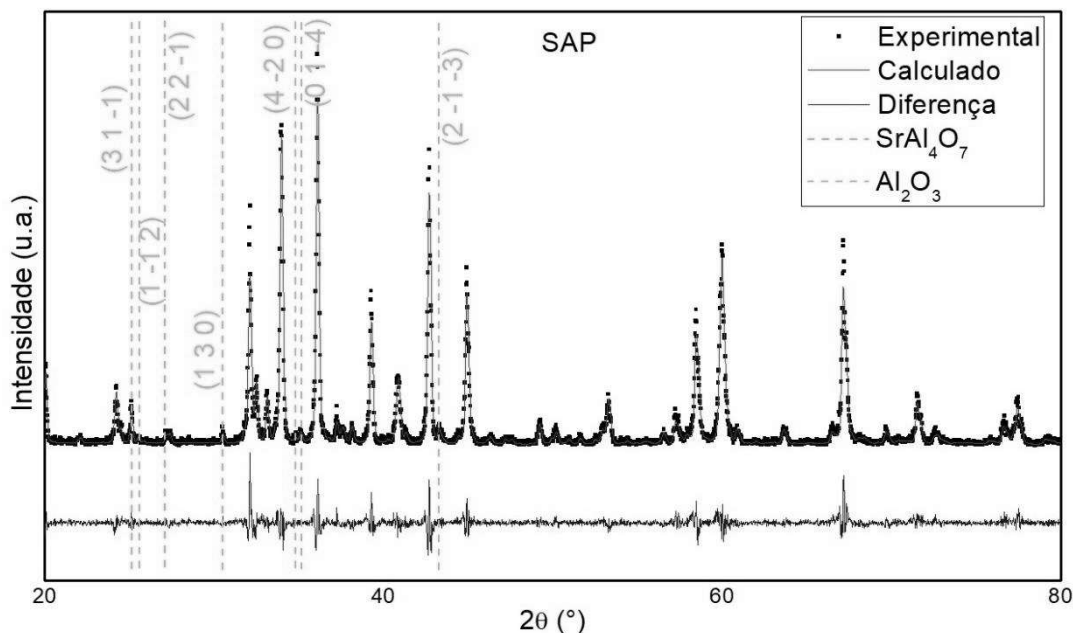


Figura 6 - Difração de raio-X refinada da amostra SAP.

<b>SAP – 93,47% ± 0,03%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56931	5,56931	22,02392
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 04,10% ± 0,12%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,04403	9,02323	5,54329
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 02,42% ± 0,15%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76181	4,76181	12,98261
<b><math>\chi^2 = 2,488</math></b>		<b>R<sub>p</sub> = 15,50</b>
<b>R<sub>wp</sub> = 21,19</b>		<b>R<sub>Bragg</sub> = 11,43</b>

Tabela 4 - Parâmetros de refinamento da amostra SAP.

Numa tentativa de eliminar as fases indesejadas, realizamos novamente a síntese do aluminato dopado com praseodímio com um acréscimo de ácido cítrico durante a preparação. Foi usada uma quantidade quatro vezes maior que a amostra anterior (SAP). Esse excesso de ácido cítrico deve influenciar nas reações de esterificação na formação da resina polimérica durante a síntese, o que pode estar relacionado com uma maior homogeneidade dos cátions nessa resina polimérica.

A Figura 7 mostra que esse acréscimo de ácido cítrico pode ter gerado o aluminato sem fase espúria. A amostra SAP+ não apresentou difratograma com picos atípicos. Os parâmetros apresentados na Tabela 5, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

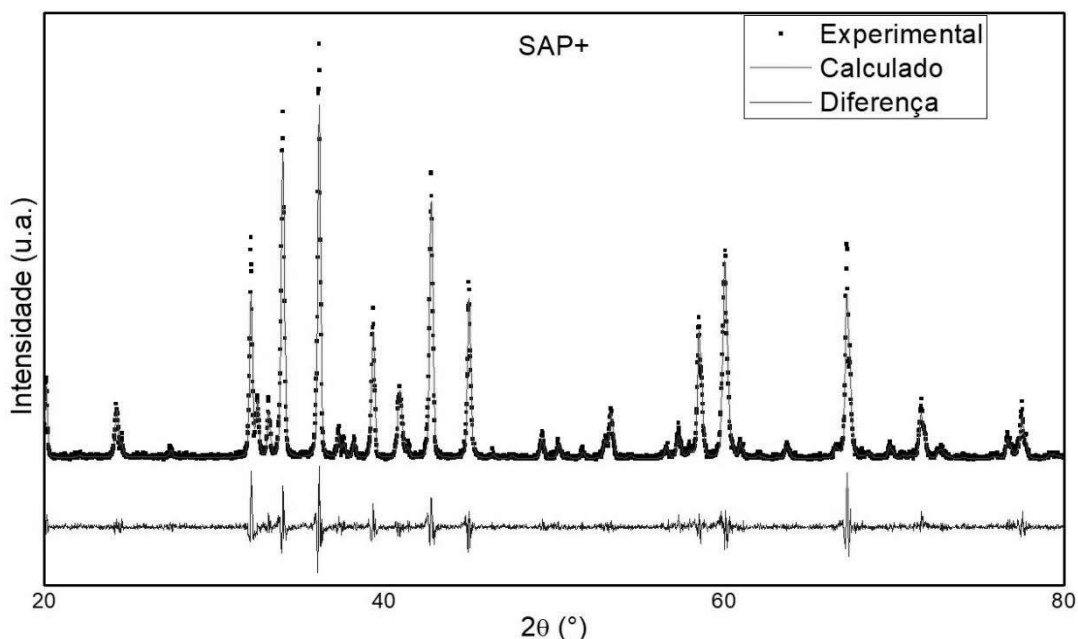


Figura 7 - Difração de raio-X refinada da amostra SAP+.

SAP +		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56783	5,56783	22,02173
$\chi^2 = 2,614$		$R_p = 15,13$
$R_{wp} = 21,90$		$R_{Bragg} = 08,52$

Tabela 5 - Parâmetros de refinamento da amostra SAP+.

A partir deste ponto, todas as amostras realizadas posteriormente (SAPZ, SAM I, SAM+, SAMZ, SAM II) apresentaram em seus difratogramas (Figuras 8, 9, 10, 11 e 12) picos semelhantes aos vistos na amostra SAP. Mesmo realizando manobras como o acréscimo de ácido cítrico ou a codopagem com zinco, as fases espúrias são observadas. Realizamos todos os refinamentos adicionando os difratogramas do aluminato  $SrAl_4O_7$  e do óxido  $Al_2O_3$  como materiais de segunda e terceira fase.

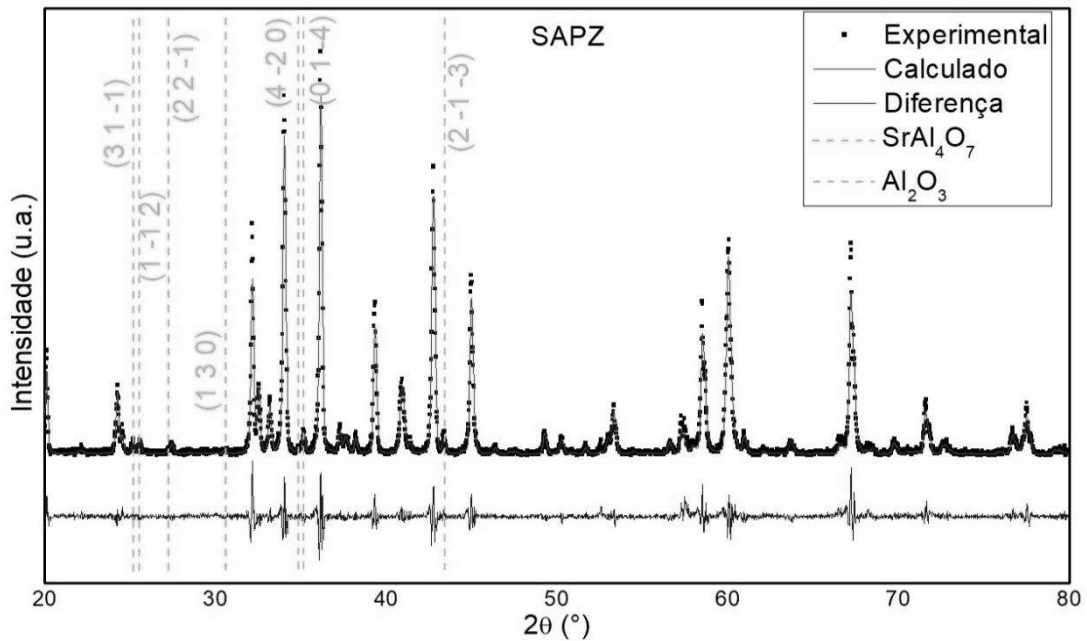


Figura 8 - Difração de raio-X refinada da amostra SAPZ.

O difratograma da amostra SAPZ apresenta 85,93% da fase do aluminato SA<sub>6</sub>, a segunda fase (SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) apresenta 1,37% e a terceira fase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta 12,69%. Os parâmetros apresentados na Tabela 6, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

<b>SAPZ – 85,93% ± 0,06%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56918	5,56918	22,02161
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 1,37% ± 0,09%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,04352	9,04092	5,53751
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,69% ± 0,56%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76034	4,76034	12,99969
<b>χ<sup>2</sup> = 3,167</b>		<b>R<sub>p</sub> = 15,67</b>
<b>R<sub>wp</sub> = 22,73</b>		<b>R<sub>Bragg</sub> = 11,64</b>

Tabela 6 - Parâmetros de refinamento da amostra SAPZ.

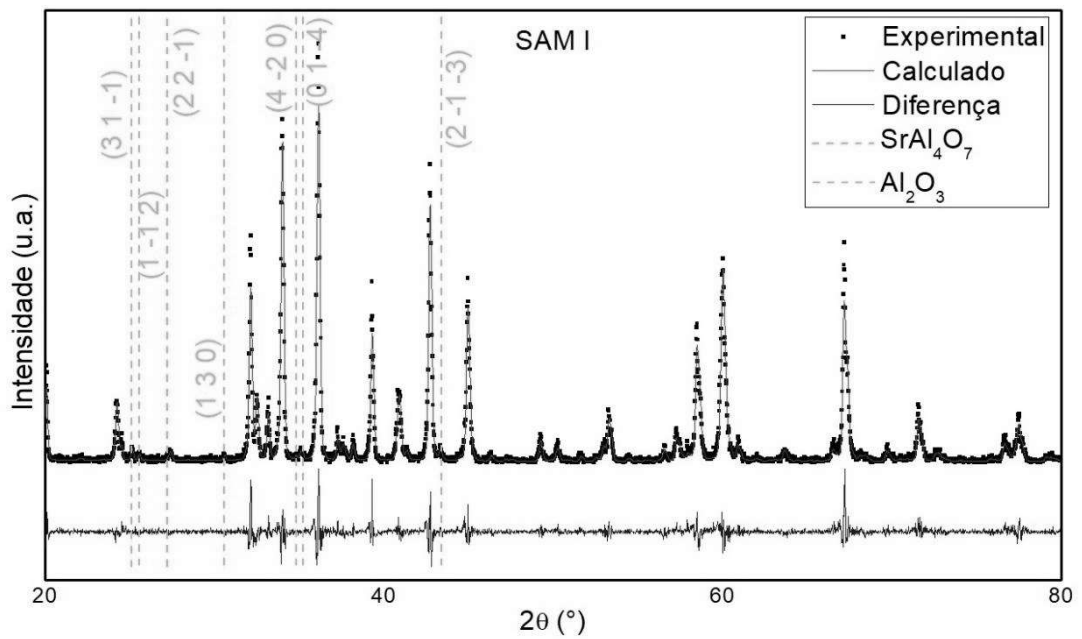


Figura 9 - Difração de raio-X refinada da amostra SAM I.

<b>SAM I – 95,86% ± 0,02%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56903	5,56903	22,02180
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 1,56% ± 0,09%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,07451	9,01644	5,53745
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,59% ± 0,15%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76190	4,76189	12,99241
$\chi^2 = 2,852$		$R_p = 15,58$
$R_{wp} = 23,03$		$R_{Bragg} = 09,77$

Tabela 7 - Parâmetros de refinamento da amostra SAM I.

O difratograma da amostra SAM I apresenta 95.86% da fase do aluminato SA<sub>6</sub>, a segunda fase (SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) apresenta 1.56% e a terceira fase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta 2.59%. Os parâmetros apresentados na Tabela 7, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

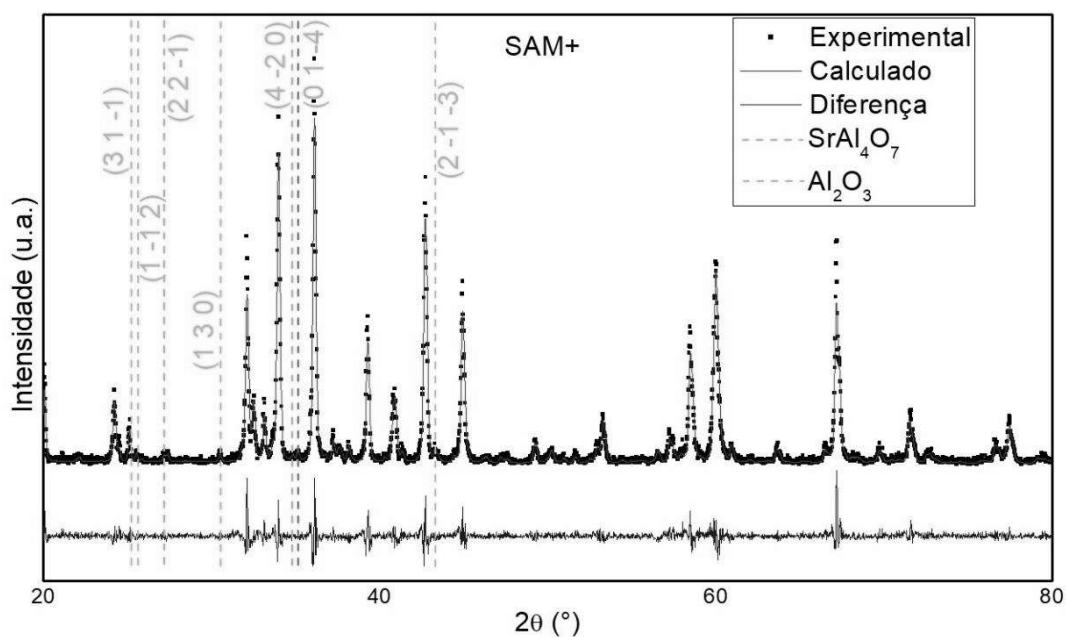


Figura 10 - Difração de raio-X refinada da amostra SAM+.

<b>SAM+ – 93,29 % ± 0,03%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56866	5,56866	22,01987
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 4,14% ± 0,13%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,03885	9,02447	5,54026
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,57% ± 0,17%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76210	4,76210	12,99377
<b><math>\chi^2 = 2,503</math></b>		<b>R<sub>p</sub> = 15,46</b>
<b>R<sub>wp</sub> = 22,45</b>		<b>R<sub>Bragg</sub> = 15,00</b>

Tabela 8 - Parâmetros de refinamento da amostra SAM+.

O difratograma da amostra SAM+ apresenta 93.29% da fase do aluminato SA<sub>6</sub>, a segunda fase (SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) apresenta 4.14% e a terceira fase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta 2.57%. Os parâmetros apresentados na Tabela 8, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

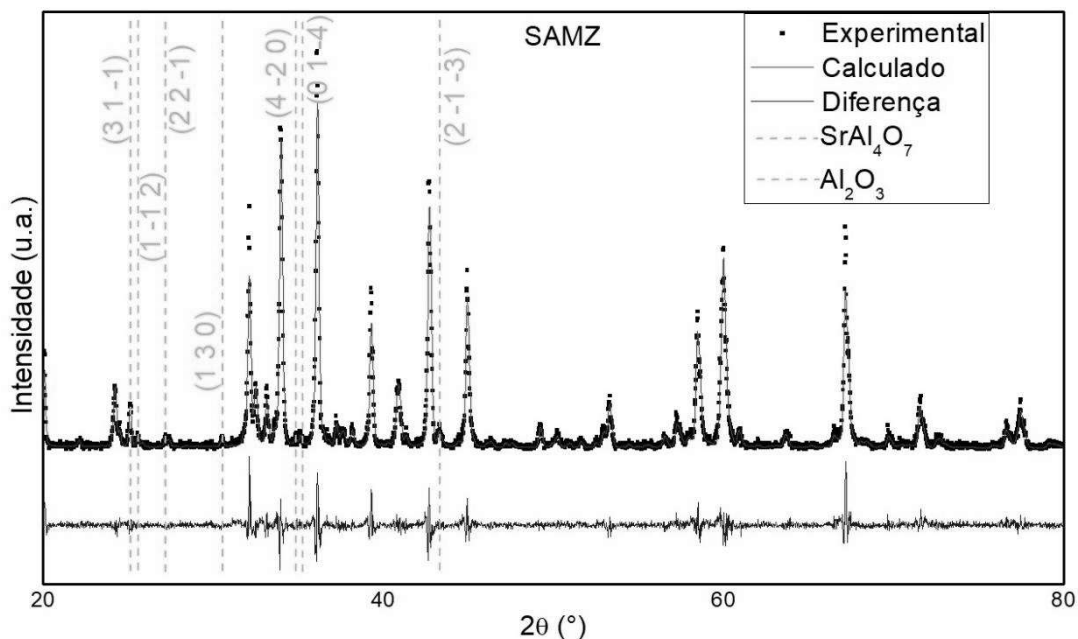


Figura 11 - Difração de raio-X refinada da amostra SAMZ.

<b>SAMZ – 92,04% ± 0,04%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56921	5,56921	22,02177
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 5,10% ± 0,15%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,04199	9,02593	5,54572
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,86% ± 0,18%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76663	4,76663	13,00069
<b><math>\chi^2 = 2,587</math></b>		<b>R<sub>p</sub> = 15,65</b>
<b>R<sub>wp</sub> = 22,68</b>		<b>R<sub>Bragg</sub> = 11,96</b>

Tabela 9 - Parâmetros de refinamento da amostra SAMZ.

O difratograma da amostra SAMZ apresenta 92.04% do aluminato SA<sub>6</sub>, a segunda fase (SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) apresenta 5.10% e a terceira fase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta 2.86%. Os parâmetros apresentados na Tabela 9, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

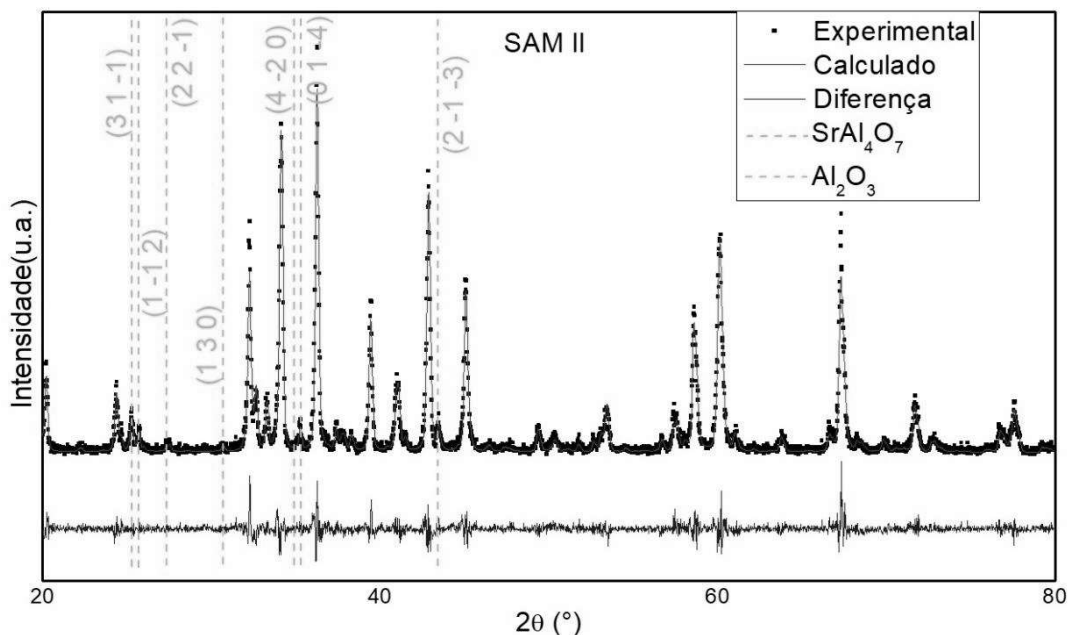


Figura 12 - Difração de raio-X refinada da amostra SAM II.

<b>SAM II – 89,31% ± 0,05%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
5,56866	5,56866	22,01832
<b>SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 4,85% ± 0,19%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
13,03269	9,01264	5,54004
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,85% ± 0,22%</b>		
a (Å)	b (Å)	c (Å)
4,76155	4,76155	12,99837
$\chi^2 = 2,392$		$R_p = 15,25$
$R_{wp} = 22,56$		$R_{Bragg} = 11,74$

Tabela 10 - Parâmetros de refinamento da amostra SAM II.

O difratograma da amostra SAM II apresenta 89.31% da fase do aluminato SA<sub>6</sub>, a segunda fase (SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) apresenta 4.85% e a terceira fase (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta 5.85%. Os parâmetros apresentados na Tabela 10, juntamente com a análise visual, nos permite classificar o refinamento como bem-sucedido.

## 4.2. Espectroscopia Raman

Na Figura 13 são apresentados os espectros Raman para as amostras SAP e SAPZ. Não são observadas alterações com a adição a adição de Zn. Não são reportados na literatura espectros Raman para o SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> de tal maneira que pudessem ser indexados os modos vibracionais relativos aos picos nesses espectros.

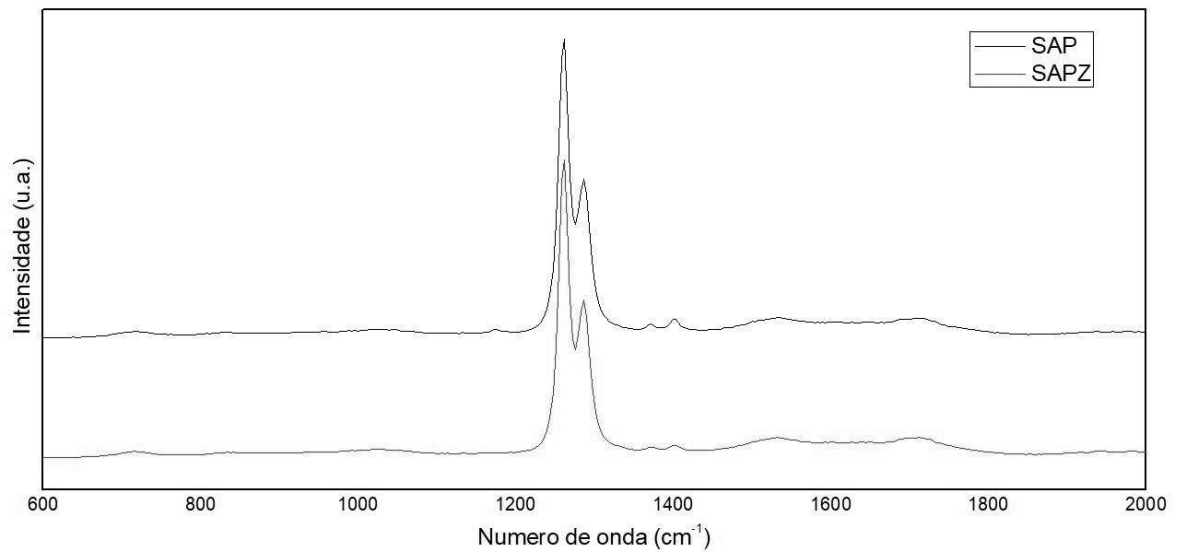


Figura 13 - Espectro Raman das amostras SAP e SAPZ.

### 4.3. Fotoluminescência

A caracterização das propriedades ópticas foi obtida apenas das amostras SAM I, SAMZ e SAM+. Por possuírem o mesmo íon ativador, seus espectros de emissão, excitação e tempo de vida se mostram muito parecidos. Para os espectros de emissão das três amostras (Figuras 14,15 e 16), foi utilizado como excitação  $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$ .

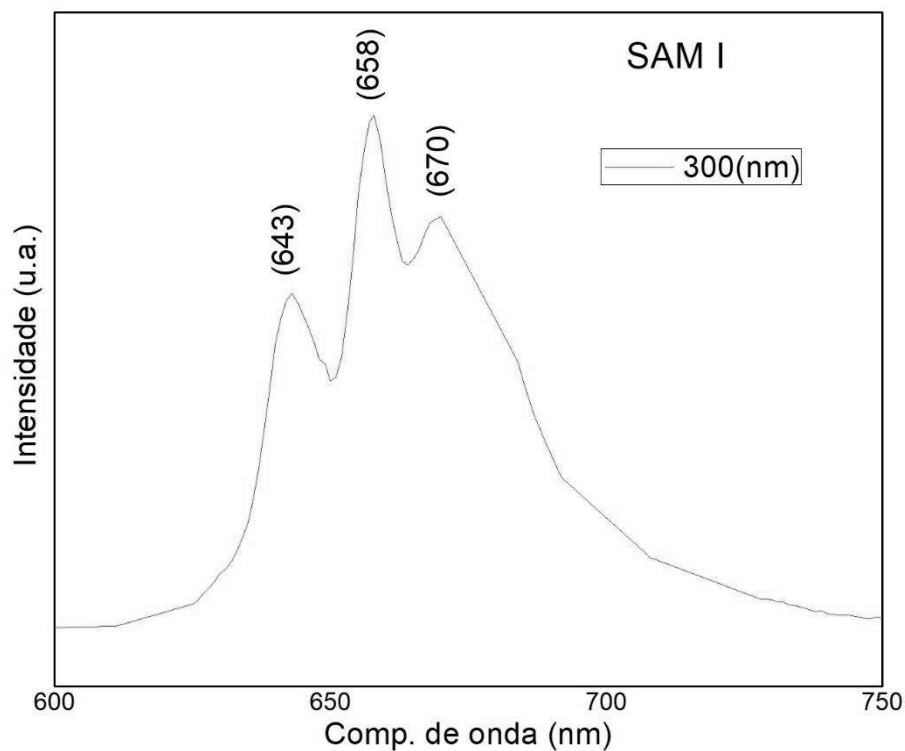


Figura 14 - Espectro de emissão da amostra SAM I.

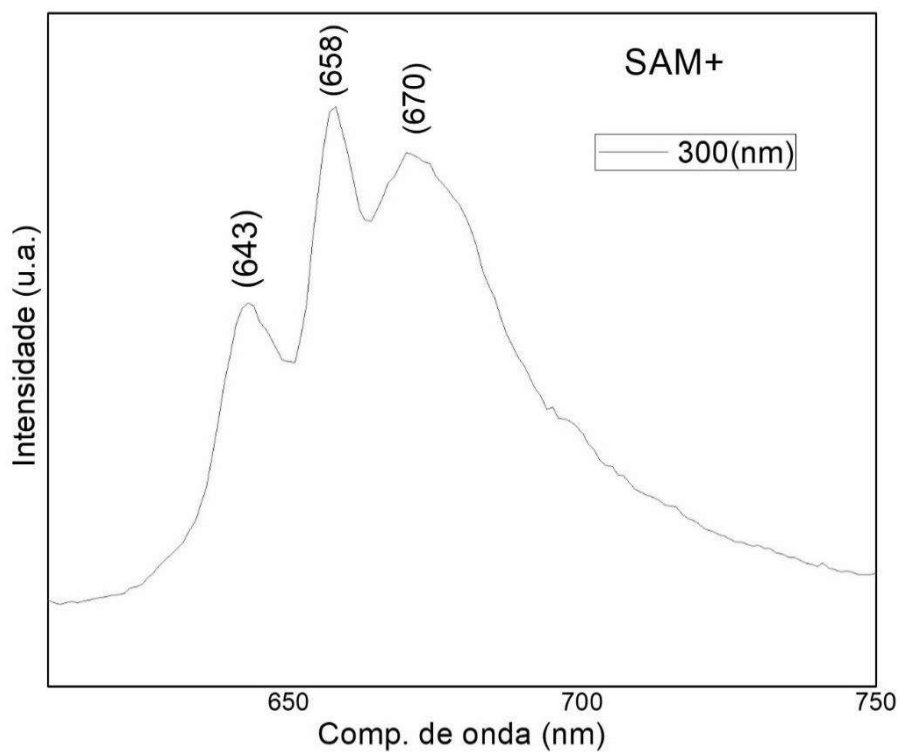


Figura 15 - Espectro de emissão da amostra SAM+.

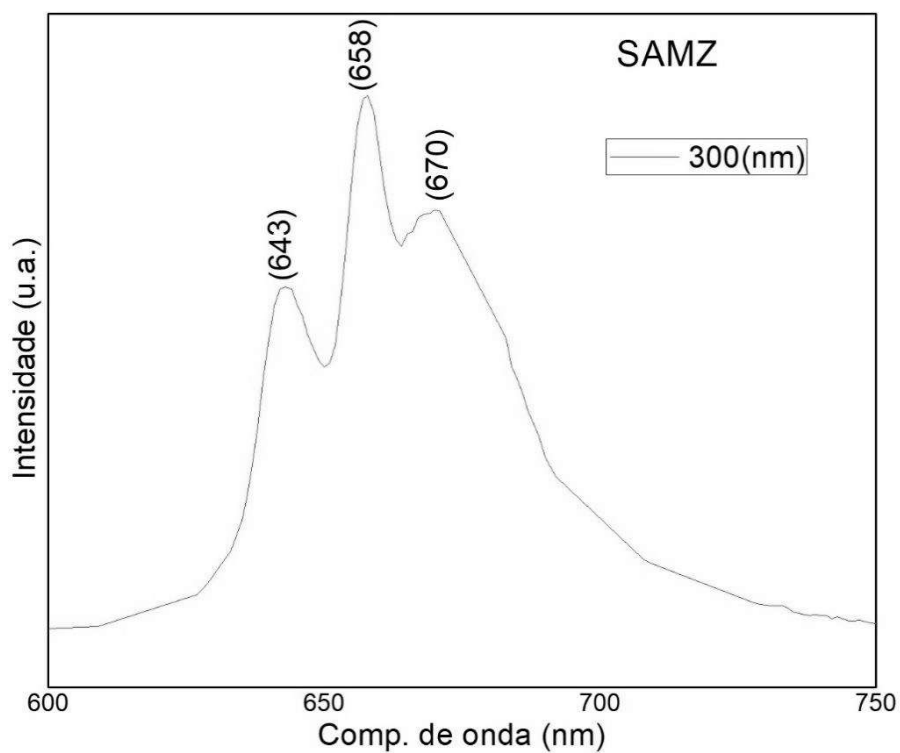


Figura 16 - Espectro de emissão da amostra SAMZ.

Conseguimos determinar que as emissões apresentam valores muito próximos e se iniciam por volta de 630 nm e se estende até 690 nm, com maior pico de

intensidade em 658nm. A cor final das amostras a olho nu se aproxima de um vermelho rosado. Essas emissões são relativas à transição típica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  dos íons  $Mn^{4+}$  [3].

Para obtermos o comprimento de onda que melhor excita as amostras, fixamos o equipamento para detecção da intensidade de emissão das amostras em 658 nm e variamos o comprimento de onda de excitação entre 250 à 500 nm. Com esse espectro de excitação, podemos observar se as amostras são efetivamente excitadas pelo ultravioleta próximo (até 400 nm).

Analisando as Figuras 17, 18 e 19, o comprimento de onda que excita as amostras com maior eficiência é o de 329 nm. Para melhor observar a variação da intensidade de emissão em função do comprimento de onda de excitação, variamos a excitação entre 300 e 360 nm com intervalo de 10 nm.

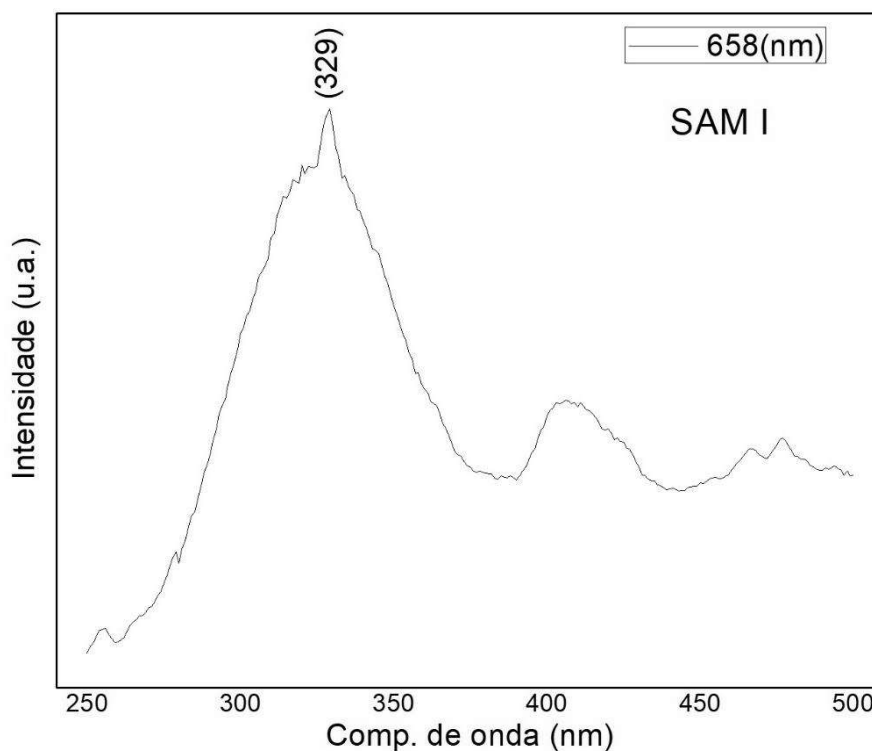


Figura 17 - Espectro de excitação da amostra SAM I.

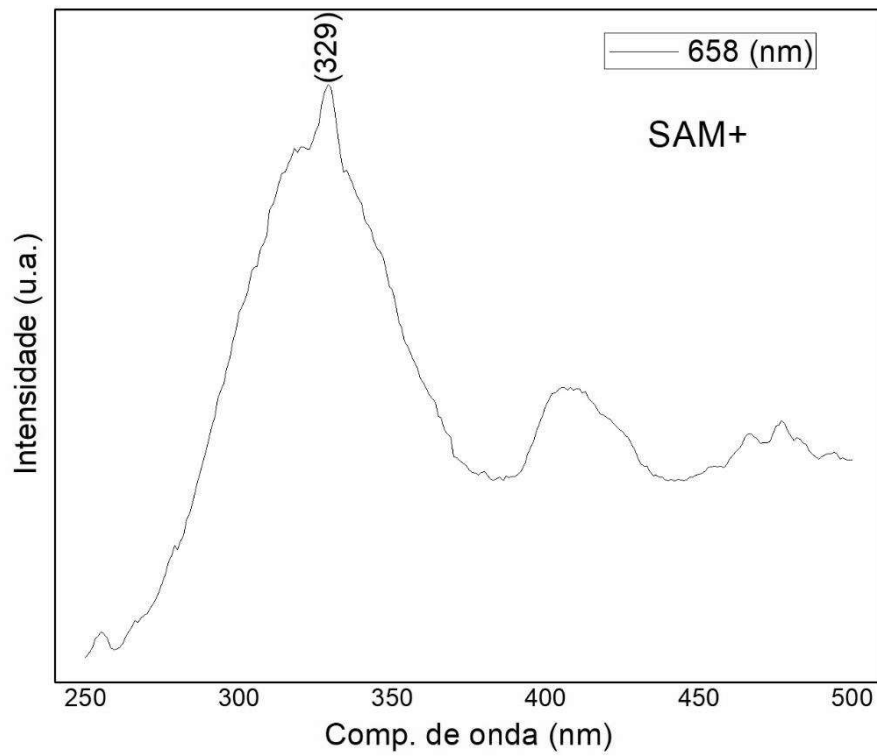


Figura 18 - Espectro de excitação da amostra SAM+.

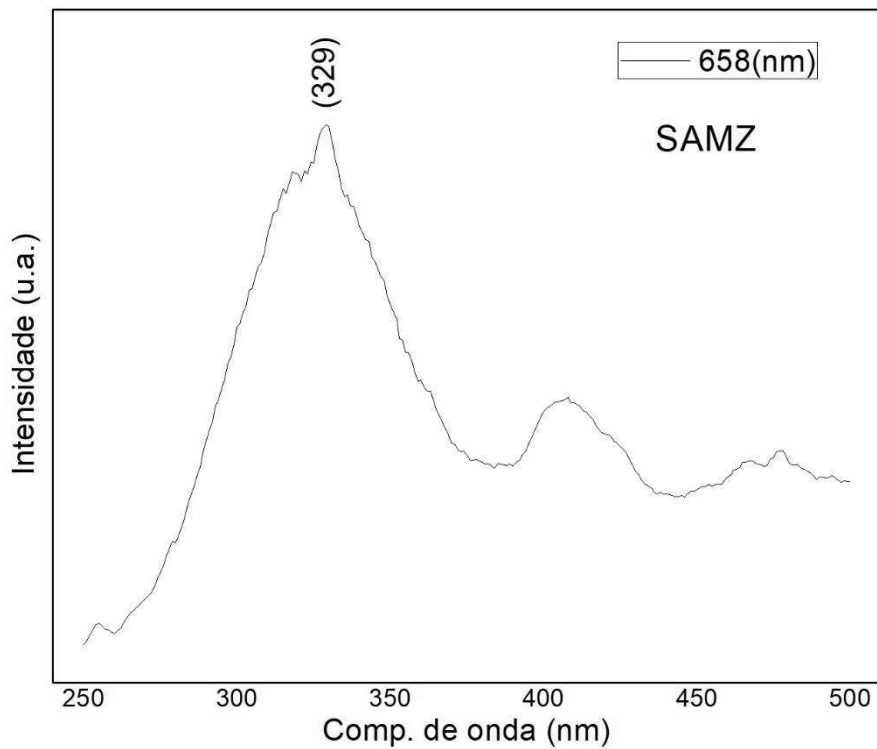


Figura 19 - Espectro de excitação da amostra SAMZ.

Assim como esperado, os resultados das Figuras 20, 21 e 22 são bem próximos. Nota-se que há um maior pico de intensidade de emissão quando as

amostras são excitadas por comprimentos de onda próximos à 330 nm, e decresce à medida que se distância desse valor.

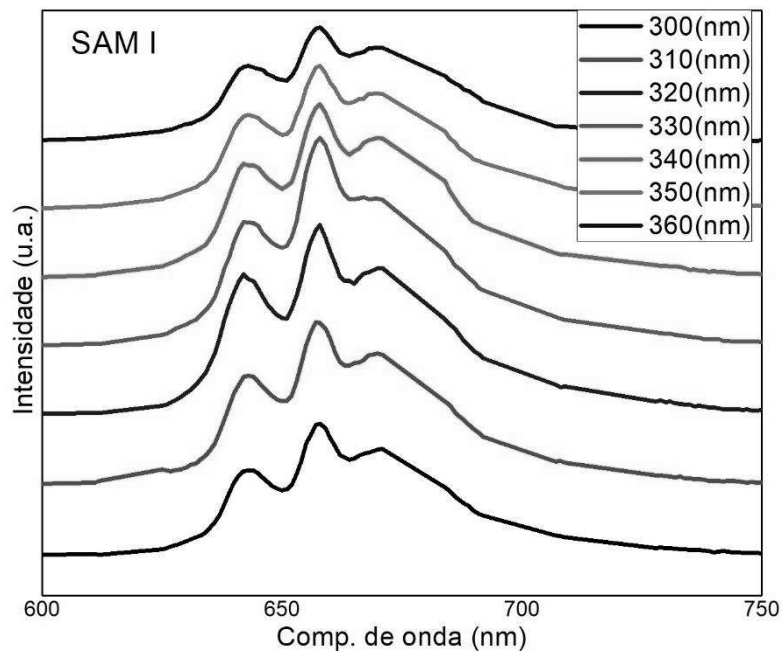


Figura 20 - Espectro de emissão com excitação variado entre 300 a 360 nm da amostra SAM I.

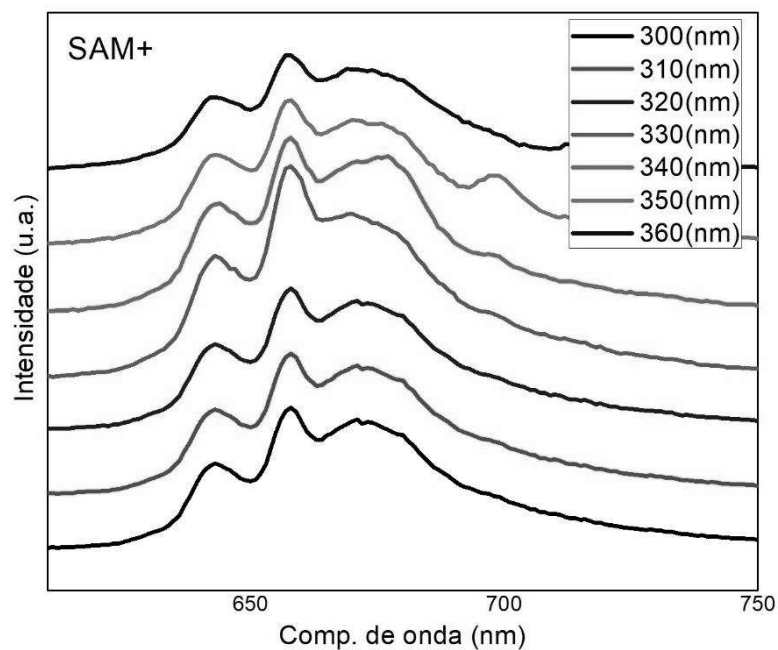


Figura 21 - Espectro de emissão com excitação variado entre 300 a 360 nm da amostra SAM+.

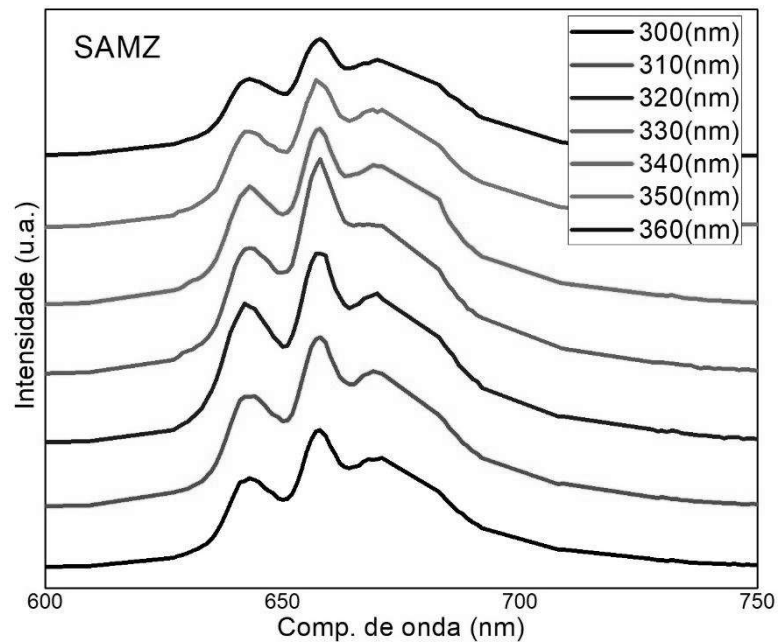


Figura 22 - Espectro de emissão com excitação variado entre 300 a 360 nm da amostra SAMZ.

As curvas de decaimento luminescente também foram coletadas. Foram utilizados 100 ciclos como parâmetro de coleta. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 330 nm e o comprimento de emissão foi fixado 658 nm. As curvas foram ajustadas de acordo com a expressão exponencial dupla dada pela Equação 1:

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2)$$

em que  $I(t)$  representa a intensidade de luminescência,  $A_1$  e  $A_2$  as amplitudes para cada componente e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  as constantes de decaimento para as respectivas componentes [26].

O tempo de vida característico de cada amostra foi determinado através da Equação 3:

$$\tau = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (3)$$

e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 11.

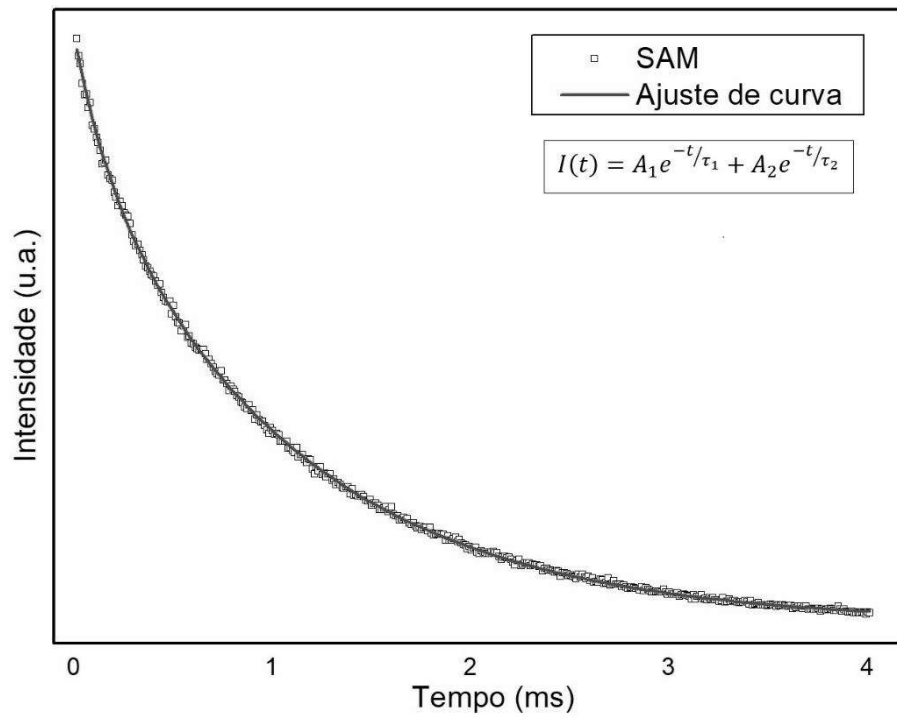


Figura 23 - Curva de decaimento de emissão da amostra SAM I.

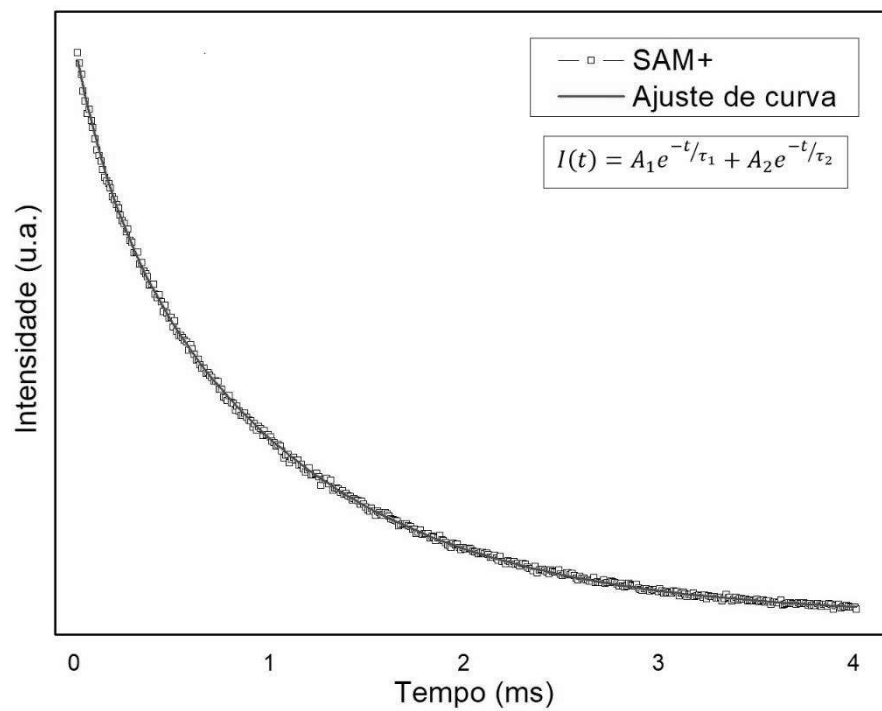


Figura 24 - Curva de decaimento de emissão da amostra SAM+.

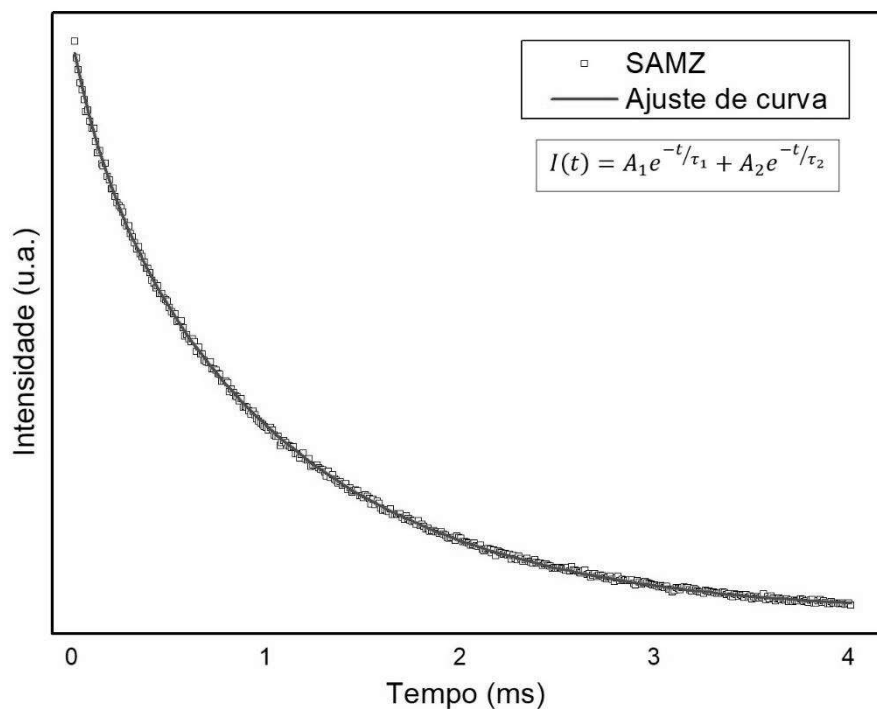


Figura 25 - Curva de decaimento de emissão da amostra SAMZ.

	SAM I	SAM+	SAMZ
Tempo de decaimento (ms)	1,046 ± 0,007	1,004 ± 0,006	1,036 ± 0,006

Os tempos de decaimento das três amostras se aproximaram de 1 milissegundos, classificando o material como fluorescentes [8]. Os ajustes apresentaram incertezas na casa dos nanosegundos.

## 5. Conclusão

Todas as amostras sintetizadas neste estudo foram preparadas com êxito pelo método dos precursores poliméricos. Apesar de a maior parte das amostras apresentarem material espúrio, conseguimos obter o aluminato puro sem a presença de fase secundária. Os resultados das difrações de raios-X mostraram que atingimos o aluminato SA<sub>6</sub> de estrutura hexagonal puro e dopado.

O método de refinamento Rietveld se mostrou bastante eficaz no ajuste do difratograma teórico dos difratogramas das amostras. Os parâmetros residuais gerados pela diferença dos padrões, nos permite classificar os refinamentos como bem-sucedidos. A quantificação das múltiplas fases presentes nas amostras nos permite determinar que se tratam do aluminato SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e o óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os resultados encontrados pela espectroscopia Raman não apontam alterações na co-dopagem com zinco, apesar de na literatura não serem reportados espectros Raman para o aluminato SA<sub>6</sub>, limitando nossa discussão a respeito dos modos vibracionais relativos aos picos nesses espectros.

Pelos resultados da espectroscopia de fotoluminescência das amostras SAM I, SAM+ e SAMZ, podemos observar a transição típica  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , mostrando que os íons tetravalentes (Mn<sup>4+</sup>) foram incorporados com sucesso no lugar de trivalentes (Al<sup>3+</sup>) na estrutura do aluminato SA<sub>6</sub>. O espectro de emissão apresenta maior intensidade no intervalo de 630nm e se estende até 690 nm, apresentando uma cor final a olho nu, em ambas as amostras, de um vermelho rosado. O espectro de excitação nos permite concluir que comprimento de onda que excita as amostras com maior eficiência é o de 329 nm. O ajuste realizado nas curvas de decaimento das três amostras, nos forneceram valores de tempo de vida que se aproximaram de 1 milissegundos, classificando os materiais como fluorescentes.

## 6. Bibliografia

- [1] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices - Introduction to Physics and Simulation*, Academic Press, San Diego, 2003.
- [2] O.d.S. Santos, *Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes*, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.
- [3] L. Wang, Y. Xu, D. Wang, R. Zhou, N. Ding, M. Shi, Y. Chen, Y. Jiang, Y. Wang, *Physica Status Solidi A* 210 (2013) 1433–1437.
- [4] G. Gozzi, D.L. Chinaglia, T.F. Schmidt, L. Walmsley, C.J.L. Constantino, A.E. Job, L.F. Santos, O.N. Oliveira, Jr., *Journal of Physics D-Applied Physics* 39(17) (2006) 3888-3894.
- [5] VB Mikhailik, *Mater. Lett.* “VUV sensitization of Mn<sup>2+</sup> emission by Tb<sup>3+</sup> in strontium aluminate phosphor” 63, 803–805 (2009).
- [6] R. Fujiwara, H. Sano, M. Shimizu, M. Kuwabara, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 231–237.
- [7] A. Mesquita, “Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Pb 1-x La x TiO 3 em escala nanométrica” *Dissertação*, p. 135, 2007.
- [8] R.S. Yadava, Monikab, S.B. Raib, S.J. Dhoble; ;Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. (2020) *Progress in Solid State Chemistry* 57 100267.
- [9] G.K. Ribeiro, F.S. Vicente, M.I.B. Bernardi, A. Mesquita, *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016) 497-503.
- [10] L. H. Ahrens. Published in 1952 *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, Pages 155-169.
- [11] Zurba, N. K., Ferreira J. M. F. solid state reactions and thermodynamics of strontium aluminates via (SrO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for luminescent nano phosphors (2016).
- [12] S. Maschio, E. Lucchuni, V. Sergo, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3145.
- [13] L. Di Filippo, E. Lucchuni, V. Sergo, S. Maschio, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1524.
- [14] T. Katsumata, K. Sasajima, T. Nabaie, S. Komuro, T. Morikawa, *J. Am. Chem. Ceram. Soc.* 81 (1998) 413.
- [15] JS Choi, SH Baek, SG Kim, SH Lee, HL Park, SI Mho, TW Kim, YH Huang, *Mater. Res. Touro.* 34 (1999) 551.

- [16] Stevels, A.L.N., Schrama-De Pauw A.D.M., Lumin J.. "Effects of defects on the quantum efficiency of  $\text{Eu}^{2+}$ -doped aluminates with the magnetoplumbite-type crystal structure" 14 (1976) 147.
- [17] Kimura, K.; Ohgaki, M.; Tanaka, K.; Morikawa, H.; Marumo, F. *Journal of Solid State Chemistry* (1990) 87, (\*) Article ID \* (p. 186-194).
- [18] Kakihana, Masato; "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 6, 7-55 (1996).
- [19] Souza, N. R. D. S. (2015). Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ : Eu, Dy.
- [20] G. K. Ribeiro, F. S. Vicente, M. I. B. Bernardi, and A. Mesquita, "Short-range structure and photoluminescent properties of the  $\text{CaTiO}_3$ :Pr,La phosphor," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 497–503, 2016.
- [21] Sansone, A. E. S., (2018) "Estudo de fases cristalinas por difração de raio X no sistema  $\text{UO}_2$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$ " Ipen.
- [22] Antoniassi, J. L., "A difração de raios X com método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA" (2010) USP.
- [23] A.C. Larson and R.B. Von Dreele, General structure analysis system (GSAS), National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos, New Mexico, US, 1994.
- [24] B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001), pp. 210–213
- [25] Santos, A. R., Menezes D. B., Ellena J., e Andrade M. B.; "Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção". (2019) *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 5, 489-496.
- [26] G.K. Ribeiro, F.S. Vicente, M.I.B. Bernardi, A. Mesquita, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 497–503