**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa
Programa de Pós-Graduação em Física - DFi - CCET
Campus Universitário "Prof. José Aloisio de Campos"

TESE DE DOUTORADO

# Influência da codopagem na luminescência persistente de cerâmicas de $BaAl_2O_4$:Eu,TR sinterizadas a laser

Por

Deyvid do Carmo Silva

São Cristóvão/SE – BRASIL
2022

# Influência da codopagem na luminescência persistente de cerâmicas de $BaAl_2O_4$:Eu,TR sinterizadas a laser

Deyvid do Carmo Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
Coorientador: Prof. Dr. David Vieira Sampaio

São Cristóvão/SE – BRASIL

2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**
**Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa-POSGRAP**
**Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFI**

Ata da sessão pública de defesa da tese de doutorado do aluno **Deyvid do Carmo Silva**, candidato ao título de doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Ao décimo quinto dia do mês de julho do ano de dois mil e vinte e dois, às oito horas e trinta minutos, reuniram-se na sala 29 do DFI, os membros da banca constituída para examinar o candidato **Deyvid do Carmo Silva**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores, Ronaldo Santos da Silva, presidente da banca, Marcos Vinícius dos Santos Rezende, José Joatan Rodrigues Júnior, Giancarlo Richard Salazar Banda e David Vieira Sampaio. Dando início aos trabalhos, o professor Ronaldo Santos da Silva comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra ao candidato. Este, então, expôs oralmente o trabalho da tese intitulado **"Influência da codopagem na luminescência persistente de cerâmicas de $BaAl_2O_4$:Eu,TR sinterizadas a laser"**. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela banca examinadora, que considerou a tese APROVADA. Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de doutor em Física, na forma da lei. Para constar foi lavrada a presente ata, que foi assinada pelos membros da Banca Examinadora. Cidade Universitária "Professor José Aloísio de Campos", 15 de julho de 2022.

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva (DFI-UFS)

Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende (DFI-UFS)

Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior (DFI–UFS)

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda (UNIT)

Prof. Dr. David Vieira Sampaio (IF-UFAL)

“Faça o teu melhor, nas condições que você tem, enquanto você não tem condições melhores para fazer melhor ainda.”

**Mario Sergio Cortella**

Dedico este trabalho a minha esposa Simone, aos meus pais Deiviérica e Robson e a minha irmã Maria Eduarda, por toda presença e apoio.

# *Agradecimentos*

*Agradeço primeiramente a Deus, pelas oportunidades que me foram dadas na vida.*

*A minha esposa Simone por todo amor e compreensão, que sempre esteve presente, me confortando nos momentos que mais precisei.*

*Aos meus pais Deiviérica e Robson por todo apoio e confiança, minha vó Neném e minha irmã Maria Eduarda por estarem sempre presentes na minha vida. Ao meu sogro Antônio e minha Sogra Neide por todo acolhimento.*

*Ao meu orientador Ronaldo, pela oportunidade, atenção, inúmeros ensinamentos, por ter acreditado e confiado em mim, e sempre se mostrar presente. Ao meu coorientador David que sempre esteve ao meu lado durante todo meu trajeto acadêmico, por toda ajuda, amizade, ensinamentos e conselhos.*

*A professora Kriven e seu esposo Richard por todo apoio, receptividade e confiança.*

*Ao nosso grupo de pesquisa, em especial Eliane, Henrique e Amanda, por toda ajuda. Como também a todos os alunos de IC, mestrado e doutorado, os ex-alunos, agora doutores Jerre, Ylla e Natalilian que contribuíram para a realização desse trabalho.*

*Aos amigos do DFi, aos professores pelos ensinamentos, em especial aos professores Mário Ernesto e Marcos Vinícius por se tornarem referências para mim, aos técnicos por toda ajuda.*

*À Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de realizar meus estudos e poder ter uma formação de qualidade. Ao departamento MatSE da Universidade de Illinois por todo suporte.*

*A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.*

*A Capes pelo apoio financeiro durante todo o doutorado que foi essencial para a minha formação. As agências: CNPq, Fapitec pelo suporte, que foi de suma importância.*

# *Resumo*

Nas últimas décadas o interesse por materiais que apresentam luminescência persistente (LP) tem crescido consideravelmente, sendo estudados e aprimorados constantemente. Inúmeras são as possibilidades de aplicações desta classe de materiais, desde as mais simples como artigos de decoração até mais avançadas como na medicina e em sensores de radiação. O aluminato de Bário ($BaAl_2O_4$) quando dopado com determinados íons terras raras, em particular o Eu, apresenta a propriedade de LP, porém a dopagem única com o Eu não garante uma LP duradoura, e uma alternativa para melhorar tal característica tem sido a dopagem múltipla. No presente trabalho foi investigada a influência da codopagem na LP de cerâmicas de $BaAl_2O_4$ dopadas com Eu e codopadas com diferentes terras raras (Dy, Er, Nd, Pr e Tm). Os materiais foram preparados pelo método Pechini e as cerâmicas sinterizadas por meio da sinterização a laser, a qual utiliza um laser de $CO_2$ como fonte de aquecimento. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Análise térmica diferencial e Termogravimetria (DTA/TG), Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Fotoluminescência (PL). As cerâmicas sinterizadas a laser apresentaram a fase principal do $BaAl_2O_4$ com microestrutura homogênea e alta densidade quando sinterizadas a 1,6 $W/mm^2$. As cerâmicas exibiram emissão PL em 495 nm, característica do $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$, indicando que houve redução do Eu durante a sinterização a laser, mesmo todo o processamento tendo sido realizado em atmosfera aberta. Todas as cerâmicas também apresentaram luminescência persistente, visível a olho nu com mais de 15 minutos de tempo de decaimento. Foi observado que a codopagem simples ou dupla possui um importante papel na LP do $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, sendo possível definir quais terras raras e suas respectivas concentrações apresentam maior eficiência. Finalmente, considerando os resultados obtidos, foi possível propor um modelo preliminar para a LP no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ que considera a inserção de dois codopantes.

Palavras-chave: Sinterização a laser, laser de $CO_2$, aluminato de bário, luminescência persistente, cerâmicas fosforescentes.

# *Abstract*

In the last decades, the interest in materials with persistent luminescence (LP) has grown considerably, and this kind of material has been studied and improved constantly. There are countless possibilities for applications of this class of materials, from the simplest, as decoration items, to the most advanced, such as in medicine and radiation sensors. Barium aluminate ($BaAl_2O_4$) doped with some rare earth ions, in particular Europium (Eu), shows the property of LP. However, the single doping with Eu does not guarantee a long-lasting LP, and an alternative to improve this characteristic has been multiple doping. Here, we investigated the influence of codoping on the LP of $BaAl_2O_4$ ceramics doped with Eu and codoped with different rare earth (Dy, Er, Nd, Pr, and Tm). The $BaAl_2O_4$ powders were prepared by the Pechini method and the ceramics were sintered by the laser sintering method, which uses a $CO_2$ laser as a heating source. The samples were characterized using the techniques of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry (DTA/TG), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Photoluminescence (PL). The laser sintered ceramics presented the main phase of $BaAl_2O_4$ with a homogeneous microstructure and high density when sintered at 1.6 W/mm$^2$. The ceramics exhibited PL emission at 495 nm, which is characteristic of $Eu^{2+}$ in the $BaAl_2O_4$ matrix, indicating that there was an Eu valence reduction during laser sintering, even though the whole process was performed in an open atmosphere. Also, all ceramics showed persistent luminescence, visible to the naked eye for more than 15 min of a decay time. It was observed that single or double codoping plays an important role in the LP of $BaAl_2O_4$:$Eu^{2+}$, making it possible to define which rare earth and their respective concentrations are more efficient. Finally, based on the results obtained, it was possible to propose a preliminary model for the LP in $BaAl_2O_4$:$Eu^{2+}$ considering the insertion of two codopants.

Keywords: Laser sintering, $CO_2$ laser, barium aluminate, persistent luminescence, phosphorescent ceramics.

# ***Sumário***

**Resumo** ..... **vii**

**Abstract** ..... **viii**

**Lista de Figuras** ..... **xi**

**Lista de Tabelas** ..... **xiv**

**Lista de abreviaturas e siglas recorrentes** ..... **xv**

**1. CAPÍTULO 1 –Introdução e objetivos** ..... **1**

1.1 Introdução ..... 2

1.2 Objetivos ..... 4

1.2.1 Objetivo geral ..... 4
1.2.2 Objetivos específicos ..... 4

**2. CAPÍTULO 2 – Revisão bibliográfica** ..... **6**

2.1 Luminescência ..... 7

2.1.1 Processos de luminescência persistente ..... 8
2.1.2 Principais modelos para a luminescência persistente ..... 11

2.2 Terras raras ..... 16

2.3 Dopagem: $Eu^{2+}$, $TR^{3+}$ ..... 18

2.4 Sinterização ..... 19

2.5 Laser de $CO_2$ e sinterização a laser ..... 21

2.6 O aluminato de Bário dopado com terras raras ($BaAl_2O_4$:TR) ..... 23

**3. CAPÍTULO 3 – Materiais e métodos** ..... **27**

3.1 Método de síntese (Pechini) ..... 28

3.2 Análise térmica diferencial e termogravimetria ..... 31

3.3 Difração de raios X ..... 32

3.4 Sinterização a laser ..... 34

3.5 Microscopia eletrônica de varredura ..... 35

3.6 Fotoluminescência (Espectros de Emissão/Excitação e Tempo de vida) ..... 36

**4. Capítulo 4 – Resultados e discussão ..... 38**

4.1 Influência da concentração de Dy em cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ sinterizadas a laser ..... 39

4.1.1 Síntese dos pós ..... 39
4.1.2 Sinterização a laser ($BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$) ..... 41
4.1.3 Caracterização óptica do $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ ..... 45
4.1.4 Conclusões da seção ..... 50

4.2 Influência dos codopantes (Dy, Er, Nd, Pr, Tm) na LP de cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$,$TR^{3+}$ sinterizadas a laser ..... 52

4.2.1 Introdução da seção ..... 52
4.2.2 Sinterização a laser ($BaAl_2O_4:Eu^{2+}$,$TR^{3+}$) ..... 53
4.2.3 Caracterizações ópticas ($BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $TR^{3+}$) ..... 55
4.2.4 Conclusões da seção ..... 61

4.3 Influência da adição de um segundo codopante (Er, Nd, Pr, Tm) em cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $TR^{3+}$ sinterizadas a laser ..... 63

4.3.1 Introdução da seção ..... 63
4.3.2 Sinterização a laser das cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $TR^{3+}$ ..... 63
4.3.3 Caracterização óptica das cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$,$Dy^{3+}$,$TR^{3+}$ ..... 67
4.3.4 Modelo preliminar de LP para o $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $Nd^{3+}$ ..... 72
4.3.5 Conclusões parciais ..... 74

**5. Capítulo 5 – Conclusões ..... 76**

5.1 Conclusões ..... 77

**6. Sugestões para trabalhos futuros ..... 79**

6.1 Sugestões para trabalhos futuros ..... 80

**7. Referências bibliográficas ..... 81**

7.1 Referências ..... 82

**Produção acadêmica durante o período do doutorado ..... 90**

# *Lista de Figuras*

Figura 1.1 – Quadro ilustrativo com aplicações convencionais e futuras aplicações de materiais com luminescência persistente ..... 3
Figura 2.1 – Números de trabalhos sobre o tópico “persistent luminescence” publicados nos últimos anos. Dados coletados em março de 2022 no Web of Science..... 8
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do processo de luminescência persistente [Adaptado de (Wu et al., 2017)]..... 9
Figura 2.3 – Curva típica de decaimento luminescente para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (Sampaio, 2016)..... 10
Figura 2.4 – Diagrama de nível de energia para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ do modelo de Matsuzawa. [Adaptado de (Matsuzawa et al., 1996)]..... 11
Figura 2.5 – Mecanismo de luminescência persistente proposto por Aitasalo para o $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ [Adaptado de (Aitasalo et al., 2003)] ..... 12
Figura 2.6 – Esquema dos níveis dos lantanídeos para o $SrAl_2O_4$ [Adaptado de (Dorenbos, 2005)] ..... 13
Figura 2.7 – Esquema do mecanismo de luminescência persistente proposto por Clabau para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [Adaptado de (Clabau et al., 2005)] ..... 14
Figura 2.8 – Esquema do mecanismo de luminescência persistente proposto por Brito para o $Sr_3SiO_5:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [Adaptado de (Brito et al., 2012)] ..... 15
Figura 2.9 – Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon $Gd^+$(Wybourne, 1965)..... 16
Figura 2.10 – Ilustração dos fenômenos básicos no processo de sinterização. ..... 20
Figura 2.11 – Esquema dos níveis de energia no laser de $CO_2$. Adaptado de (Viscovini, 2000). ..... 23
Figura 2.12 – Estrutura hexagonal típica do $BaAl_2O_4$ em temperatura ambiente. Obtidas pelo VESTA (Momma et al., 2011). ..... 25
Figura 3.1 – Representação esquemática dos processos envolvidos no método Pechini (Silva, 2006). ..... 28
Figura 3.2 – Fluxograma do processo de produção dos materiais..... 31
Figura 3.3 – Curva genérica para uma medida de DTA. A - Mudança de linha de base; B e C - picos endotérmicos; D - pico exotérmico (Bernal et al., 2002)..... 32
Figura 3.4 – Esquema ilustrando a Lei de Bragg ..... 33
Figura 3.5 – Esquema do aparato experimental para sinterização a laser ..... 34

Figura 3.6 – Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser ..... 35
Figura 3.7 – Esquema do espectrofluorímetro para as medidas ópticas ..... 37
Figura 4.1 – Análise térmica (DTA/TG) do pó de BA pré-calcinado a 500°C/5h ..... 40
Figura 4.2 – Difratogramas de raios X do pó de BA calcinado em diferentes temperaturas. .. 40
Figura 4.3 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_Dy com diferentes concentrações de Dy e sinterizadas a laser. ..... 42
Figura 4.4 – Imagens de MEV da superfície (esquerda) e da fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas a laser. a) e b) BAE_Dy0; c) e d) BAE_Dy025; e) e f) BAE_Dy05; g) e h) BAE_Dy1. ..... 43
Figura 4.5 – Imagens de MEV da cerâmica BAE_Dy2. (a) superfície (modo SE); (b) fratura (modo BSE); (c) ampliação na região de análise do EDS apresentado na figura (d). ..... 44
Figura 4.6 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser, evidenciando a transição $4f^6 5d^1 – 4f^7$ do $Eu^{2+}$ a 495 nm. Em detalhe é apresentada a área sob a curva de emissão em função da concentração de Dy. ..... 46
Figura 4.7 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_Dy sob excitação a 280nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$. Em detalhe está destacado o pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$. ..... 47
Figura 4.8 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser. No detalhe são apresentados os tempos de decaimento $\tau_1$ e $\tau_2$ obtidos de acordo com a Eq. 4.1. ..... 48
Figura 4.9 – Diagrama de coordenadas cromáticas do BAE_Dy excitados a 345 nm. ..... 50
Figura 4.10 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_TR (TR: Dy, Er, Nd, Pr, Tm) sinterizadas a laser. ..... 53
Figura 4.11 – Imagens de MEV da superfície (esquerda) e fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas a laser em modo SE. (a) e (b) BAE_Dy05; (c) e (d) BAE_Er05; (e) e (f) BAE_Nd05; (g) e (h) BAE_Pr05; (i) e (j) BAE_Tm05. ..... 55
Figura 4.12 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. Em detalhe é apresentada a área sob a curva de emissão em função do codopante. ..... 56
Figura 4.13 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_TR sob excitação em 280 nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$. Em detalhe está destacado o pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$. ..... 57

Figura 4.14 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. No detalhe são apresentados os tempos de decaimento $\tau_1$, $\tau_2$ e $\tau_3$ obtidos de acordo com a Eq. 4.2. ..... 58
Figura 4.15 – Diagrama de coordenadas cromáticas das cerâmicas de BAE_TR excitadas em 345 nm. ..... 61
Figura 4.16 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_DyTR (TR: Er, Nd, Pr, Tm) sinterizadas a laser. ..... 64
Figura 4.17 – Imagens de MEV das superfícies das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyEr025, (b) BAE_DyEr05; (c) BAE_DyNd025; (d) BAE_DyNd05; (e) BAE_DyPr025; (f) BAE_DyPr05; (g) BAE_DyTm025; (h) BAE_DyTm05. ..... 65
Figura 4.18 – Imagens de MEV das regiões de fratura das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyEr025, (b) BAE_DyEr05; (c) BAE_DyNd025; (d) BAE_DyNd05; (e) BAE_DyPr025; (f) BAE_DyPr05; (g) BAE_DyTm025; (h) BAE_DyTm05. ..... 66
Figura 4.19 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas sinterizadas a laser BAE_DyTR, evidenciando a transição $4f^6 5d^1 – 4f^7$ do $Eu^{2+}$ a 495 nm ..... 67
Figura 4.20 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_DyTR sob excitação em 280 nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$ ..... 68
Figura 4.21 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyTR; (b) BAE_Nd05 e BAE_DyNd (025 e 05) ..... 70
Figura 4.22 – Modelo ilustrativo do processo de LP para o BAE_DyNd ..... 74

# *Lista de Tabelas*

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos ..... 17
Tabela 2.2 – Tipos de laser, seus comprimentos de onda e exemplos de aplicações. Adaptado de (Akinlabi et al., 2016). ..... 22
Tabela 3.1 – Relação dos reagentes utilizados para a síntese do $BaAl_2O_4$ dopado com íons terras raras ..... 29
Tabela 3.2 – Composições químicas e nomenclaturas adotadas dos materiais estudados no presente trabalho ..... 30
Tabela 4.1 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_Dy e fotos obtidas em 5 s e 5 min após cessada a excitação por luz UV. ..... 49
Tabela 4.2 – Coordenadas colorimétricas das cerâmicas de BAE_Dy ..... 50
Tabela 4.3 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_TR ..... 59
Tabela 4.4 – Imagens obtidas das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser e sob excitação UV e 5 s e 5 min após cessada a excitação UV. ..... 60
Tabela 4.5 – Coordenadas cromatográficas das amostras BAE_TR ..... 61
Tabela 4.6 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_DyTR ..... 71
Tabela 4.7 – Imagens obtidas das amostras BAE_DyTR sinterizadas a laser, sob excitação UV e após cessada a excitação em 5 s e 5 min ..... 72

# *Lista de abreviaturas e siglas recorrentes*

BC: Banda de condução

BSE: Elétrons retroespalhados

BV: Banda de valência

CIE: Comissão internacional de Iluminação

DRX: Difração de raios-X

DTA: Análise térmica diferencial

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva

EE: Estado excitado

EF: Estado Fundamental

LP: Luminescência persistente

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PL: Fotoluminescência

SE: Elétrons secundários

$\tau$: tempo de vida da luminescência

TG: Termogravimetria

TL: Termoluminescência

TQ: Tunelamento quântico

TR: Terra rara

UV: Ultravioleta

# Capítulo 1

## Introdução e objetivos

## 1.1 *Introdução*

Nas últimas três décadas, materiais que apresentam luminescência persistente (LP), uma emissão de luz visível a olho nu por um período de tempo longo após cessada a excitação, têm atraído bastante a curiosidade da comunidade científica. Este fato é suportado pelo aumento considerável de trabalhos científicos relacionados ao tema. Por exemplo, ao pesquisar pelo tópico "*persistent luminescence*" no *Web of Science* é possível encontrar cerca de 3000 trabalhos. O primeiro relato científico desse tipo de material foi no início do século XVII com a descoberta da Pedra de Bologna, que apresentava a propriedade chamada na época de "substância de visão noturna", já que era possível vê-la brilhando a noite durante um longo período, surpreendentemente o mistério por trás dessa pedra só foi revelado cerca de 400 anos mais tarde, hoje sabe-se que ela apresenta esta característica devido impurezas monovalentes de cobre em sua composição de BaS (Lastusaari *et al.*, 2012).

A primeira aplicação desse tipo de material foi a mais de 100 anos com o sulfeto de zinco (ZnS) dopado com cobre ($Cu^{+}$) e mais tarde codopado com cobalto ($Co^{2+}$). Porém, além de uma baixa intensidade LP e um tempo de luminescência curto, sua extrema sensibilidade a umidade tornou sua aplicação restrita (Xu *et al.*, 2019). Em meados dos anos 90, Matsuzawa et al. apresentaram uma nova classe de materiais, os aluminatos de estrôncio ($SrAl_2O_4$) e cálcio ($CaAl_2O_4$) que quando dopados com terras raras apresenta o fenômeno de LP (Matsuzawa *et al.*, 1996). A partir de então, houve um crescimento considerável de trabalhos relacionados a esse fenômeno.

Inúmeras são as possibilidades de aplicações deste tipo de material, porém as mais comuns são na área de decoração, como em ponteiros de relógios, fibras luminosas utilizadas em tecidos, brinquedos, tintas para aplicação em diversos itens. Aplicações na área de segurança, como em saídas de emergência, placas de trânsito, guias luminosos em rodovias. Em tecnologias mais avançadas, como iluminações que usam uma fração da energia; sensores para detectar e identificar agentes químicos e biológicos prejudiciais (in vitro e in vivo), LEDs, codificação de segurança; cidades inteligentes, iluminação rural, dentre outras aplicações (Rojas-Hernandez *et al.*, 2018). Na Figura 1.1 é mostrado um quadro sucinto das possibilidades de utilização para materiais que apresentam LP.

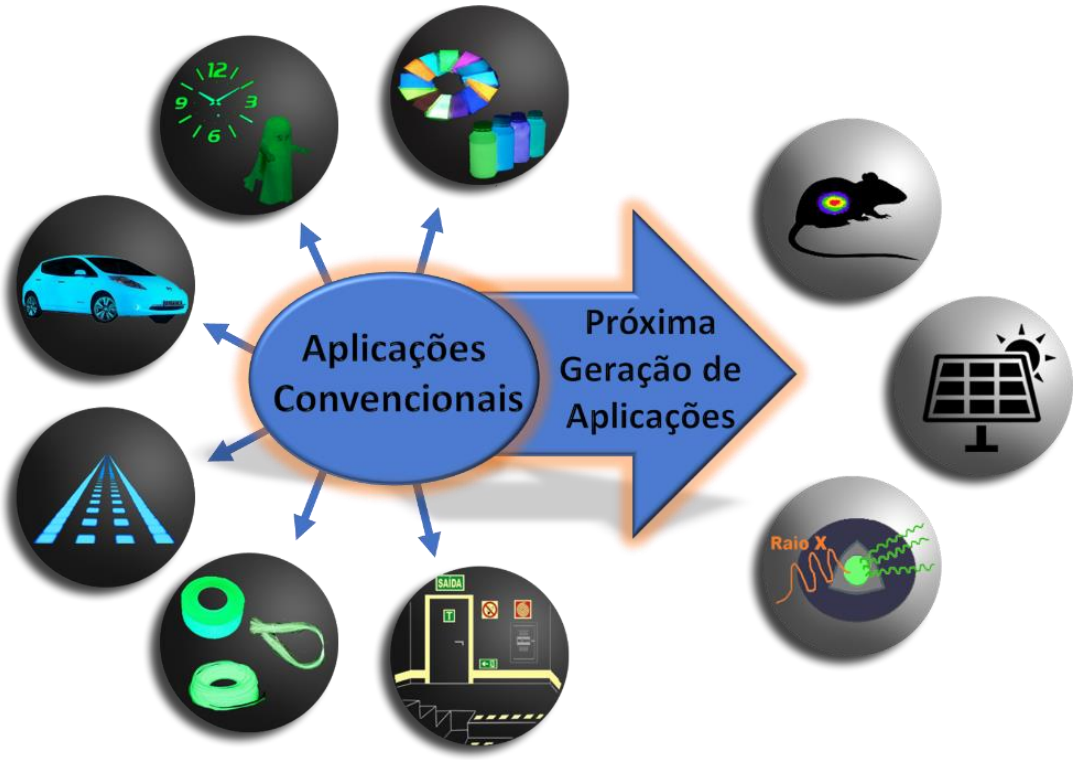



*Figura 1.1 – Quadro ilustrativo com aplicações convencionais e futuras aplicações de materiais com luminescência persistente*

Os íons terras raras são amplamente empregados como centros emissores em materiais luminescentes devido aos seus abundantes níveis de energia. Inúmeros são os trabalhos que apresentam LP utilizando íons terras raras como ativadores, dentre esses ativadores, o Eu recebe uma atenção especial por ter os melhores resultados quando inseridos em diversas matrizes, tais como aluminatos, silicatos, sulfetos e outras (Wu *et al.*, 2017). Entretanto, por esse íon se apresentar na forma $Eu^{3+}$, se faz necessário fazer a redução da sua valência e essa condição de redução do európio é tida como uma desvantagem, já que necessita de um controle especial durante a produção. Normalmente utiliza-se um codopante para o prolongamento do tempo da luminescência, o papel desse codopante é de gerar centros de armadilhamento, devendo as armadilhas terem uma profundidade adequada para uma liberação de elétrons ou buracos em temperatura ambiente. Portanto, o entendimento mais aprofundado da estrutura de defeitos poderá permitir o aumento da eficiência luminescente.

Para trabalhos com cerâmicas é comum a necessidade de se obter um corpo compacto e denso, para isso é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posterior sinterização para alcançar uma boa rigidez mecânica. Convencionalmente utiliza-se o aquecimento através de um forno resistivo, entretanto, métodos não convencionais vêm sendo utilizados com maior frequência. Dentre esses métodos, a sinterização por meio de um laser de

$CO_2$ vem ganhando bastante destaque para a produção de aluminatos dopados com európio, pois, além de diversas vantagens como rapidez no processamento, possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão, há relatos da redução da valência do $Eu^{3+}$ em atmosfera aberta (Alves *et al.*, 2017; Sampaio *et al.*, 2016; Souza, N. R. S. *et al.*, 2017).

Com o intuito de otimizar as propriedades desses aluminatos, diversos métodos e condições de síntese têm sido testados. Dentre eles, os mais comuns são o método da reação de estado sólido e o método de combustão. Entretanto, estes métodos possuem desvantagens, como a necessidade de altas temperaturas de calcinação, utilização de combustíveis, consequentemente um baixo grau de homogeneização e a dificuldade da incorporação dos dopantes (Liepina *et al.*, 2017; Mothudi *et al.*, 2009; Ruiz-Torres *et al.*, 2020). Outros processos de síntese vêm sendo utilizados para contornar tais problemas, dentre eles estão aqueles com princípios químicos, como exemplo do método Sol-Gel (Melo *et al.*, 2019) e o Pechini (Chen *et al.*, 2011). A vantagem dos métodos químicos é a possibilidade de utilização de menores temperaturas de calcinação e um melhor grau de homogeneidade. Em particular, o método Pechini é interessante devido seu baixo grau de complexidade durante o preparo, a utilização de reagentes simples como ácido cítrico, etileno glicol, nitratos ou cloretos (Sampaio *et al.*, 2016). Além disso, diversas concentrações e diferentes codopantes vêm sendo usados para melhorar as propriedades ópticas desses materiais, dessa forma se faz necessário avaliar o efeito desses codopantes nas propriedades ópticas das cerâmicas com LP sinterizadas a laser, afim de entender e melhorar tal propriedade.

## 1.2 *Objetivos*

### *1.2.1 Objetivo geral*

O presente trabalho teve como objetivos a síntese, a sinterização a laser, e a caracterização óptica de cerâmicas de aluminato de bário dopadas com európio e codopadas com outros íons terras-raras, investigando principalmente a influência de diferentes codopantes em suas propriedades luminescentes para otimização da LP.

### *1.2.2 Objetivos específicos*

- Produzir o $BaAl_2O_4$:Eu, TR (BAE_TR; TR: Dy, Er, Nd, Pr e Tm) pelo método dos precursores poliméricos

- Realizar a caracterização estrutural e óptica das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser
- Investigar o efeito de diferentes codopantes nas propriedades ópticas do material estudado
- Propor um modelo de LP para o BAE_TR

# Capítulo 2

## Revisão bibliográfica

## 2.1 *Luminescência*

Luminescência é um fenômeno de emissão de radiação, usualmente na região do visível, ultravioleta ou infravermelho através de uma absorção prévia de energia, podendo ser observada tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos, diferentemente da radiação de corpo negro, que é a emissão de radiação devido a temperatura de um corpo e que se repete sem a necessidade de estimulação prévia (Valeur *et al.*, 2012).

O comprimento de onda da luz emitida é uma característica do material luminescente e não da radiação incidente. Já os diversos tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação. Os mais comuns, são a fotoluminescência, na qual o estímulo se dá por meio de fótons de luz visível ou ultravioleta; a radioluminescência, cuja emissão de luz é estimulada por radiação ionizante (Raios X, $\alpha$, $\beta$, $\gamma$); a termoluminescência, cuja emissão se dá por estímulo térmico do material previamente irradiado, dentre outras. Por definição, um material luminescente é um material que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética (Blasse *et al.*, 1994; Valeur *et al.*, 2012).

A luminescência é frequentemente subdividida em Fluorescência e Fosforescência. A fluorescência refere-se a transições eletrônicas permitidas entre o estado excitado e o estado fundamental, com uma emissão de luz de até $\sim 10^{-8}$ s após cessada a excitação, enquanto na fosforescência a emissão é devido a transições proibidas entre os estados, e a luminescência persiste por períodos maiores que $10^{-8}$ s até horas, existindo ainda o *afterglow*, que é a emissão fluorescente ou fosforescente após processos de armadilhamento de elétrons ou buracos (Blasse *et al.*, 1994; Goldberg *et al.*, 1989).

Em 2011, no *International Workshop on Persistent Phosphors, Belgium*, foi adicionado um termo como um tipo particular de *afterglow*, a chamada luminescência persistente, nesta, a luminescência em temperatura ambiente deve durar de minutos a algumas horas após cessada a excitação e a intensidade luminosa (luminância) deve ultrapassar o valor de 0,32 $mCd/m^2$, este valor corresponde aproximadamente a 100 vezes o limite de percepção do olho humano adaptado ao escuro (Brito *et al.*, 2012). É importante ressaltar que esse termo já era utilizado anteriormente, porém sem se preocupar com suas características posteriormente implementadas. Pesquisas relacionadas a luminescência persistente têm se tornado cada vez mais popular, para se ter ideia do crescente interesse por essa propriedade, na Figura 2.1 é mostrado um histograma de trabalhos publicados relacionados ao tópico "*persistent luminescence*" dos últimos 10 anos (*Web of Science*). Atualmente com mais de 2800 trabalhos publicados.

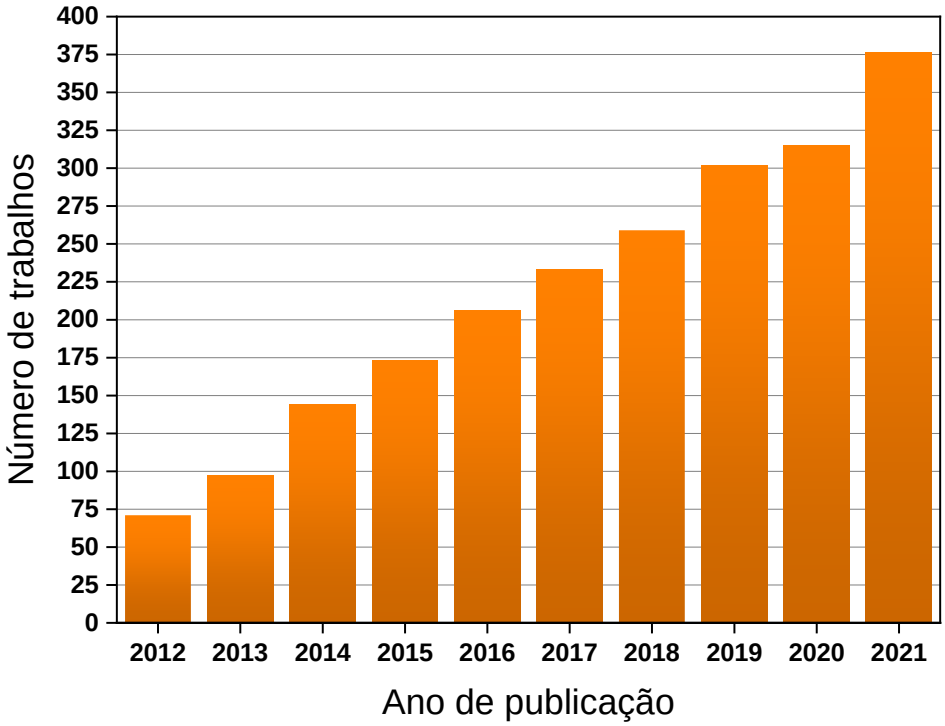



*Figura 2.1 – Números de trabalhos sobre o tópico "persistent luminescence" publicados nos últimos anos. Dados coletados em março de 2022 no Web of Science*

### *2.1.1 Processos de luminescência persistente*

Um material luminescente emite luz após a absorção da radiação eletromagnética, tal processo fotodinâmico é associado a transições ópticas de elétrons entre diferentes estados eletrônicos de energia. Por exemplo, os elétrons são bombeados para estados de energia eletrônica mais altos (estados excitados) após a absorção de fótons, seguido por uma emissão de fótons quando os elétrons retornam a estados de energia mais baixos, a probabilidade de transição óptica depende em grande parte das regras de seleção da mecânica quântica. Dada a existência de canais de decaimento não radiativos, nem todos os materiais emitem luz após a excitação. Especificamente, os elétrons em níveis excitados podem relaxar de volta ao seu estado fundamental através de canais não-radiativos onde a energia de excitação é dissipada por processos térmicos em vez de ser convertida em fótons (Wu *et al.*, 2017).

Apesar dos mecanismos complexos, é bem conhecido que o processo de luminescência persistente envolve três principais etapas: ionização, transporte e liberação. A ionização refere-se ao processo em que os portadores de carga (elétrons e buracos) são gerados na irradiação de fótons. Os portadores de carga podem ser subsequentemente aprisionados em níveis de impurezas. Mediante estimulações apropriadas, esses portadores de carga aprisionados podem

ser liberados gradualmente como fótons responsáveis pela luminescência persistente (Blasse *et al.*, 1994; Wu *et al.*, 2017).

Na Figura 2.2 é mostrado um diagrama esquematizando o processo de luminescência persistente, onde BC é a banda de condução e BV a banda de valência do hospedeiro. EF e EE indicam respectivamente o estado fundamental e o estado excitado do sistema luminescente. $\Delta E_g$ é o bandgap do material hospedeiro, $\Delta\varepsilon$ é a profundidade da armadilha e, TQ é a abreviação de Tunelamento Quântico. Os passos (a), (b) e (c) representam os processos de absorção, captura de elétrons e emissão, respectivamente.

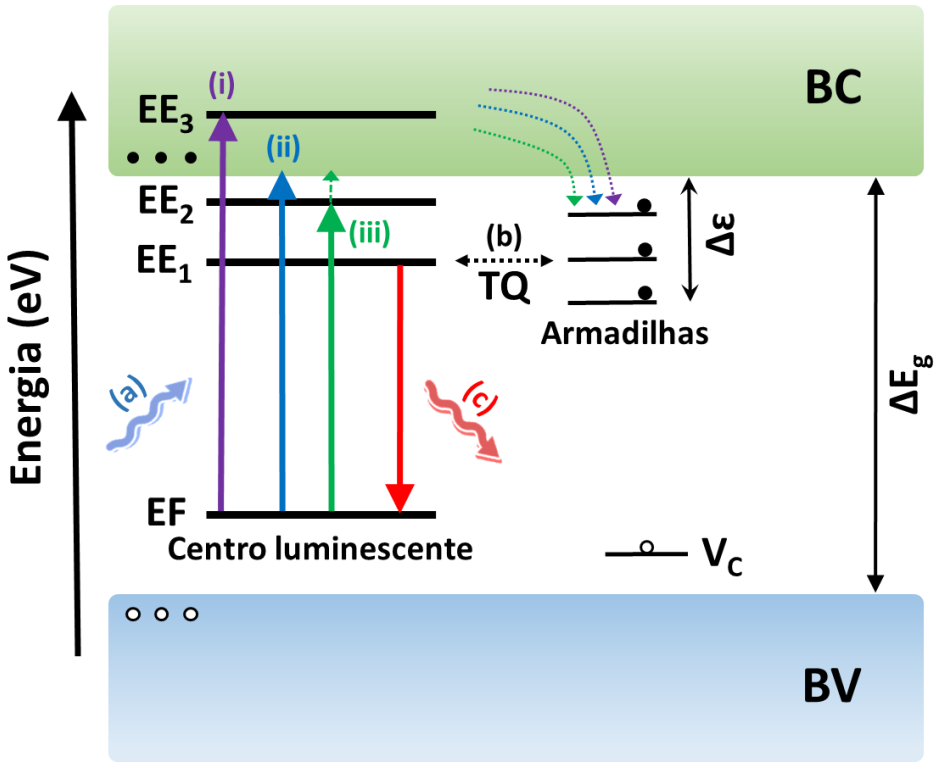



*Figura 2.2 – Diagrama esquemático do processo de luminescência persistente [Adaptado de (Wu et al., 2017)]*

Os elétrons são os principais portadores de carga, para efetivamente capturar elétrons, a maneira mais eficiente é transportar os elétrons para o centro de aprisionamento através da BC de um hospedeiro. O transporte de elétrons pode ser de algumas maneiras como mostrado na Figura 2.2, (i) EF para o $EE_3$, acima do fundo da BC, (ii) diretamente do EF para a BC, (iii) do EF para $EE_2$, ligeiramente abaixo do fundo da BC. No terceiro caso, o elétron pode "saltar" para a BC com uma energia térmica adicional. Além disso, quando o $EE_1$ que está localizado muito abaixo do fundo da BC e com o nível de energia similar ao da armadilha, o efeito de TQ poderia

ser outro caminho possível para o movimento de elétrons, o que é importante para a longa LP. Portanto, um dos principais fatores na pesquisa de materiais com LP é determinar a localização do nível de energia do EF e EE do centro de luminescência, incluindo aqueles de centros de aprisionamento, em relação à BC e BV do hospedeiro. Os centros de armadilhamento podem estar em várias formas, tais como, vacâncias de cátions ou de ânions (Wu *et al.*, 2017; Zhuang *et al.*, 2014).

As propriedades de LP são geralmente caracterizadas por uma curva de decaimento da intensidade luminosa. Na Figura 2.3 é mostrado uma curva típica para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$.

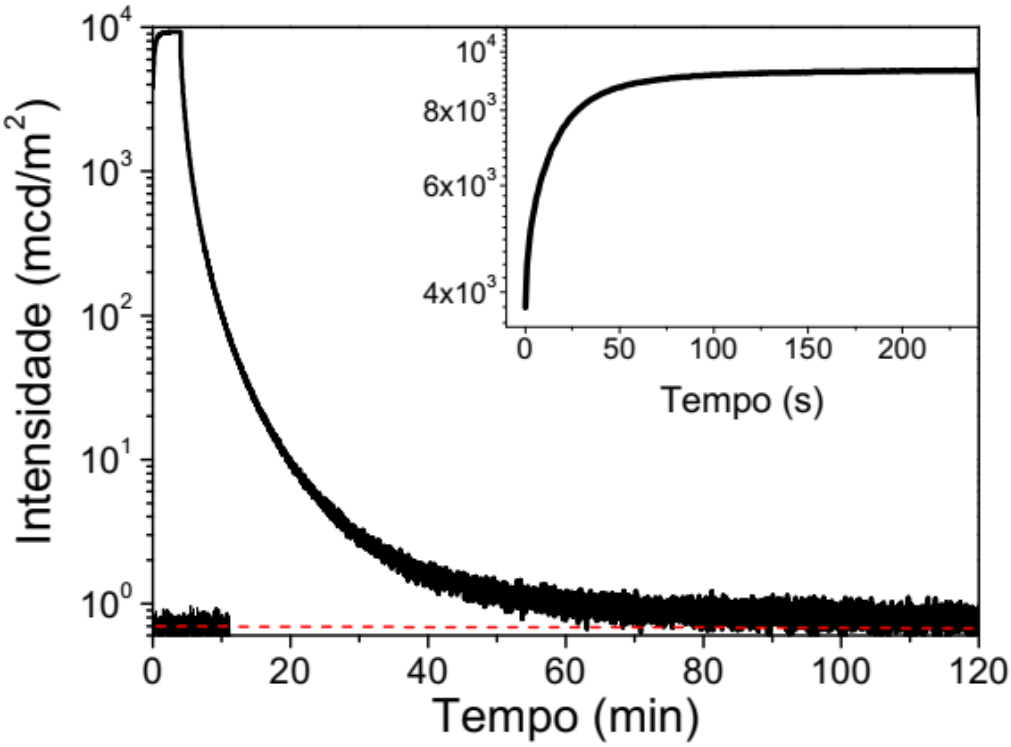



*Figura 2.3 – Curva típica de decaimento luminescente para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (Sampaio, 2016)*

Nesta curva é possível observar duas etapas distintas, primeiramente há o processo de carregamento, que ocorre durante a excitação, em que se observa um aumento da intensidade luminosa em função do tempo até atingir a saturação (detalhe no gráfico). Este processo é caracterizado por uma competição entre armadilhamento e desarmadilhamento de portadores de carga até que o equilíbrio seja alcançado. Em seguida inicia-se a segunda etapa, quando é cessada a excitação, chamada de descarregamento. É nesta etapa que há a diminuição gradativa da luminância com o passar do tempo. Isto ocorre devido a liberação e posteriormente

recombinação dos elétrons armadilhados a partir da absorção da energia térmica fornecida pelo ambiente. A linha pontilhada representa a extensão do ruído de fundo do equipamento (Sampaio, 2016).

### *2.1.2 Principais modelos para a luminescência persistente*

Desde o trabalho do Matsuzawa (Matsuzawa *et al.*, 1996), o qual marcou o grande "*boom*" nos estudos de materiais com LP, diversos autores têm proposto modelos que expliquem o processo da LP. O próprio Matsuzawa propôs um modelo para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ através de medidas de fotocondutividade (Figura 2.4).

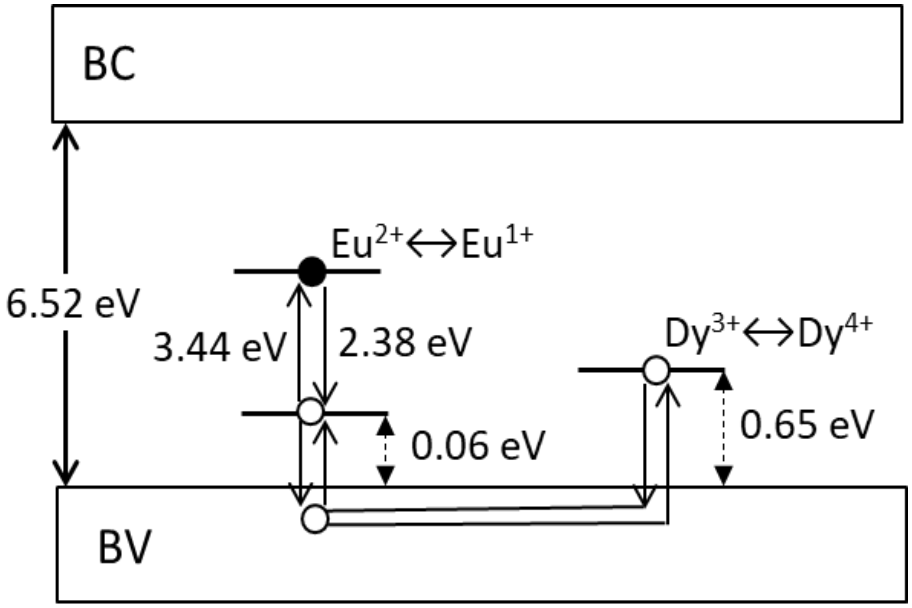



*Figura 2.4 – Diagrama de nível de energia para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ do modelo de Matsuzawa. [Adaptado de (Matsuzawa et al., 1996)]*

Os autores sugeriram que a incorporação do $Dy^{3+}$ no sistema tem papel de um ativador auxiliar, em que cria um nível de armadilha de buracos com profundidade de 0,65 eV, tida como ideal para mostrar uma fosforescência longa à temperatura ambiente, sugerindo ainda que após a excitação direta do $Eu^{2+}$ relacionada transição 4f→5d devido a exposição à luz ultravioleta em 365 nm, produz como resultado um buraco no estado fundamental 4f, liberado termicamente para a banda de valência. Assim, os autores assumem que o $Eu^{2+}$ é convertido para $Eu^{+}$ e o buraco liberado migra na banda de valência e é armadilhado pelo $Dy^{3+}$, que consequentemente é convertido em $Dy^{4+}$. Após cessada a excitação UV, o buraco aprisionado é liberado

termicamente, retornando para a banda de valência e capturado pelo $Eu^{+}$, retornando para a valência II e dando início à fosforescência (Matsuzawa *et al.*, 1996).

O fato de assumir que os portadores de cargas são buracos e o custo energético para se obter $Eu^{+}$ ou $Dy^{4+}$ em condições ambientes ser extremamente alto, tornou o modelo de Matsuzawa inconsistente. A partir de então, diversos outros modelos têm sido propostos na tentativa de explicar a LP tipo de material.

Em 2003, Aitasalo *et al.*, publicaram um trabalho para o $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ (Figura 2.5), que apesar de não levar em conta a adição de um codopante, não havia a formação de íons de $Eu^{+}$ durante o processo, o qual levava em consideração a presença de vacâncias de cátions (assim como de oxigênio) no aluminato de cálcio.

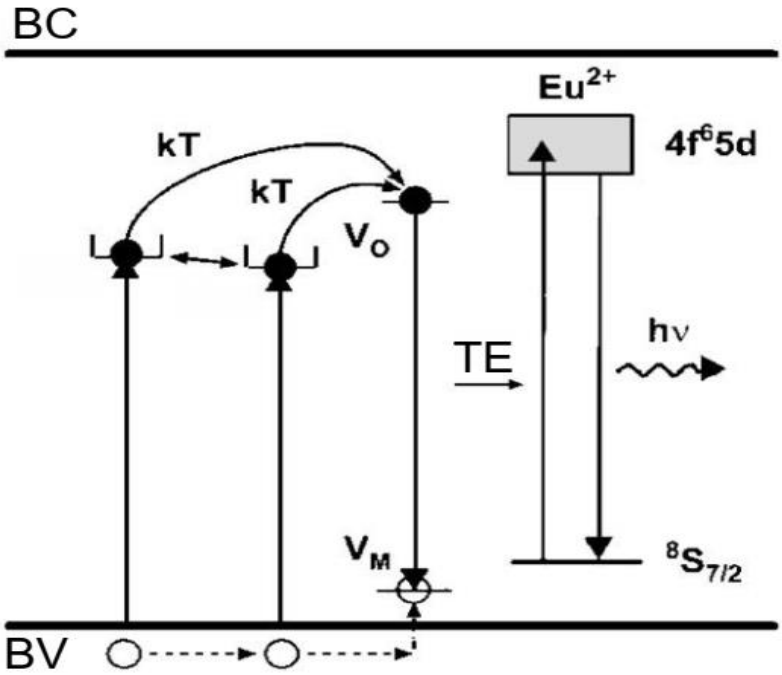



*Figura 2.5 – Mecanismo de luminescência persistente proposto por Aitasalo para o $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ [Adaptado de (Aitasalo et al., 2003)]*

De acordo com os autores, a energia de excitação é fornecida diretamente às armadilhas ou através da banda de condução, essas armadilhas eletrônicas liberam elétrons termicamente à temperatura ambiente, ocorrendo a recombinação, o que causa a excitação do centro de luminescência ($Eu^{2+}$) por transferência de energia radiativa, e assim, a emissão luminescente resultaria do decaimento do centro de luminescência ($Eu^{2+}$). Neste modelo, todo o processo exige um contato próximo entre diferentes centros de defeitos (vacâncias de oxigênio e cálcio,

assim como o íon $Eu^{2+}$), já que a banda de condução pode estar com energia muito alta para ser usada para migração do elétron (Aitasalo *et al.*, 2003)

Em 2005, Dorenbos propôs um modelo baseado nos níveis de energia de íons lantanídeos em compostos orgânicos (Figura 2.6). Neste modelo, a luz ambiente excita o $Eu^{2+}$ promovendo a transferência de um elétron do estado 4f para o estado 5d, que está a uma diferença de energia de 0,017 eV do fundo da BC. Por meio da ativação térmica, o elétron 5d é então excitado para a BC e o $Eu^{3+}$ é formado. Em seguida, o elétron é transferido para o $Dy^{3+}$, formando o $Dy^{2+}$ que está localizado a 0,9 eV abaixo do fundo da BC. Ao final, ocorre a liberação deste elétron aprisionado, seguido da recombinação, ocorrendo assim a luminescência (Dorenbos, 2005). Porém esse modelo não apresenta alternativa para o fenômeno que ocorre mesmo no material sem codopante, o autor também propõe uma mudança de valência do codopante, fato não observado experimentalmente.

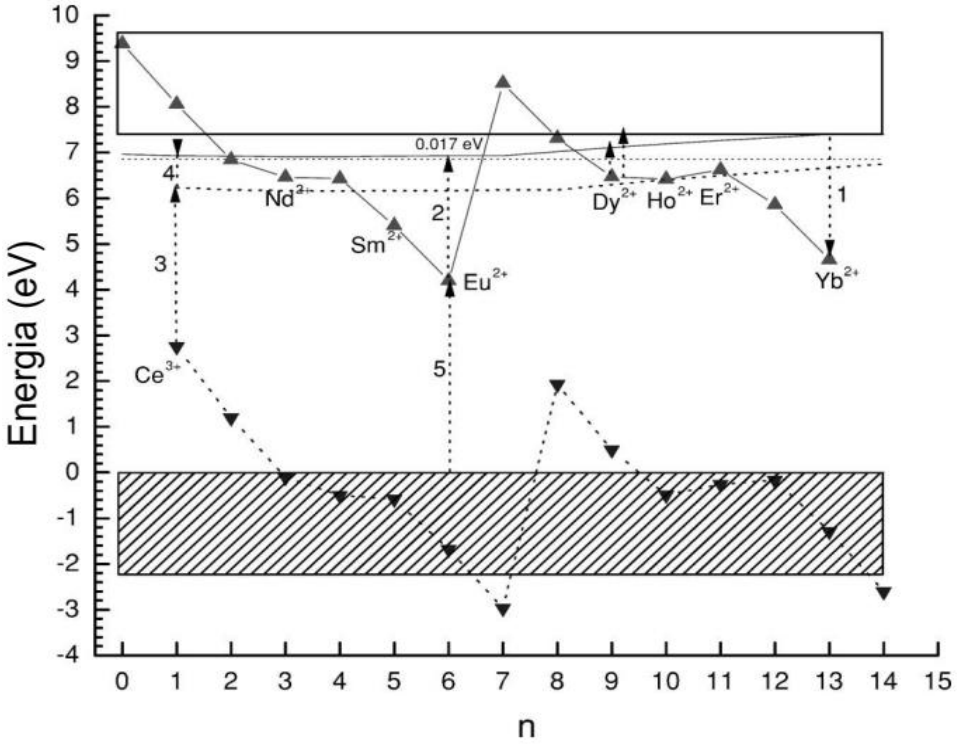



*Figura 2.6 – Esquema dos níveis dos lantanídeos para o $SrAl_2O_4$ [Adaptado de (Dorenbos, 2005)]*

Paralelamente, também em 2005, Clabau *et al.* propuseram um modelo (Figura 2.7) baseando-se nos fatos que os orbitais 5d de $Eu^{2+}$ estão localizados perto do fundo da BC, que a concentração de $Eu^{2+}$ diminui sob excitação com UV, e que as amostras sempre apresentam

uma pequena quantidade de íons $Eu^{3+}$ independentes das condições de produção. Sob irradiação UV, os elétrons são promovidos dos níveis 4f do $Eu^{2+}$ para os níveis 5d vazios e paralelamente os elétrons do topo da BV são transferidos para os níveis 4f do $Eu^{3+}$ residual. Os elétrons promovidos ao nível 5d podem ser capturados por vacâncias de oxigênio ($V_O$) localizadas na vizinhança do $Eu^{2+}$. Enquanto isso, os buracos criados na BV podem ser capturados por vacâncias de cátions ($V_{Sr}$ ou $V_{Al}$). Devido a estes processos de captura, o $Eu^{2+}$ é oxidado em $Eu^{3+}$, enquanto que o $Eu^{3+}$ residual é reduzido a $Eu^{2+}$. A energia térmica a temperatura ambiente causa a retirada dos elétrons aprisionados das $V_O$ diretamente aos níveis 5d, levando assim à luminescência no verde, transições $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$) (Clabau *et al.*, 2005). Uma importante diferença deste modelo para o de Dorenbos é que ele apresenta uma alternativa para a luminescência persistente para o material não codopado.

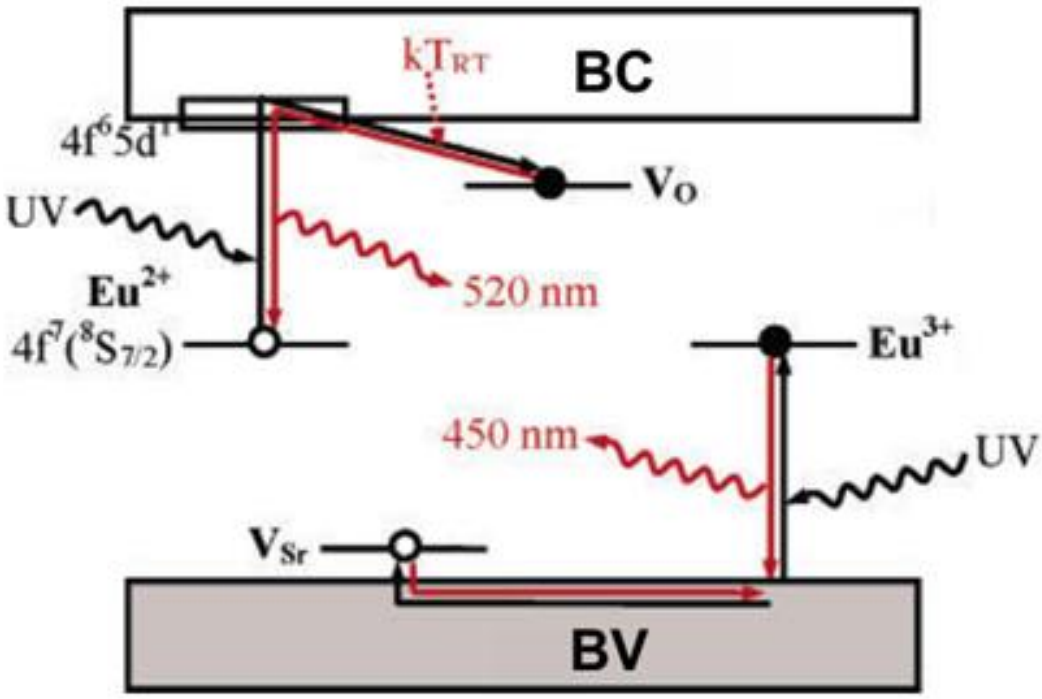



*Figura 2.7 – Esquema do mecanismo de luminescência persistente proposto por Clabau para o $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ [Adaptado de (Clabau et al., 2005)]*

Apesar de algumas inconsistências entre esses modelos, é possível inferir que os portadores de carga devam estar ligados aos defeitos criados pelos codopantes. Pode ser observado que o centro de luminescência geralmente tem a mesma valência que o cátion hospedeiro que ele substitui. Os portadores de carga são elétrons na BC, sendo sua mobilidade muito maior do que a dos buracos na BV. Assim, é mais provável que o elétron encontre uma

armadilha abaixo da BC. Além disso, seria impossível ter uma amostra somente com $Eu^{2+}$, ou seja, sempre haverá $Eu^{3+}$, mesmo que em pequena quantidade.

Em 2012, Brito *et al.*, encontraram alguns problemas no modelo de Clabau, como por exemplo, o fato dele desconsiderar a migração de elétrons para a BV e a incompatibilidade com os resultados de fotocondutividade de trabalhos anteriores. Portanto neste trabalho de Brito *et al.*, propuseram um outro mecanismo para a LP, considerando agora o $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$, $Nd^{3+}$ (Figura 2.8).

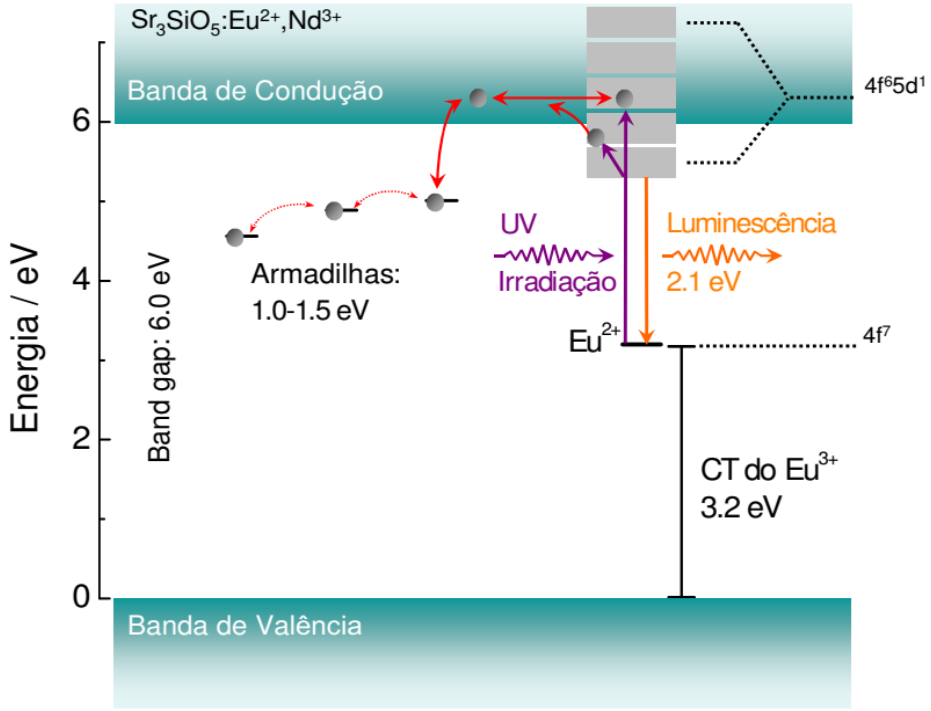



*Figura 2.8 – Esquema do mecanismo de luminescência persistente proposto por Brito para o $Sr_3SiO_5:Eu^{2+},Nd^{3+}$ [Adaptado de (Brito et al., 2012)]*

De acordo com os autores, o processo é iniciado com a excitação de um elétron do estado fundamental $4f^7$ para os estados excitados $4f^65d^1$ do $Eu^{2+}$. Devido à superposição da banda de condução do hospedeiro (embora que apenas parcialmente), com os níveis $4f^65d^1$ do $Eu^{2+}$, alguns elétrons poderão escapar diretamente ou por auxílio de energia térmica (kT), e ficam livres na BC do $Sr_3SiO_5$ até serem armadilhados. A natureza das armadilhas não é relatada. O processo de desarmadilhamento é iniciado pela absorção de energia térmica, permitindo que os elétrons aprisionados escapem de volta para a BC e preencham os níveis $4f^65d^1$ do $Eu^{2+}$, podendo ocorrer decaimento não-radiativo dentro dos estados $4f^65d^1$, e finalmente decaírem para o nível $4f^7$, emitindo um fóton de luz. Alternativamente, o re-armadilhamento dos elétrons

pode ocorrer em cada etapa do processo de desarmadilhamento, prolongando ainda a LP. Os autores estimam uma incerteza da ordem de 0,5 *eV* na estimativa da energia de ativação (Brito *et al.*, 2012).

## 2.2 *Terras raras*

Os elementos terras-raras (TR) são compostos por dois membros do grupo IIIB: Escândio (Sc) e Ítrio (Y) e quinze membros da série dos lantanídeos, do número atômico 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio). Apenas os elementos Escândio (Sc): $[Ar]3d^14s^2$ e Ítrio (Y): $[Kr]4d^15s^2$, não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe), todos os outros elementos têm a configuração base do Xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, é que todos possuem a camada 4f incompleta. Esta camada é interna às camadas 6s e 5d, as quais participam das ligações do elemento. Por terem uma extensão radial maior (Figura 2.9), os orbitais 5p e 5s também são mais externos que ao 4f. Desta forma, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas.

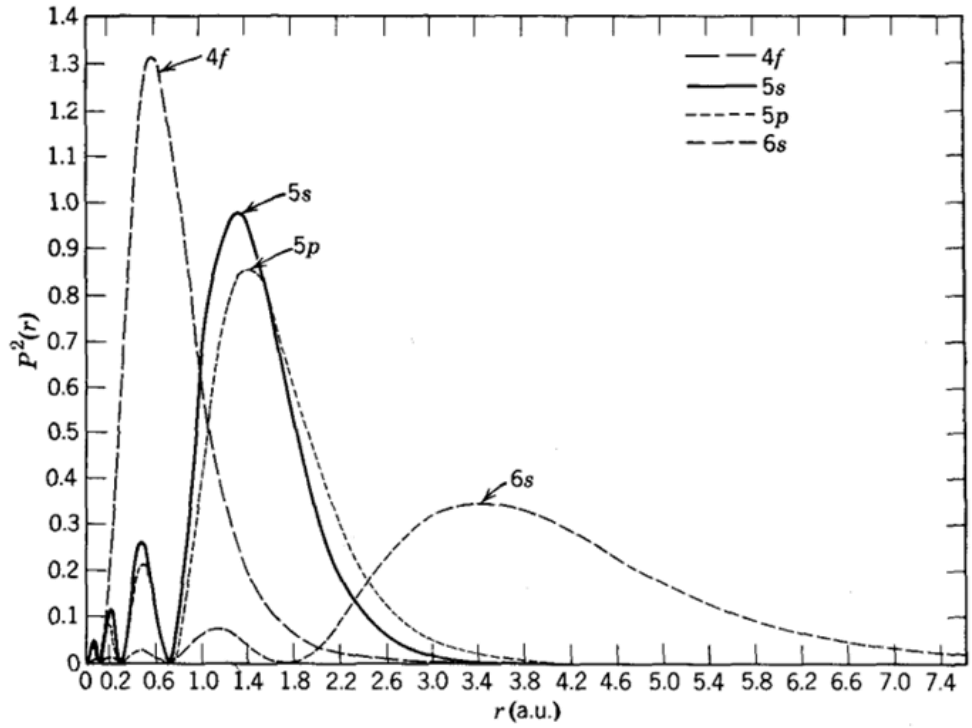



*Figura 2.9 – Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon $Gd^+$ (Wybourne, 1965)*

Como os elétrons da camada 4f estão inseridos no interior do íon, é esperado, e de fato observado, que possuam uma fraca dependência com o campo cristalino. No Sc, Y e La os orbitais parcialmente preenchidos são respectivamente o 3d, 4d e 5d que são internos às camadas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$.

Na Tabela 2.1 é apresentada a configuração eletrônica da série dos Lantanídeos. O número atômico dos elementos terra rara cresce, adicionando sucessivamente na sua configuração eletrônica um elétron na camada 4f ([Xe] $4f^N5s^25p^66s^2$, com N=0, 1, ... 14), com exceção dos elementos Gd e Lu os quais contém um elétron no orbital 5d em vez de um no 4f (Amaral, 2010; Freeman *et al.*, 1962).

Considerando que a energia para remover um quarto elétron da subcamada 4f é muito alta, os íons terras raras apresentam-se quase que exclusivamente no estado de oxidação +3, porém alguns podem também apresentar os estados +2 e +4 (Teotonio, 2004). Um importante destaque no comportamento espectroscópico dos elementos TR é a existência dos fenômenos de luminescência de alguns íons quando usados como ativadores em diferentes matrizes. Este fato se deve aos íons TR possuírem um grande número de níveis com energia de transição desde o infravermelho até o ultravioleta (Abrão, 1994).

*Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos lantanídeos*

| Elemento | Símbolo | Z | Ln | $Ln^{3+}$ |
|---|---|---|---|---|
| **Lantânio** | La | 57 | $[Xe]5d^16s^2$ | $[Xe]4f^0$ |
| **Cério** | Ce | 58 | $[Xe]4f^15d^16s^2$ | $[Xe]4f^1$ |
| **Praseodímio** | Pr | 59 | $[Xe]4f^36s^2$ | $[Xe]4f^2$ |
| **Neodímio** | Nd | 60 | $[Xe]4f^36s^2$ | $[Xe]4f^3$ |
| **Promécio** | Pm | 61 | $[Xe]4f^56s^2$ | $[Xe]4f^4$ |
| **Samário** | Sm | 62 | $[Xe]4f^66s^2$ | $[Xe]4f^5$ |
| **Európio** | Eu | 63 | $[Xe]4f^76s^2$ | $[Xe]4f^6$ |
| **Gadolínio** | Gd | 64 | $[Xe]4f^75d^16s^2$ | $[Xe]4f^7$ |
| **Térbio** | Tb | 65 | $[Xe]4f^96s^2$ | $[Xe]4f^8$ |
| **Disprósio** | Dy | 66 | $[Xe]4f^{10}6s^2$ | $[Xe]4f^9$ |
| **Hólmio** | Ho | 67 | $[Xe]4f^{11}6s^2$ | $[Xe]4f^{10}$ |
| **Érbio** | Er | 68 | $[Xe]4f^{12}6s^2$ | $[Xe]4f^{11}$ |
| **Túlio** | Tm | 69 | $[Xe]4f^{13}6s^2$ | $[Xe]4f^{12}$ |
| **Itérbio** | Yb | 70 | $[Xe]4f^{14}6s^2$ | $[Xe]4f^{13}$ |
| **Lutécio** | Lu | 71 | $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$ | $[Xe]4f^{14}$ |

A configuração eletrônica dos íons lantanídeos é descrita em níveis discretos de energia caracterizados por um termo espectroscópico $^{(2S+1)}L_J$. Sendo L o número quântico de momento

angular orbital total, representado pelas letras S, P, D, F…, correspondendo respectivamente aos valores de L igual a 0, 1, 2, 3…; S é o número quântico de momento angular de spin total, e é usado para obter a multiplicidade (2S+1) do termo; e J é o número quântico de momento angular total, e assume valores de J = (|L+S|, |L+S–1|, …, |L–S|) (Pedrosa, 2002)

## 2.3 *Dopagem: $Eu^{2+}$, $TR^{3+}$*

De maneira geral os íons lantanídeos são amplamente empregados como centros emissores de materiais luminescentes devido aos seus abundantes níveis de energia, como descrito na seção anterior (seção 2.2). O íon $Eu^{2+}$, que atua como emissor de materiais com LP, tem recebido um crescente interesse nas últimas décadas, sendo aplicado em diferentes classes de compostos inorgânicos, incluindo aluminatos, silicatos e outros óxidos (Alves *et al.*, 2020; Pang *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2007).

Os materiais luminescentes com $Eu^{2+}$ são caracterizados por uma intensidade de emissão significativamente aumentada e uma vida útil de emissão prolongada em comparação com o convencional ZnS: Cu, Co. Uma alternativa para melhorar as características da LP tem sido a dopagem múltipla, em contraste com a dopagem única com íons $Eu^{2+}$. Por exemplo, os aluminatos alcalino-terrosos são dopados com $Eu^{2+}$ e codopados com outros terras-raras, como o $Dy^{3+}$, $Nd^{3+}$, e com isso apresentam uma luminescência visível a olho nu (no escuro) por mais de 10 horas após cessada a excitação (Souza, N. R. S. *et al.*, 2017). Dentre os aluminatos com tal característica estão o $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ e o $CaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Nd^{3+}$que emitem no verde e no azul, respectivamente. Nessa classe de materiais o prolongamento da luminescência é atribuído aos defeitos produzidos pelo codopante $TR^{3+}$, logo os íons $Eu^{2+}$ são o centro emissor, enquanto os íons $TR^{3+}$, tais como $Dy^{3+}$ e $Nd^{3+}$ servem como centros de aprisionamento (Wu *et al.*, 2017).

Dependendo da matriz hospedeira um determinado íon lantanídeo pode agir como centro luminescente ou centro de aprisionamento de elétrons, e ainda adotando diferentes combinações de dopantes pode-se obter diferentes comprimentos de onda de emissão. Os aluminatos dopados com íons lantanídeos geralmente emitem luz no azul ou verde e apresentam um excelente tempo de vida com alta intensidade luminescente quando comparado com outras matrizes, como os silicatos e fosfatos (Bessière *et al.*, 2012; Lakshminarasimhan *et al.*, 2008).

Como visto anteriormente, existem diferentes mecanismos com algumas inconsistências para explicar a LP, no entanto, é bem aceito que a presença de armadilhas de portadores de cargas são responsáveis pela LP ao liberar gradualmente essas cargas mediante estímulos externos (Wu *et al.*, 2017). É importante ressaltar que a ocorrência e duração da luminescência

dependem em grande parte da profundidade das armadilhas dentro do *bandgap*. É crucial que as armadilhas estejam localizadas em uma profundidade adequada em relação a taxa de libertação térmica à temperatura ambiente, especificamente, se a profundidade das armadilhas for muito superficial o material apresentaria um decaimento rápido da luminescência e, ao contrário, se for muito profunda, dificultaria a recombinação e a emissão temperatura ambiente (Matsuzawa *et al.*, 1996).

## 2.4 *Sinterização*

A sinterização é indiscutivelmente o passo mais importante no processamento de materiais cerâmicos. Nesse processo, um conjunto de partículas é convertido em um objeto coeso com boa resistência mecânica, controlando a densidade e a microestrutura com a elevação da temperatura. A força motriz para o processo de sinterização é então a energia superficial das partículas por meio do crescimento de grão e substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido (Bordia *et al.*, 2017).

A sinterização pode ser dividida em três principais tipos: a sinterização de estado sólido para materiais cristalinos; a sinterização de materiais amorfos; e a sinterização de fase líquida em materiais cristalinos. Independentemente do tipo de sinterização, o resultado final é a difusão de massa entre de partículas e o aumento da densidade do corpo cerâmico (Bordia *et al.*, 2017).

Para que a sinterização ocorra é necessário que haja uma força motriz, que é expressa por $\gamma A$, onde $\gamma$ é a energia superficial específica das interfaces (ou energia interfacial) e $A$ é a área total superficial (ou área interfacial) (Kang, 2004). Então, temos que:

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma(\Delta A) \qquad (2.1)$$

Dessa forma a redução da energia interfacial total pode ocorrer de duas maneiras (Figura 2.10): (i) pela substituição da interface sólido-gás (superfície) por sólido-sólido, que caracteriza o processo de densificação ($\Delta\gamma$); (ii) pela diminuição da área superficial e de interfaces do compacto, que caracteriza o crescimento de grão ($\Delta A$) (Kang, 2004).

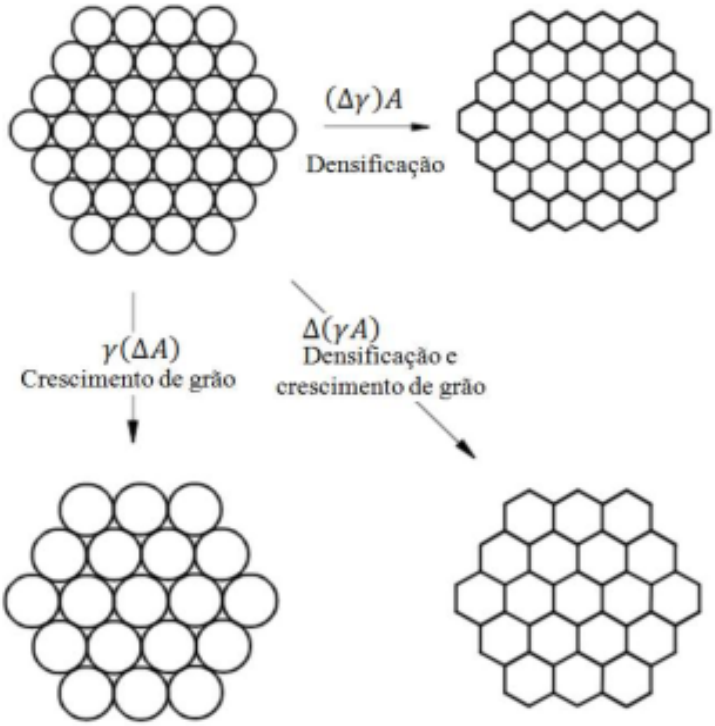



*Figura 2.10 – Ilustração dos fenômenos básicos no processo de sinterização. Adaptado de (Kang, 2004).*

A sinterização é comumente dividida em três estágios: inicial, intermediário e final. Essa divisão é baseada na difusão de massa com redução da porosidade e crescimento de grão. O estágio inicial é caracterizado pela união entre partículas adjacentes com a formação e crescimento significativo das regiões de interface, mas com pouca densificação. O estágio intermediário envolve a maior parte da densificação do pó compactado com redução da porosidade. Durante o estágio final, ocorre a eliminação de poros residuais, crescimento de grão, e a microestrutura é controlada pela interação entre poros e contornos de grãos, com pouca densificação (Bordia *et al.*, 2017; Kang, 2004; Rahaman, 2007).

Geralmente, o processo de sinterização é realizado através da utilização de um forno resistivo como fonte de aquecimento. Porém, ultimamente vêm crescendo a utilização de métodos de sinterização alternativos, tais como, sinterização por spark plasma, micro-ondas, a laser, dentre outros. A próxima seção tratará especificamente da sinterização a Laser, objeto de estudo do presente trabalho.

## 2.5 *Laser de $CO_2$ e sinterização a laser*

Desde sua criação, os lasers têm desempenhado um importante papel no processamento de materiais. O termo "LASER" é um acrônimo para "*light amplification by stimulated emission of radiation*". A luz laser é gerada a partir de uma fonte de luz e a sua amplificação da luz é obtida por um processo conhecido como emissão estimulada.

A emissão da luz laser está associada com transições de um elétron de um estado de energia maior para um de energia menor em um átomo. Inicialmente há uma excitação de um átomo do estado fundamental para o estado excitado pela absorção de energia. Quando o átomo excitado retorna ao nível fundamental ele emite um fóton, esse fóton excita outro átomo, resultando em uma emissão estimulada e em cadeia, de modo que o fóton incidente e o emitido têm as mesmas características e estão em fase, resultando em um alto grau de coerência (Kannatey-Asibu Jr, 2009).

A luz emitida por um laser possui algumas propriedades que a distinguem da luz emitida por fontes de luz convencional. Estas propriedades são a monocromaticidade, alto grau de colimação e a coerência do feixe. A monocromaticidade se refere à propriedade de que todos os fótons possuem o mesmo comprimento de onda. A colimação é caracterizada pelo fato de que os fótons têm a mesma direção. Já a coerência implica que ondas sucessivas da radiação estão em fase (Milonni *et al.*, 2010).

Existem diferentes tipos de lasers, entre eles os lasers de gás (como hélio-neon, argônio, nitrogênio, excimer e $CO_2$), os lasers químicos (como fluoreto de hidrogênio e fluoreto de deutério), os lasers de estado sólido (Rubi, Nd: YAG, Nd: Vidro), o laser de corante (Dye), os lasers de vapor de metal e lasers semicondutores (Akinlabi *et al.*, 2016). Alguns desses lasers são apresentados na Tabela 2.2 com seus comprimentos de onda e áreas de aplicação.

Somente alguns lasers são usados no processamento de materiais, os mais comuns são os lasers $CO_2$ e Nd: YAG, cuja principal diferença é que o comprimento de onda no laser de $CO_2$ (10,6 µm) é dez vezes maior do que o laser Nd:YAG (1,064 µm). A influência desses comprimentos de onda é vista em seu comportamento quando usados para processar materiais. Por exemplo, materiais metálicos frios refletirão a maior parte das radiações de $CO_2$. Conforme a temperatura do material aumenta, a taxa de absorção também aumenta. Enquanto a radiação do laser Nd: YAG é melhor absorvido por materiais metálicos frios. Além disso, a absorção do laser difere de um material para outro com base no comprimento de onda do laser (Akinlabi *et al.*, 2016).

*Tabela 2.2 – Tipos de laser, seus comprimentos de onda e exemplos de aplicações. Adaptado de (Akinlabi et al., 2016).*

| Tipo de Laser | Comp. de Onda | Áreas de aplicação |
|---|---|---|
| Monóxido de carbono (CO) | 2,4-4 µm | Processamento de materiais (gravação, soldagem, etc.) |
| Fluoreto de hidrogênio | 2,7-2,9 µm | Arma laser |
| Dióxido de carbono ($CO_2$) | 10,6 µm | Processamento de materiais, cirurgias, estética, etc. |
| Nd:YAG | 1,064 µm | Processamento de materiais |
| Nd: Vidro | 1,062 µm | Medida de velocidade e comprimento |
| Laser Dye | 390-640 nm | Medicina, remoção de marca de nascimento |
| Excimer | 193 nm | Cirurgia laser |
| Rubi | 694,3 nm | Remoção de tatuagem e Holografia |
| Hélio-neon | 632,8 nm | Holografia, espectroscopia |
| Argônio | 454,6 nm | Litografia, espectroscopia |

Especificamente, em um laser de $CO_2$ a geração da luz laser se dá através da utilização de uma mistura gasosa de $CO_2$, $N_2$ e He. O gás responsável pela geração da luz laser é o $CO_2$, daí o nome do sistema, os outros gases estão presentes com o objetivo de melhorar a eficiência do aparato. As moléculas de $N_2$ têm como objetivo excitar de forma mais eficiente as moléculas de $CO_2$ para um estado vibracional adequado; já o gás de hélio é responsável por despopular níveis vibracionais intermediários para o menor nível de energia e ainda melhorar a condução de calor para fora do ressonador, ajudando na refrigeração do sistema (Ready *et al.*, 2001). Na Figura 2.11 são ilustradas as funções de cada componente no laser de $CO_2$. É possível também observar os principais níveis vibracionais da molécula de $CO_2$ presentes durante o processo. A transição que gera o comprimento de onda 10,6 µm ocorre entre os níveis rotacionais dos estados vibracionais 00°1 e 10°0 que é a mais intensa gerada (Viscovini, 2000).

Além disso, para a utilização desse método na sinterização de materiais, alguns parâmetros ópticos e térmicos referentes a interação laser-matéria são de fundamental importância, dentre eles estão:

(i) A refletividade (R) da superfície, que determina quanto de radiação será potencialmente absorvida pelo material irradiado (Silva, 2006).

(ii) O coeficiente de absorção β, que determina a intensidade de luz *I(z)* a uma profundidade *z*, cuja lei que rege é a de Lambert-Beer (Roig, 2008):

$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}$$

(iii) Difusividade térmica $k = K/\rho c$, onde $K$ é a condutividade térmica, $\rho$ a densidade e $c$ o calor específico. Este parâmetro define o quão rápido o material absorve e conduz calor (Orea, 1994).

(iv) Penetração térmica ou comprimento de difusão térmica $D = (4kt)^{1/2}$, que indica quanto a frente de calor penetra no material num intervalo de tempo $t$ (Orea, 1994).

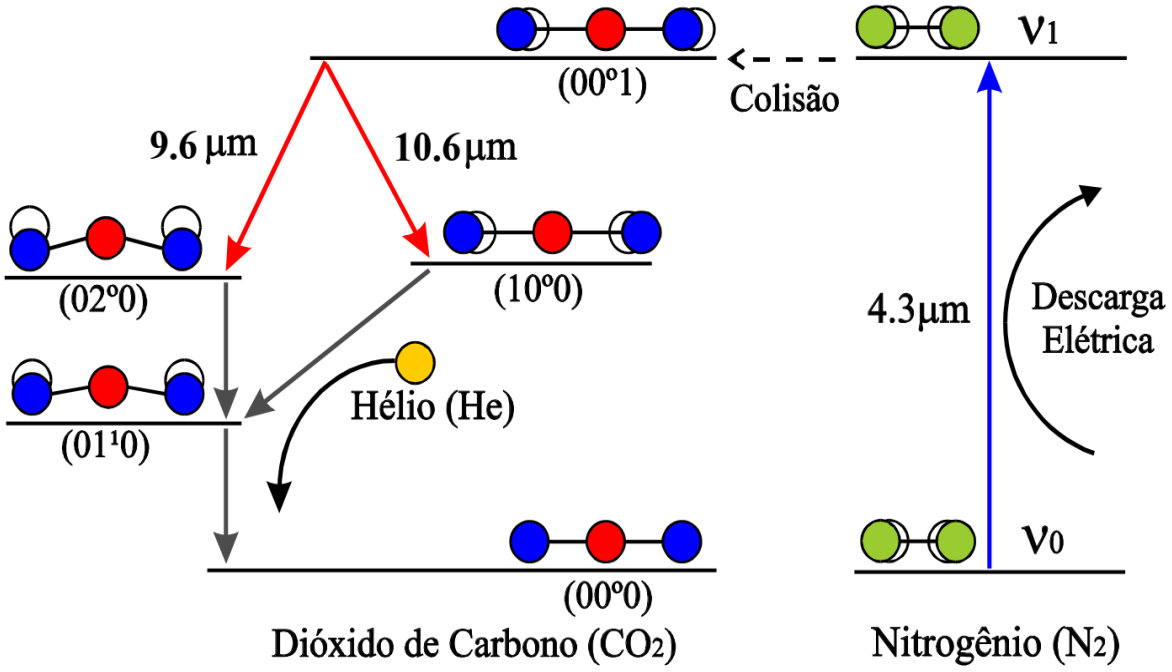



*Figura 2.11 – Esquema dos níveis de energia no laser de $CO_2$. Adaptado de (Viscovini, 2000).*

## 2.6 *O aluminato de Bário dopado com terras raras ($BaAl_2O_4$:TR)*

O interesse nos aluminatos alcalinos terrosos tem crescido bastante nos últimos anos. Esse crescimento se dá por essa família apresentar a propriedade de LP quando dopados e codopados com alguns íons terras raras. A introdução dos aluminatos alcalinos terrosos foi dada 1996 com a descoberta dos $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ e $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Nd^{3+}$ no trabalho de Matsuzawa, em que foi apresentado uma luminescência que persistiu por mais de 10 horas (Matsuzawa *et al.*, 1996). Mais tarde, em 1999, Katsumata *et al.* reportaram o primeiro trabalho com o $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, que também apresentou LP (Katsumata *et al.*, 1999). Desde então, o interesse por esses materiais que apresentam LP tem crescido consideravelmente, sendo estudados e aprimorados constantemente, visando o melhoramento de suas propriedades e entender os processos físicos envolvidos na emissão luminescente.

Diversos dopantes têm sido utilizados como centros luminescentes com o intuito de mudar a cor de emissão, aumentar a intensidade luminosa ou até mesmo o tempo de vida da LP nos aluminatos alcalinos terrosos $MAl_2O_4$ (M= Ba, Ca, Sr). Dentre eles, os que apresentaram as melhores respostas são o par $Eu^{2+}$ e $Dy^{3+}$ para o $BaAl_2O_4$ e $SrAl_2O_4$ e $Eu^{2+}$ e $Nd^{3+}$ para o $CaAl_2O_4$ (Rojas-Hernandez *et al.*, 2018).

Esses compostos podem apresentar estruturas cristalinas distintas e dependentes da temperatura em que estão sendo abordados. O aluminato de bário possui a estrutura hexagonal à temperatura ambiente (Figura 2.12), caracterizada por tetraedros compostos de um íon de alumínio, coordenado por quatro oxigênios, sendo que esses tetraedros ligam-se formando anéis com seis deles, que por sua vez comportam os íons de bário em suas cavidades (Fukuda *et al.*, 2005).

Os aluminatos de estrôncio, cálcio e bário, possuem mais de uma estrutura cristalina possível. Dentre elas, a monoclínica é apontada na literatura como a mais eficiente para a LP no $SrAl_2O_4$ e no $CaAl_2O_4$. No entanto, no $SrAl_2O_4$ é comum a coexistência da fase monoclínica e hexagonal, geralmente são utilizadas elevadas temperaturas de tratamento para eliminar a fase hexagonal. (Escribano *et al.*, 2005; Iftekhar *et al.*, 2008).

O $BaAl_2O_4$, diferentemente dos outros, possui estrutura hexagonal à temperatura ambiente, com grupo espacial P63 (a = 10,470 Å e c = 8,819 Å), apresentando uma transição de fase em torno de 123 °C. A fase ferroelétrica é encontrada à temperatura ambiente enquanto que em altas temperaturas ocorre o aparecimento da fase paraelétrica também hexagonal, entretanto pertencente a outro grupo de simetria. No trabalho de Larsson *et al*, foi encontrado evidência de uma quebra de simetria hexagonal para o $BaAl_2O_4$, obtendo como resultado de seu estudo a estrutura ortorrômbica, sendo mais tarde amplamente estudada nos trabalhos de Wiglusz *et al.* e Grzyb *et al.* (Larsson *et al.*, 2008; Wiglusz *et al.*, 2013).

Um fator importante relacionado a luminescência nos aluminatos é a concentração dos dopantes, é natural pensar que quanto maior a concentração dos dopantes maior será o efeito na luminescência, porém não é bem isso que acontece. Há uma concentração ideal ou concentração crítica, a partir da qual a intensidade de LP começa a decair devido processos de transferência de energia entre os ativadores (Wang *et al.*, 2002). Alguns estudos reportam a relação entre as propriedades ópticas e a concentração de dopantes no $SrAl_2O_4$:$Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ (Ju *et al.*, 2013; Kshatri *et al.*, 2014).

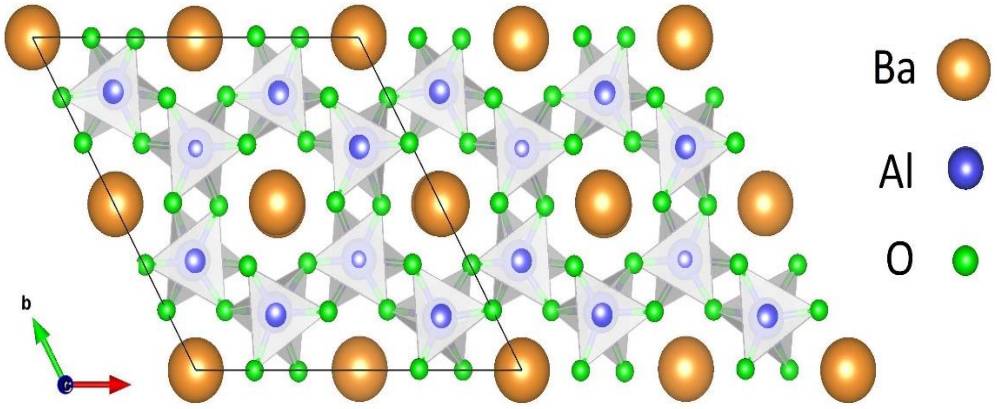



*Figura 2.12 – Estrutura hexagonal típica do $BaAl_2O_4$ em temperatura ambiente. Obtidas pelo VESTA (Momma et al., 2011).*

Ju *et al.*, mostraram que para a fotoluminescência (PL) a melhor concentração de dopante é maior do que para a LP. Diante das medidas de PL, os autores propõem que a melhor concentração está em torno de 5 mol% de $Eu^{2+}$, enquanto para a LP a concentração de 1 mol% tanto de $Eu^{2+}$ quanto de $Dy^{3+}$ é ideal (Ju *et al.*, 2013).

Os autores também reportaram que elevadas concentrações dos dopantes contribuem para o processo de degradação da LP. Os ativadores em concentração elevada gerariam uma competição severa entre os elétrons para preencher as armadilhas durante o carregamento, enquanto que uma alta concentração de codopantes resultaria em transferência de elétrons entre armadilhas/ativadores via tunelamento (Ju *et al.*, 2013). Ainda de acordo com os autores, a distância média entre uma armadilha vazia (Eu) e uma armadilha preenchida, (ou seja, largura da barreira de potencial) é reduzida para maiores concentrações de $Eu^{2+}$ ou $Dy^{3+}$. Portanto, a probabilidade de tunelamento aumentaria e os elétrons armadilhados poderiam facilmente chegar aos sítios não "eficientes" do de Eu gerando *quenching* de luminescência, reduzindo assim o tempo de decaimento luminescente em temperatura ambiente. O que não iria ocorrer em baixas concentrações, já que a largura média da barreira é muito grande, diminuindo assim a chance de tunelamento (Ju *et al.*, 2013).

Para que ocorra o fenômeno de LP nos aluminatos alcalinos terrosos dopados com Európio [$MAl_2O_4$:Eu (M= Ba, Ca, Sr)], é necessária a redução da valência do Eu de III para II. Normalmente em cerâmicas o processo de redução se dá através da utilização de uma atmosfera redutora (comumente $N_2$:$H_2$ - 95/5%) durante o aquecimento (Rezende *et al.*, 2015). Na família dos aluminatos, o aluminato de Bário, diferentemente dos demais, propicia uma redução significativa do $Eu^{3+}$ para $Eu^{2+}$ mesmo em atmosfera aberta (Rodrigues *et al.*, 2010).

Adicionalmente, o método de sinterização a laser foi eficaz para a redução do $Eu^{3+}$ nos aluminatos de cálcio e estrôncio também em atmosfera aberta, fenômeno esse não observado quando a sinterização foi feita convencionalmente em forno elétrico (Alves *et al.*, 2020; Sampaio *et al.*, 2016; Souza, N. R. S. *et al.*, 2017).

# Capítulo 3

## Materiais e métodos

## 3.1 *Método de síntese (Pechini)*

Para a produção dos pós de aluminato de bário foi utilizado o método dos precursores poliméricos, popularmente conhecido como método Pechini. Este método baseia-se na formação de um quelato, que é uma ligação entre um íon metálico (M) e um ácido hidroxicarboxílico (agente quelante), com posterior poliesterificação pela adição de um poliálcool, formando cadeias orgânicas com os íons metálicos dispersos homogeneamente (Hernández *et al.*, 2002; Tai *et al.*, 1992).

O ácido hidroxicarboxilico utilizado no presente trabalho foi o ácido cítrico (AC), em uma proporção molar de 3:1 (AC:metal), e o poliálcool utilizado foi o etileno glicol (EG) a uma proporção em massa de 3:2 (AC:EG). Este método foi escolhido por proporcionar boa homogeneidade dos íons e um bom controle de pureza (Silva *et al.*, 2006; Tai *et al.*, 1992). Outro fator relevante para sua escolha foi o grau de experiência do grupo de pesquisa neste tipo de síntese, o que facilitou o entendimento do processo de produção e a resolução de possíveis problemas (Alves *et al.*, 2017; Sampaio *et al.*, 2016; Souza, N. R. S. *et al.*, 2017). Na Figura 3.1 é apresentada uma representação esquemática das etapas do processo Pechini. Os precursores utilizados para a síntese dos pós, estão listados na Tabela 3.1

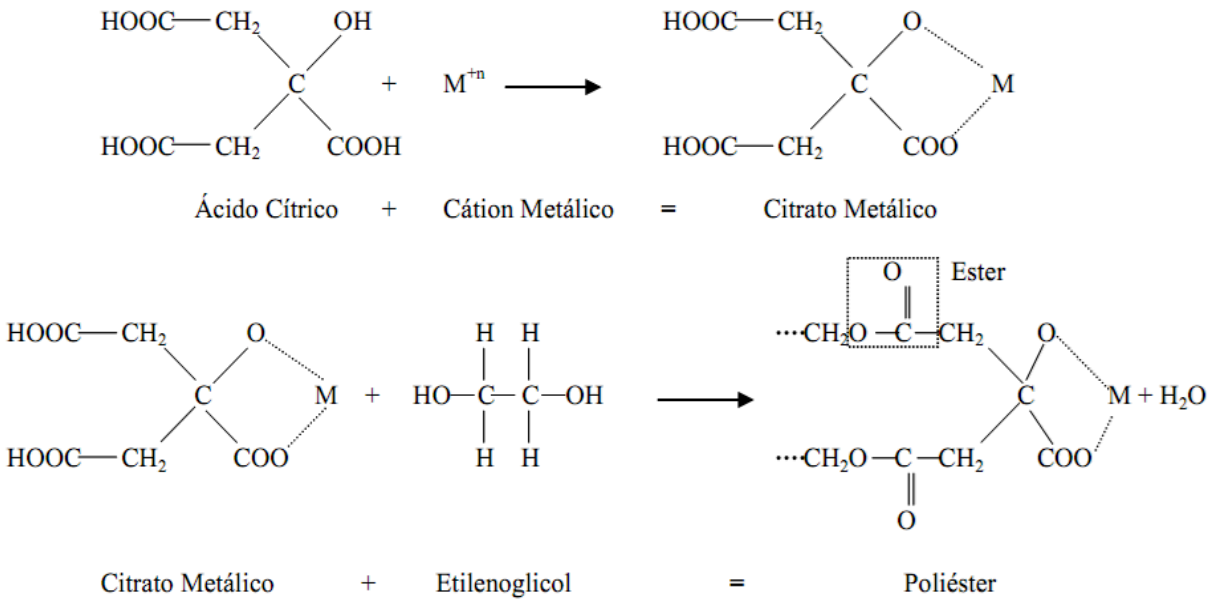



*Figura 3.1 – Representação esquemática dos processos envolvidos no método Pechini (Silva, 2006).*

*Tabela 3.1 – Relação dos reagentes utilizados para a síntese do $BaAl_2O_4$ dopado com íons terras raras*

| Reagente | Fórmula química | Pureza (%) | Fabricante |
|---|---|---|---|
| **Ácido cítrico** | $C_6H_8O_7$ | 99,5 | Neon |
| **Etilenoglicol** | $C_2H_6O_2$ | 99,5 | Dinâmica |
| **Cloreto de Alumínio** | $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 99 | Aldrich |
| **Nitrato de Bário** | $BaN_2O_6$ | 99 | Aldrich |
| **Nitrato de Európio** | $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | 99,9 | Aldrich |
| **Nitrato de Disprósio** | $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | 99,9 | Aldrich |
| **Nitrato de Érbio** | $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | 99,9 | Aldrich |
| **Cloreto de Neodímio** | $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ | 99,9 | Aldrich |
| **Nitrato de Praseodímio** | $Pr(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ | 99,9 | Acros |
| **Nitrato de Túlio** | $Tm(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ | 99,9 | Alfa Aesar |

Os dopantes foram introduzidos por substituição do cátion metálico Ba. As composições químicas estudadas com as respectivas concentrações dos dopantes e a nomenclatura utilizada está detalhada na Tabela 3.2.

Para a síntese o AC foi inicialmente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), e em seguida o reagente contendo o íon metálico de bário (ou alumínio) foi dissolvido. À solução de bário também foram adicionados os dopantes. Em seguida, o EG foi acrescentado para a polimerização. Durante todo o processo a solução e foi mantida sob agitação e à temperatura ambiente. Após a homogeneização e completa dissolução dos sais precursores, as soluções de Ba e Al foram misturadas em um único béquer e mantidas sob agitação à temperatura de 100 °C para promover a reação de polimerização e evaporação da água excedente. Um gel transparente e estável foi obtido e em seguida espalhado em uma travessa de vidro e colocado para calcinar à temperatura de 500 °C por 5 horas. Ao final do processo foi obtido um pó com coloração acinzentada. O processo de produção está ilustrado no fluxograma da Figura 3.2. Os valores a, b e c estão apresentados na Tabela 3.2.

*Tabela 3.2 – Composições químicas e nomenclaturas adotadas dos materiais estudados no presente trabalho*

| Composição | Nomenclatura |
|---|---|
| $BaAl_2O_4$ | BA |
| $Ba_{0,995}Al_2O_4Eu_{0,005}$ | BAE |
| BAE_Dy: | |
| $Ba_{0,9925}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,0025}$ | BAE_Dy025 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,005}$ | BAE_Dy05 |
| $Ba_{0,985}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,01}$ | BAE_Dy1 |
| $Ba_{0,975}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,02}$ | BAE_Dy2 |
| $Ba_{0,955}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,04}$ | BAE_Dy4 |
| BAE_TR: | |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Er_{0,005}$ | BAE_Er05 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Nd_{0,005}$ | BAE_Nd05 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Pr_{0,005}$ | BAE_Pr05 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Tm_{0,005}$ | BAE_Tm05 |
| BAE_DyTR: | |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Er_{0,0025}$ | BAE_DyEr025 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Nd_{0,0025}$ | BAE_DyNd025 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Pr_{0,0025}$ | BAE_DyPr025 |
| $Ba_{0,990}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,0025}Tm_{0,0025}$ | BAE_DyTm025 |
| $Ba_{0,985}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,005}Er_{0,005}$ | BAE_DyEr05 |
| $Ba_{0,985}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,005}Nd_{0,005}$ | BAE_DyNd05 |
| $Ba_{0,985}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,005}Pr_{0,005}$ | BAE_DyPr05 |
| $Ba_{0,985}Al_2O_4Eu_{0,005}Dy_{0,005}Tm_{0,005}$ | BAE_DyTm05 |

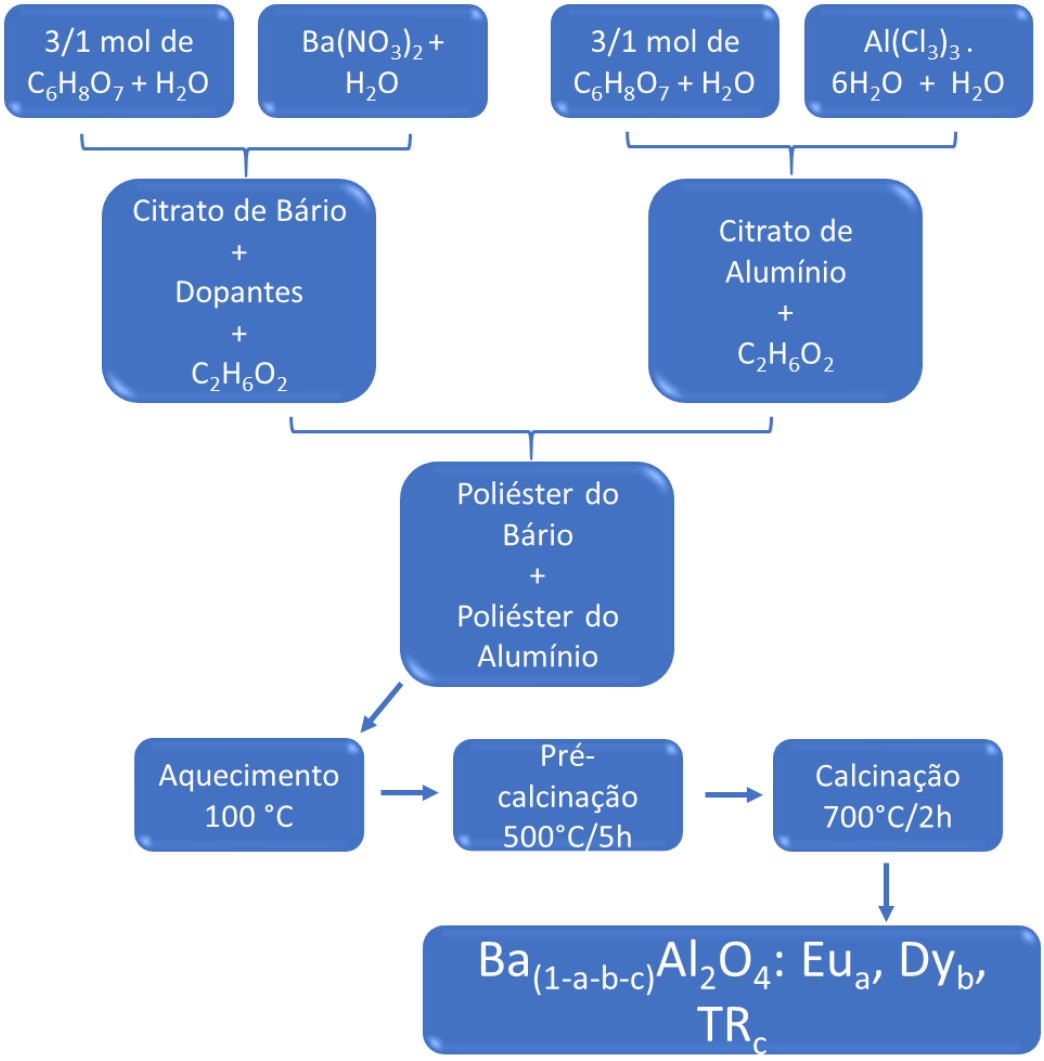



*Figura 3.2 – Fluxograma do processo de produção dos materiais*

## 3.2 *Análise térmica diferencial e termogravimetria*

A análise térmica diferencial e a termogravimetria, fazem parte de um conjunto de técnicas de processos termicamente estimulados nos quais uma amostra do material de interesse é submetido a um aquecimento e/ou tempo controlado, sendo possível verificar mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância.

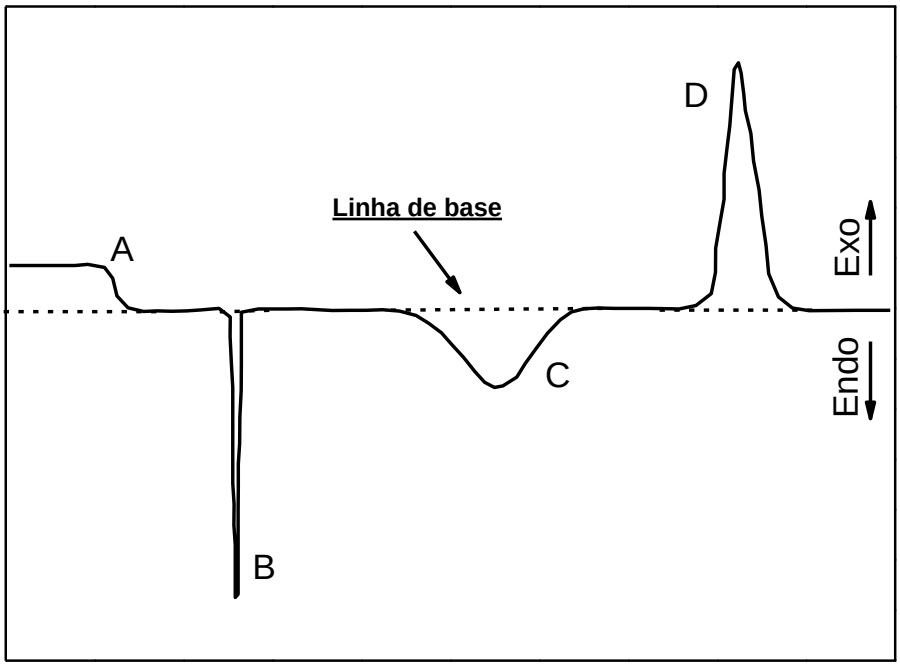



*Figura 3.3 – Curva genérica para uma medida de DTA. A - Mudança de linha de base; B e C - picos endotérmicos; D - pico exotérmico (Bernal et al., 2002)*

Na técnica de análise térmica diferencial (DTA), a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura de um material de referência é registrada em função do tempo, pois ambas, a amostra e a referência são mantidas em um forno e aquecidas (com uma taxa de aquecimento constante), fornecendo informações sobre os tipos de reações que ocorrerem. Caso ocorram reações exotérmicas um pico será visto, caso seja endotérmica um vale irá aparecer e se houver mudança no calor específico vê-se um deslocamento na linha de base (Figura 3.3). Já a termogravimetria (TG) consiste em submeter a amostra a uma taxa de variação de temperatura e a partir daí monitorar a variação da massa, obtendo informações sobre evaporação ou decomposição das substâncias (Chen *et al.*, 2013; Ozawa, 2000).

As medidas de DTA/TG deste trabalho foram realizadas concomitantemente no equipamento STA 7300 da HITASHI, no intervalo de temperatura de 30 °C a 1000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto e em atmosfera de ar.

## 3.3 *Difração de raios X*

A técnica de difração de raios X baseia-se na interação entre o feixe de raios X e os planos de uma rede cristalina do material a ser analisado. Os raios X irão ser difratados em todas as direções ao interagir com os planos da rede, contudo, a depender do arranjo atômico do cristal os raios difratados sofrerão interação do tipo construtiva ou destrutiva. Quando, em

uma determinada direção, a diferença de caminhos percorrida por dois raios paralelos, difratados por planos adjacentes, for dada por múltiplos inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico na curva de difração (Figura 3.4). Mapeando vários ângulos e detectando em quais deles ocorrem interferências construtivas, é possível formar o gráfico de difração de raios X que caracteriza a estrutura em análise. A lei física que rege este fenômeno de difração é a chamada lei de Bragg (Will, 2006), que é dada pela relação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \tag{2.2}$$

Onde $d_{hkl}$ é a distância entre dois planos adjacentes, $\theta$ é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva (ângulo de Bragg), n é um número inteiro e $\lambda$ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

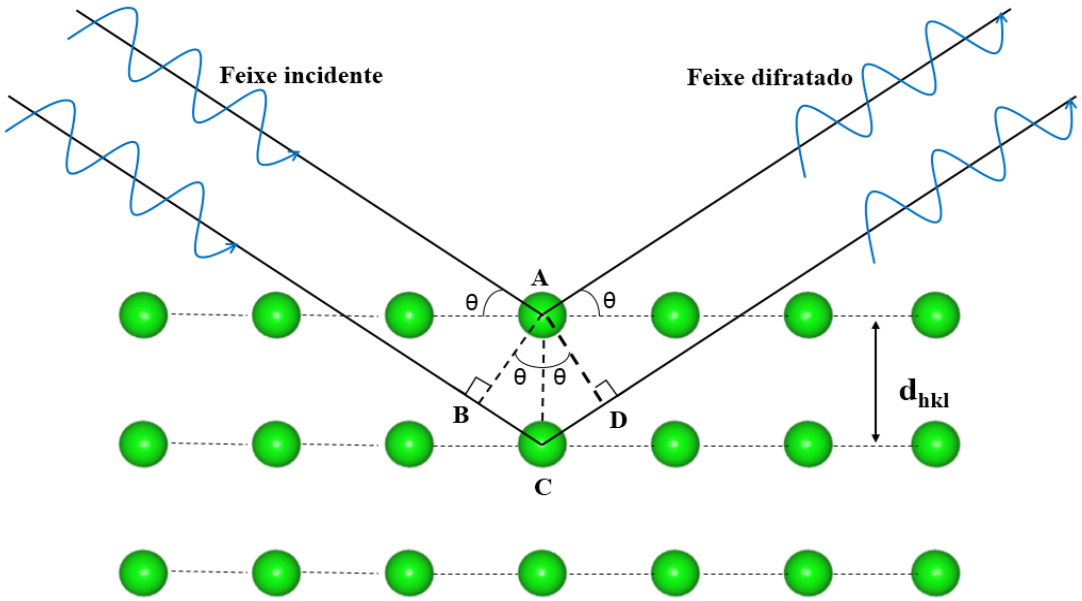



*Figura 3.4 – Esquema ilustrando a Lei de Bragg*

No presente trabalho as medidas foram realizadas em modo de varredura contínua, utilizando o pó calcinado, e no pó obtido a partir da cerâmica triturada. As medidas foram realizadas no difratômetro Empyrean da PANalytical, à temperatura ambiente, usando radiação Cu Kα, operando também a 40kV/40mA. A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

## 3.4 *Sinterização a laser*

Para o processo de sinterização é empregado a técnica de sinterização a laser, que tem como principal fonte de aquecimento um laser de $CO_2$ para sinterização de corpos cerâmicos. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o laser de $CO_2$ (GEM 100L -10.6µm – Coherent) em modo contínuo, com o seu feixe fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente.

Na Figura 3.5 está ilustrado o aparato experimental utilizado para a sinterização, o sistema é composto por um Laser de $CO_2$, um conjunto de espelhos fixos de alumínio para o direcionamento do feixe, esse que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnS). A amostra é colocada a uma determinada distância do ponto focal da lente, permitindo o ajuste do diâmetro do feixe e a densidade de potência incidente sobre a amostra. A distância utilizada para a sinterização do material estudado neste trabalho foi de 19 cm em relação a lente, essa foi determinada a partir de inúmeros testes empíricos realizados.

Para iniciar o processo de sinterização é necessário definir uma rampa de aumento da potência do laser (temperatura). A rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento, patamar e resfriamento. Na Figura 3.6 ilustra melhor um dos testes para a definição da rampa utilizada na sinterização das cerâmicas.

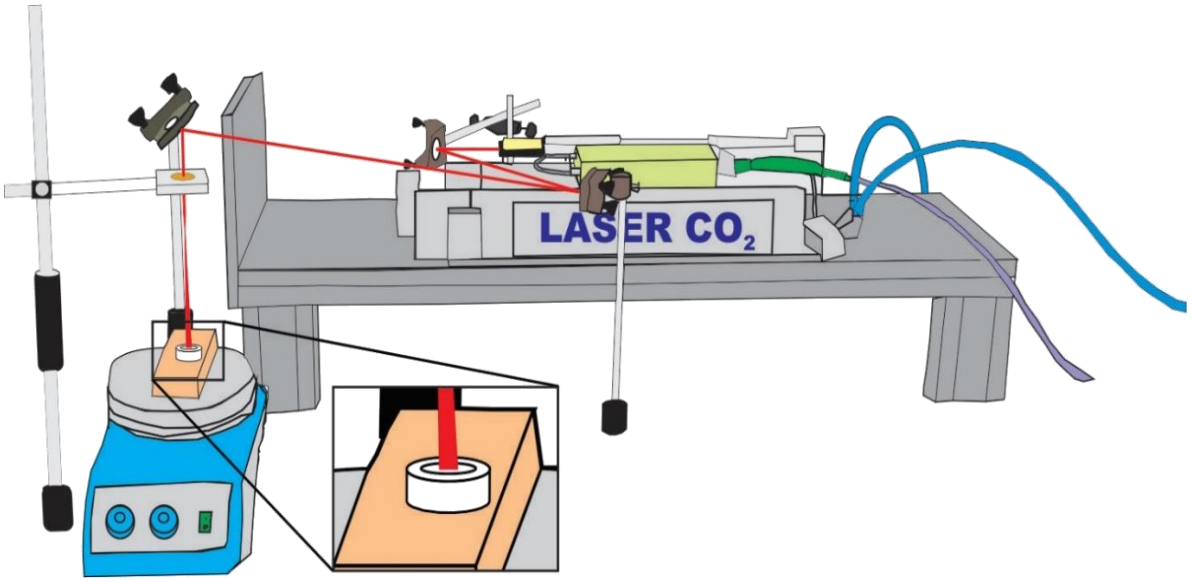



*Figura 3.5 – Esquema do aparato experimental para sinterização a laser*

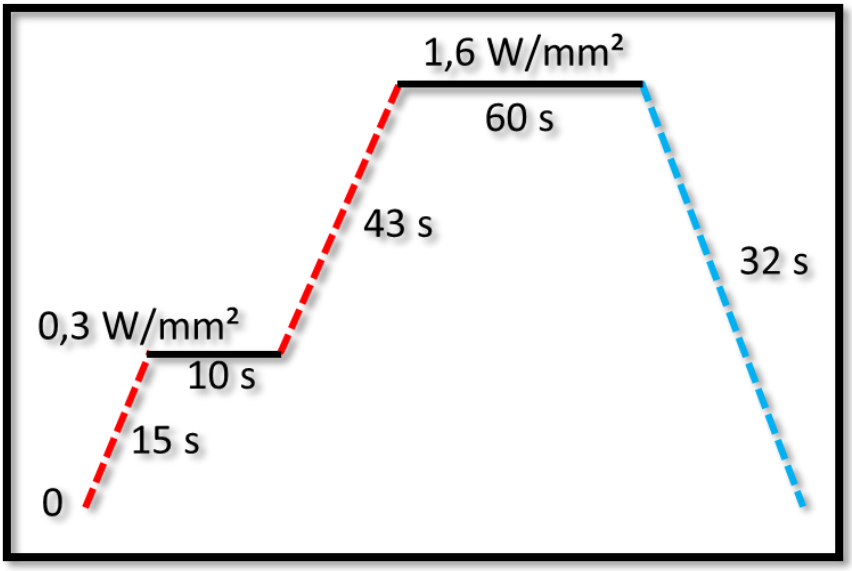



*Figura 3.6 – Curva exemplificando a rampa do processo de sinterização a laser*

Antes da sinterização, os pós do aluminato de bário foram misturados a uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) de 0,1 g/mL, e em seguida foram feitas pastilhas cilíndricas de cerca de 1 mm de espessura por 4 mm de diâmetro, através de um processo de prensagem uniaxial de 90 Kgf/cm$^2$.

Um problema comum enfrentado no processamento a laser de cerâmicas é a heterogeneidade centro-borda do corpo cerâmico (Silva, 2006). Diante deste problema, o grupo de pesquisa encontrou como melhor alternativa a confecção de uma base para sinterização. Esta base é produzida do mesmo material a ser sinterizado, e possui um rebaixo no centro suficiente para acondicionar a amostra. Com o uso desta base é possível obter uma grande redução do gradiente de temperatura entre o centro e borda da amostra, resultando em uma menor perda de calor para o ambiente, conseguindo dessa forma uma melhor homogeneidade dos corpos cerâmicos. Essa simples mudança possibilita a redução da potência utilizada para a sinterização, otimizando o processo de sinterização. Já foi mostrado em trabalhos do grupo as melhoras significativas das cerâmicas com a utilização da base (Sampaio, 2016; Santos, 2016), desta forma neste trabalho todas as amostras foram sinterizadas com auxílio deste artefato.

## 3.5 *Microscopia eletrônica de varredura*

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada com a finalidade de analisar através de imagens de alta resolução a microestrutura das amostras. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações é emitida,

tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característico, etc., que quando captados corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.). Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários já que estes são responsáveis por fornecerem informações sobre a topografia da amostra, a partir da obtenção das imagens de alta resolução da superfície (Maliska, 2005).

A microestrutura das amostras sinterizadas foi examinada sem nenhum tratamento térmico, químico ou polimento. O microscópio utilizado para essa análise foi o JSM-6510LV da Jeol do Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano UFS). Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de banho por 5 min e em seguida foram fixadas no porta amostra com fita dupla face de carbono e recoberta com uma fina camada de ouro (~20 nm), pela técnica de *sputterring*, com o intuito de tornar condutora a superfície da amostra.

Para realizar uma análise química local foi utilizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Esta técnica baseia-se na detecção dos raios X característicos de cada elemento químico presente na amostra devido sua interação com o feixe de elétrons. Foi monitorada a radiação Kα característica de cada elemento químico.

## 3.6 *Fotoluminescência (Espectros de Emissão/Excitação e Tempo de vida)*

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de luz de um material ao ser estimulado por fótons de luz (usualmente visível ou ultravioleta). Fisicamente esse processo pode ser explicado pela transferência de energia da radiação incidente para os elétrons do material, de maneira que esses elétrons são levados a um estado excitado, e ao retornarem para seu estado fundamental liberam energia na forma de luz (Mckeever, 1988). Portanto, quando um material apresenta características fotoluminescentes é importante analisar em qual região espectral ele absorve a radiação incidente e em qual região essa radiação é emitida, caracterizando o chamado espectro de excitação e espectro de emissão.

Com o intuito de mapear os espectros de excitação e emissão foi utilizado um espectrofluorímetro FP-8600 da Jasco, que utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 150 W, com monocromadores de excitação e emissão. O aparato experimental está esquematizado na Figura 3.7.

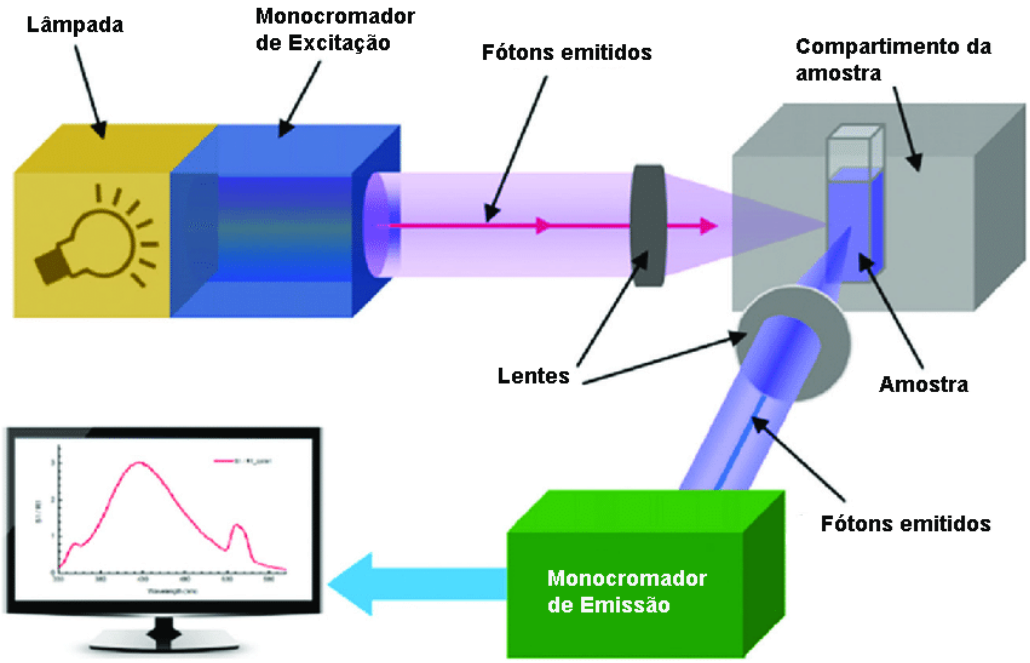



*Figura 3.7 – Esquema do espectrofluorímetro para as medidas ópticas*

Todo estado excitado, uma vez populado, tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos (emissão de fótons) e não radiativos (como por exemplo, transferência de energia). Esses decaimentos por ser um parâmetro probabilístico pode perdurar consideravelmente, dessa forma, para materiais que possuem tal característica, é interessante medir o quanto luminescência persiste no decorrer do tempo.

Para caracterização do tempo de vida da emissão luminescente foi utilizado o mesmo equipamento utilizado para obtenção dos espectros de emissão/excitação (FP-8600 da Jasco). Inicialmente, os materiais estudados foram excitados por 3 minutos no comprimento de onda de 345 nm, após este tempo, a excitação foi cessada e foi monitorada apenas a emissão de luz proveniente do material no comprimento de onda de 495nm.

# Capítulo 4

## Resultados e discussões

## 4.1 *Influência da concentração de Dy em cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ sinterizadas a laser*

### *4.1.1 Síntese dos pós*

O processo síntese foi descrito na seção 3.1, detalhando os passos realizados para a produção dos pós de $Ba_{(1-a-b-c)}Al_2O_4:Eu_a,Dy_b,TR_c$ pelo método dos precursores poliméricos. Os pós foram preparados na proporção estequiométrica para a obtenção de dezenove composições diferentes, variando o elemento químico e o número e a concentração dos codopantes, conforme listados na Tabela 3.2 da seção 3.1.

Após uma pré-calcinação a 500°C/5h, os pós ficaram com coloração acinzentada, indicando que nem toda a matéria orgânica proveniente dos precursores foi eliminada. Depois de passar por um processo de homogeneização em um almofariz de ágata, o pó na composição $BaAl_2O_4$ foi utilizado para realização do estudo de DTA/TG (Figura 4.1). Como pode ser visto, a curva de DTA apresenta uma banda exotérmica entre 100 °C e 570 °C, acompanhada por uma pequena (~0,2%) perda de massa (curva de TG), relacionada a eliminação dos componentes orgânicos remanescentes da pré-calcinação. Entre 570 °C e 850 °C é possível observar dois picos endotérmicos em 780 °C e 825 °C acompanhados por uma perda de massa de 3,5%, os quais são atribuídos a decomposição de carbonatos, oxalato de Ba ($C_2BaO_4$) e fases intermediárias para a formação do $BaAl_2O_4$. No último intervalo, entre 850 °C e 1000 °C, é possível observar um pico endotérmico em 925°C (detalhe na Figura 4.1), que de acordo com os resultados de DRX, mostrado a frente, está relacionado à formação da fase cristalina do aluminato de bário. Este resultado sugere que o pó pré-calcinado seja calcinado a uma temperatura superior a 900°C para a obtenção da fase cristalina desejada.

Visando um melhor entendimento do processo de decomposição térmica e a obtenção da fase cristalina de $BaAl_2O_4$, foram realizadas medidas de DRX no pó calcinado em diferentes temperaturas (Figura 4.2). É possível notar que a 800°C o pó já apresenta diversos picos cristalinos, alguns relacionados ao $BaAl_2O_4$, porém a maior parte relacionado a fases intermediárias, corroborando com os resultados de DTA/TG que indicam uma incompleta decomposição a esta temperatura. Após tratamento térmico 900°C/2h e 1100 °C/2h foi obtida a fase majoritária do $BaAl_2O_4$, porém com a presença de uma pequena quantidade de uma fase indesejada, $C_2BaO_4$. Finalmente, após calcinado a 1250°C houve o desaparecimento da fase $C_2BaO_4$, indicando que a temperatura de formação da fase única hexagonal do aluminato de bário pelo método de síntese empregado ocorre entre 1100°C e 1250°C. Durante a síntese do aluminato de bário é comum o aparecimento de uma fase rica em alumínio ($BaAl_{12}O_{19}$) em

temperaturas de calcinação acima de 1150°C, mesmo partindo de reagentes na estequiometria correta (Guo *et al.*, 2019; Matsui *et al.*, 2013). Porém, como visto na Figura 4.2, não houve indícios desta fase até 1250°C. Assim, a partir dos resultados de DRX pode-se confirmar que o método de síntese empregado se mostrou eficaz para a produção do $BaAl_2O_4$.

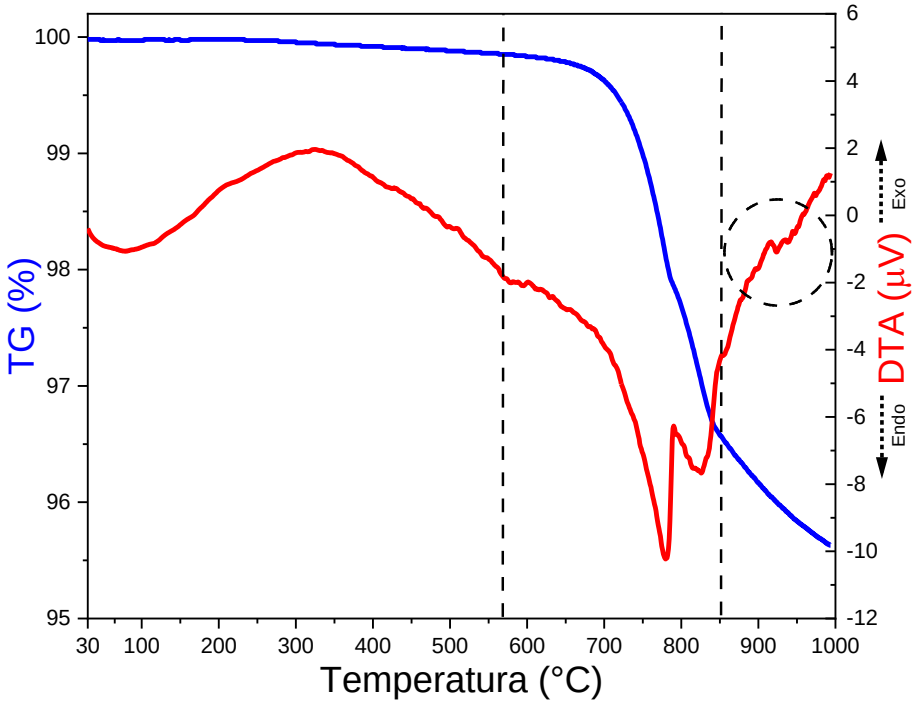



*Figura 4.1 – Análise térmica (DTA/TG) do pó de BA pré-calcinado a 500°C/5h*

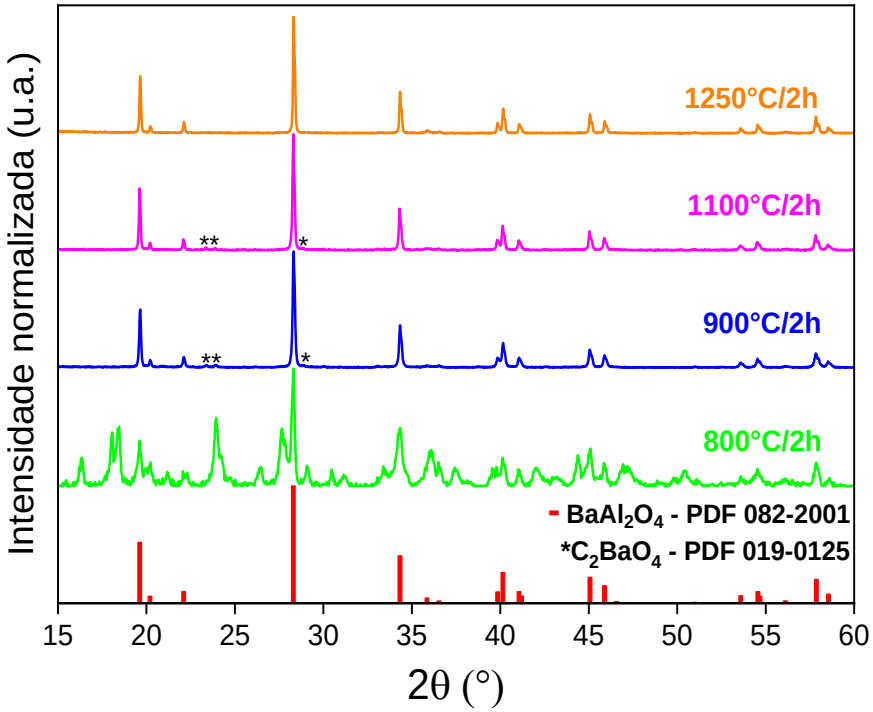



*Figura 4.2 – Difratogramas de raios X do pó de BA calcinado em diferentes temperaturas.*

### *4.1.2 Sinterização a laser ($BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$)*

Nesta seção é dada ênfase à influência da concentração de Dy em cerâmicas de aluminato de bário dopadas com 0,5 mol% de Eu. As concentrações de Dy adotadas foram (0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0) mol%, nomeadas como BAE_DyX (X=0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4). Para a sinterização a laser, os pós do aluminato de bário foram calcinados a 700°C/2h para a eliminação da matéria orgânica, em seguida foram compactados em corpos cilíndricos, como descrito na seção 3.4, e finalmente sinterizadas utilizando um laser de $CO_2$ como fonte de aquecimento.

Para definir as condições de sinterização, inúmeros testes mudando parâmetros de sinterização como: potência do laser, taxas de aquecimento e resfriamento, tempo de patamar, distância entre lente e amostra, etc, foram realizados. Características observáveis a olho nu foram utilizadas como método inicial de seleção das amostras, por exemplo: rigidez mecânica das amostras sinterizadas, intensidade da luminescência imediatamente após cessada sua exposição à luz UV; a presença ou não de trincas na superfície, fusão superficial, etc.

Depois dos inúmeros testes realizados, foi determinada a melhor condição para a sinterização das amostras estudadas como sendo: taxa de elevação da potência de 0,02 $W/mm^2$ $s^{-1}$ até a densidade de potência de 0,3 $W/mm^2$, com patamar de 10 s (etapa necessária para a eliminação do PVA e para evitar a formação de trincas); em seguida a densidade de potência foi elevada seguindo uma taxa de 0,03 $W/mm^2$ $s^{-1}$, até 1,6 $W/mm^2$ e com tempo de patamar de 60s (etapa de sinterização); finalmente, a potência foi reduzida a 0 W seguindo uma taxa de 0,05 $W/mm^2s^{-1}$. Este processo foi realizado em ambos os lados das amostras (um de cada vez), totalizando cerca de 6 minutos. Todas as amostras sinterizadas a laser foram produzidas nas mesmas condições.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser. Apesar da temperatura atingida durante a sinterização a laser não ter sido monitorada, estima-se temperaturas em torno de 1600 °C, próximas da fusão do BA (1815 °C) (Bakunov *et al.*, 1992), e mesmo assim não houve formação da fase $BaAl_{12}O_{19}$ comum em altas temperaturas, e prejudicial para a LP (Guo *et al.*, 2019; Matsui *et al.*, 2013). Até 1 mol% de Dy, as amostras apresentam fase única indexada com $BaAl_2O_4$ (PDF 082-2001), e as duas amostras com maiores concentrações de Dy (BAE_Dy2 e BAE_Dy4) também exibem uma pequena quantidade da fase espúria $Dy_3Al_5O_{12}$ (PDF 042-0169), sendo mais pronunciada na amostra de maior concentração, sugerindo que o limite de solubilidade foi alcançado. Sampaio *et al.* observaram a formação da fase secundária $(Eu,Dy)AlO_3$ em cerâmicas $SrAl_2O_4$

sinterizadas a laser, com concentrações de 2 mol% de Eu e 1 mol% de Dy (Sampaio *et al.*, 2016).

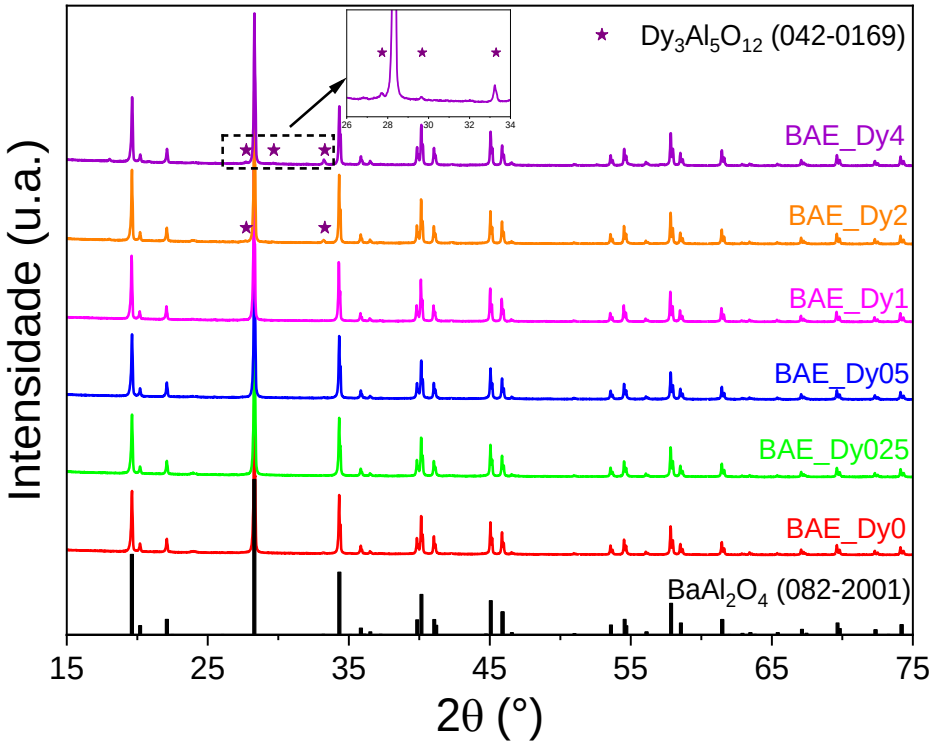



*Figura 4.3 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_Dy com diferentes concentrações de Dy e sinterizadas a laser.*

Para observar a influência da concentração de Dy na microestrutura das cerâmicas sinterizadas a laser, foram realizados estudos de MEV na superfície e do interior (seção transversal) em modo de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). Nas Figura 4.4a-h são mostradas as imagens da região da superfície e fratura (seção transversal) das cerâmicas com concentrações entre 0 e 1 mol% de Dy. Foi observado uma boa homogeneidade microestrutural na superfície, com tamanho de grãos em torno de 10 µm. As amostras também apresentam boa densificação, sem a presença de poros superficiais, com exceção da BAE_Dy025. Como dito anteriormente, todas as amostras foram sinterizadas nas mesmas condições, dessa forma, torna-se necessário realizar nos testes com a amostra BAE_Dy025 para identificar possíveis problemas durante a produção. Analisando agora as imagens do interior das amostras (fratura), também é possível observar uma homogeneidade, porém todas elas apresentam poros internos. Como a sinterização a laser é um método extremamente rápido, os poros podem estar relacionados com a alta velocidade do processamento, gerando a rápida contração das amostras e, dessa forma, não permitindo a liberação gases internos durante o aquecimento.

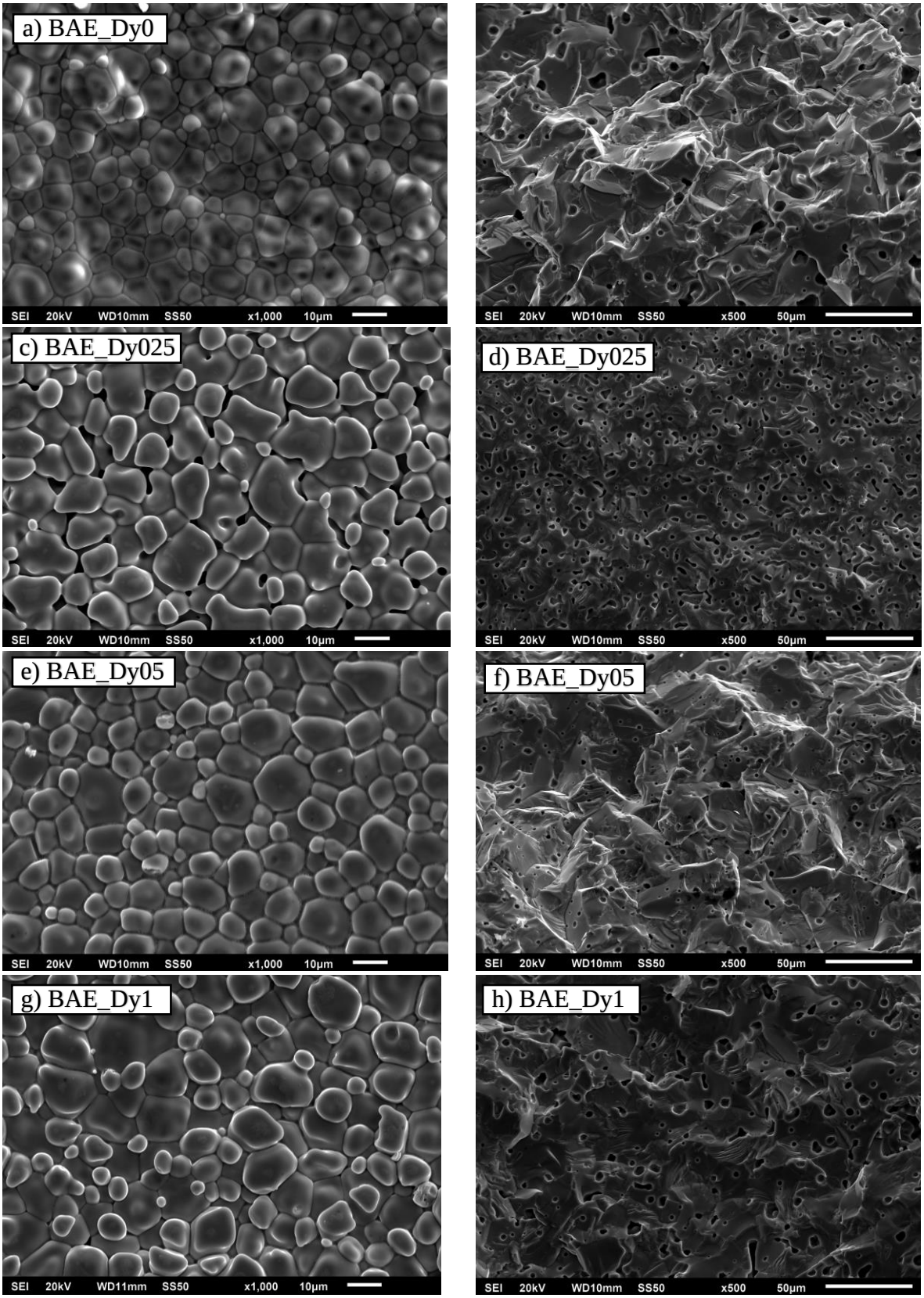



*Figura 4.4 – Imagens de MEV da superfície (esquerda) e da fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas a laser. a) e b) BAE_Dy0; c) e d) BAE_Dy025; e) e f) BAE_Dy05; g) e h) BAE_Dy1.*

Nas Figura 4.5a-d são apresentadas as imagens de MEV do BAE_Dy2. Esta amostra apresentou um comportamento distinto das demais, com um tamanho médio de grão de cerca de 18 µm, 3 vezes maior que a amostra BAE_Dy0, e segregação no contorno de grão (Figura 4.5a). Para averiguar essa fase espúria, foram realizadas medidas de MEV em modo BSE da região de fratura (Figura 4.5b) e de superfície (Figura 4.5c), além de uma varredura através do grão-contorno-grão (Figura 4.5d). Claramente, na região de contorno de grão a quantidade relativa de Ba diminui enquanto as concentrações de Dy e Eu aumentam, indicando uma segregação dos dopantes nessa região.

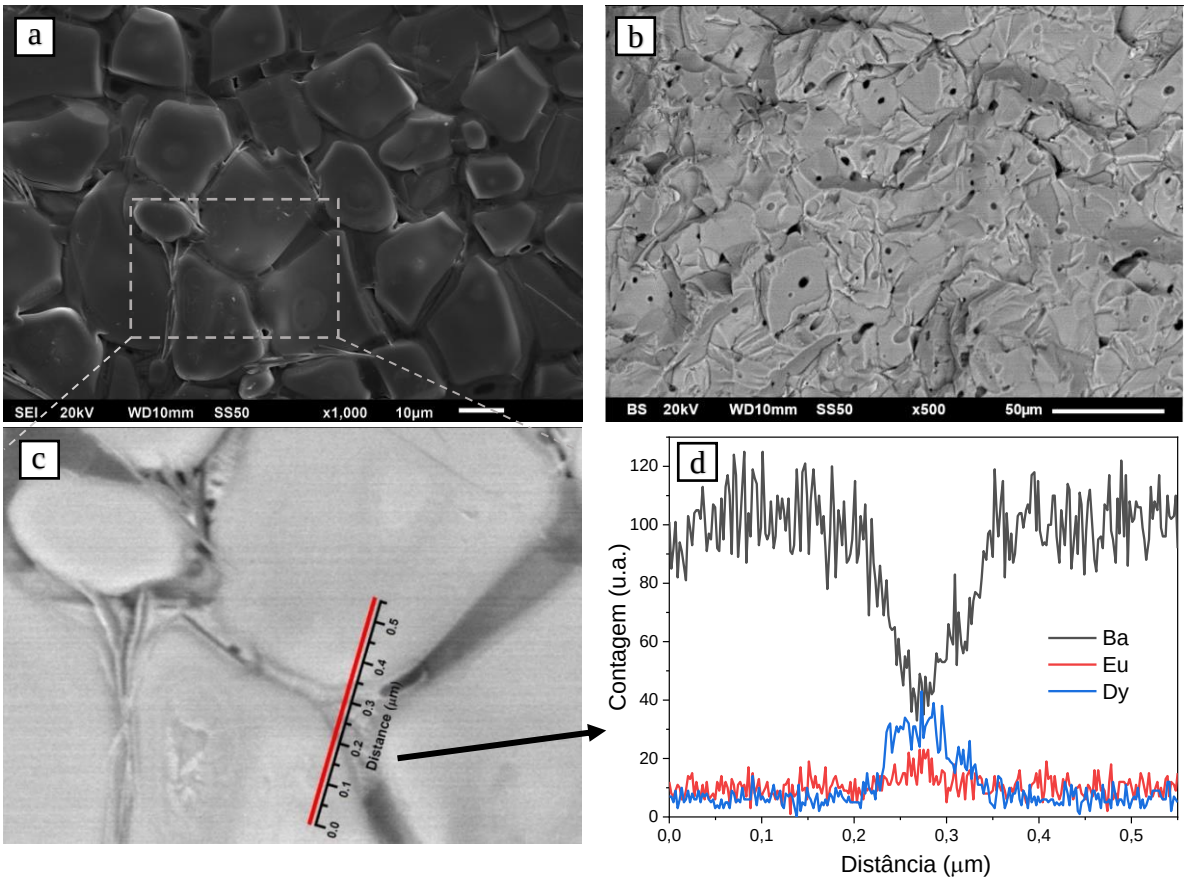



*Figura 4.5 – Imagens de MEV da cerâmica BAE_Dy2. (a) superfície (modo SE); (b) fratura (modo BSE); (c) ampliação na região de análise do EDS apresentado na figura (d).*

As segregações Eu e Dy têm sido frequentemente observadas em cerâmicas de $CaAl_2O_4$:Eu, Dy e $SrAl_2O_4$:Eu, Dy (Sampaio *et al.*, 2016; Smet *et al.*, 2012; Souza, N. *et al.*, 2017). Nas cerâmicas de $SrAl_2O_4$:Eu, Dy sinterizadas a laser esta fase foi identificada como $(Eu,Dy)AlO_3$ (Sampaio *et al.*, 2016), no entanto, não há menção sobre sua presença no interior, apenas na superfície das amostras, como observado neste trabalho. Em 10,6 µm (o comprimento

de onda do laser de $CO_2$), a profundidade de penetração da radiação durante a sinterização é de apenas alguns micrômetros dentro da cerâmica (Palneedi *et al.*, 2018), e como a temperatura durante a sinterização é próxima do ponto de fusão do material, é possível que esta segregação ocorreu devido à formação da fase líquida na superfície da cerâmica.

### *4.1.3 Caracterização óptica do $BaAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$*

Para estudar as propriedades de luminescência persistente em diferentes concentrações de Dy nas cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser, foram medidos os espectros de emissão e excitação fotoluminescente (Figura 4.6). Afim de se obter um melhor comparativo entre as diferentes amostras, todas foram polidas, as medidas foram feitas nas mesmas condições, e os espectros representam uma média de oito medidas para cada amostra. Em detalhe da Figura 4.6 é mostrada o valor da área abaixo da curva de emissão.

Analisando os espectros de emissão, observe que as amostras exibem comportamentos semelhantes, com uma banda larga centrada em 495 nm devido às transições $4f^6 5d^1 – 4f^7$ do $Eu^{2+}$ (Gedekar *et al.*, 2017; Katsumata *et al.*, 1999; Rodrigues *et al.*, 2014). É importante ressaltar que as cerâmicas foram sinterizadas em atmosfera aberta (ambiente), e mesmo assim ocorre a estabilização do $Eu^{2+}$. É observada também que existe uma dependência da intensidade de PL com a concentração de Dy, que é melhor visto no detalhe na Figura 4.6. Houve um aumento inicial dessa intensidade com adição de 0,25 mol% de Dy, seguido por uma diminuição para concentrações mais altas. De acordo com a literatura, as melhores concentrações de Eu e Dy para se obter maior intensidade de PL no $BaAl_2O_4$:Eu,Dy variam de 1 a 3 mol% de Eu e 0,8 a 3 mol% de Dy (Dejene, 2013; Ianoş *et al.*, 2015; Roh *et al.*, 2012). Essa ampla faixa de valores sugere uma dependência da intensidade de PL com outras variáveis, como por exemplo o método de sinterização das cerâmicas, não apenas com a concentração dos dopantes em si. Portanto, não é inesperado obter um valor distinto usando um método de sinterização não convencional como a sinterização a laser.

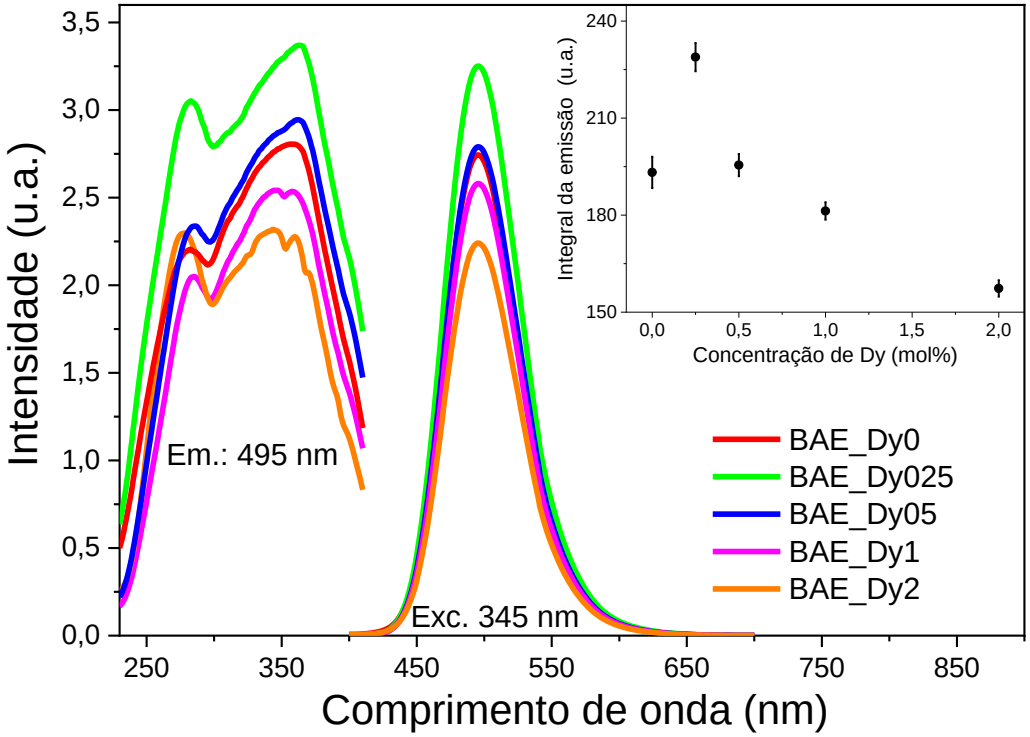



*Figura 4.6 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser, evidenciando a transição $4f^6 5d^1 – 4f^7$ do $Eu^{2+}$ a 495 nm. Em detalhe é apresentada a área sob a curva de emissão em função da concentração de Dy.*

Analisando agora os espectros de excitação PL (Figura 4.6), observa-se uma banda larga característica de 230 nm a 400 nm, composta por três picos, 280 nm, 345 nm e 398 nm. Os picos em 345 nm e 398 nm são devidos à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ do $Eu^{2+}$ (Malkamäki *et al.*, 2020), enquanto que o pico de 280 nm é atribuído a transição de transferência de carga dos orbitais 2p do $O^{2-}$ da banda de valência para os orbitais 4f do $Eu^{3+}$ (Annapurna *et al.*, 2005). Observe que as intensidades PL dos picos apresentam um decréscimo com o aumento da concentração de Dy, este efeito pode estar relacionado com a presença da fase secundária ($Dy_3Al_5O_{12}$) que é evidenciada nas amostras com maior quantidade de disprósio (BAE_Dy2), conforme observado nos resultados de DRX (Figura 4.3), bem como com o aumento do tempo de decaimento como veremos a frente.

Frequentemente, materiais com LP baseados no Eu, além da emissão do $Eu^{2+}$, exibem a emissão do $Eu^{3+}$, uma vez que nem todos os íons de európio são reduzidos (Rezende *et al.*, 2015; Rodrigues *et al.*, 2010; Sampaio *et al.*, 2016). Assim, para verificar a emissão de $Eu^{3+}$ os espectros de emissão foram monitorados sob excitação a 280 nm (Figura 4.7). É possível ver claramente a banda de emissão do $Eu^{2+}$ em 495nm, discutida anteriormente, e um pequeno pico

em 613 nm (detalhe na Figura 4.7), que é atribuído à transição de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$.

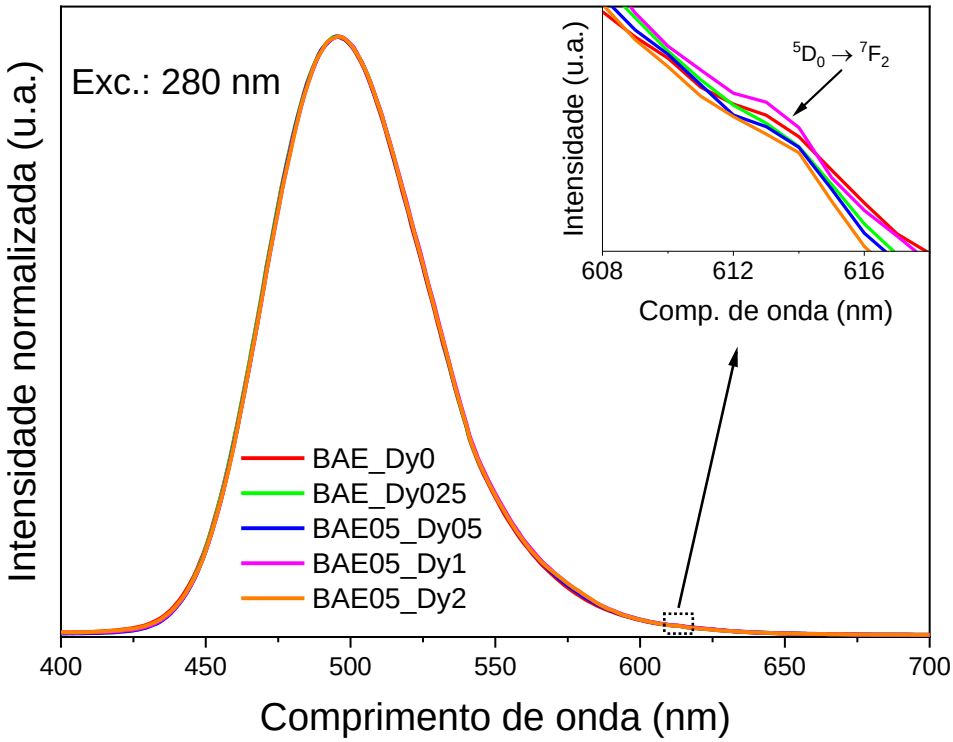



*Figura 4.7 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_Dy sob excitação a 280nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$. Em detalhe está destacado o pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$.*

Para verificar a LP nas cerâmicas de BAE_Dy, foram realizadas medidas de decaimento luminescente monitoradas a 495 nm após excitação a 345 nm por 3 min (Figura 4.8). A olho nu observou-se um aumento no tempo de luminescência persistente com o aumento da concentração de Dy. Porém, para obter um resultado quantitativo, as curvas de decaimento foram analisadas fazendo o ajuste de uma exponencial dupla de acordo com a Eq. 4.1 (Jin *et al.*, 2014; Ju *et al.*, 2013).

$$I(t) = I_0 + A \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (4.1)$$

Em que $I(t)$ e $I_0$ são a intensidade de LP no tempo t e 0, respectivamente; $A$ e $B$ são constantes; e $\tau_1$ e $\tau_2$ são os tempos de decaimento para os componentes exponenciais, que determinam quão rápido ou lento são os processos de decaimento.

A dependência dos tempos de decaimento com a concentração de Dy é mostrada no detalhe da Figura 4.8 e na Tabela 4.1. O primeiro processo de decaimento ($\tau_1$) aumenta de 4,4 s na amostra BAE_Dy0 para 19,6 s na amostra BAE_Dy05, se tornando aproximadamente constante para maiores concentrações de Dy. Já o termo referente ao decaimento de longa duração ($\tau_2$) aumenta até 1 mol% de Dy (BAE_Dy1) e permanece praticamente constante para maiores concentrações.

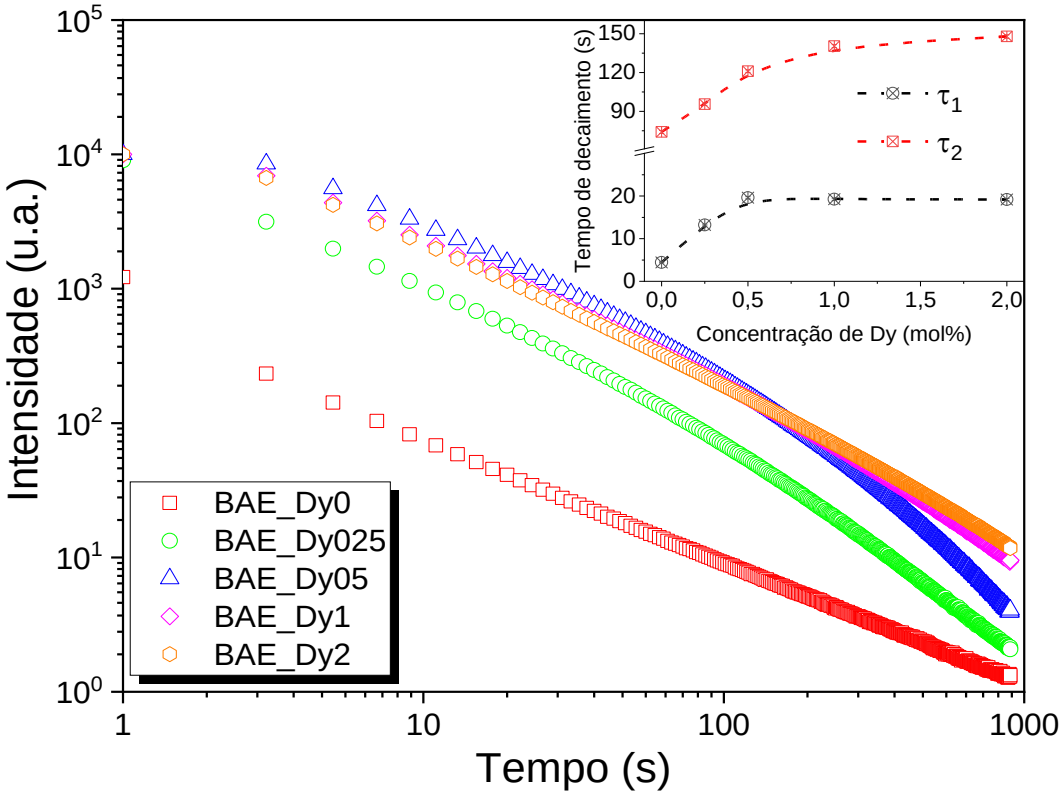


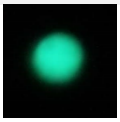
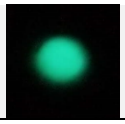

*Figura 4.8 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser. No detalhe são apresentados os tempos de decaimento $\tau_1$ e $\tau_2$ obtidos de acordo com a Eq. 4.1.*

É importante notar que o tempo de decaimento das amostras BAE_Dy1 é apenas ligeiramente menor do que a amostra BAE_Dy2, que tem o dobro da quantidade de Dy. O aumento do tempo de decaimento é atribuído ao aumento do número de armadilhas de elétrons causadas pela codopagem com Dy, aumentando assim a probabilidade de captura antes da recombinação. Este resultado sugere que um limiar foi atingido e, portanto, uma quantidade adicional de Dy (acima de 1 mol%) para essas amostras não seria recomendado. Além disso, um aparente limite de solubilidade do Dy foi alcançado para 1 mol%, e concentrações maiores

favoreceriam a formação da fase secundária $Dy_3Al_5O_{12}$ (Figura 4.3) a qual não contribui para a LP. Também é importante notar que a amostra que apresenta maior intensidade de PL (BAE_Dy025) (Figura 4.6) é diferente daquela que apresenta a maior intensidade LP (BAE_Dy1 e BAE_Dy2), sugerindo uma competição entre o tempo de decaimento e intensidade luminescente.

Na Tabela 4.1 são apresentadas fotos das amostras a 5 s e 5 min. após cessada a excitação por luz UV. Observou-se que após 5 s a emissão de luz de todas as amostras ainda é visível, mesmo a amostra dopada somente com Eu. Após 5 min, todas as amostras, exceto BAE_Dy0, continuam emitindo com intensidade de LP visível a olho nu. Note também a correlação entre a intensidade de LP e tempo de decaimento $\tau_2$, ou seja, quanto maior $\tau_2$ mais intensa é a emissão após 5 min. Também é notado que as amostras BAE_Dy05, BAE_Dy1 e BAE_Dy2 apresentam, praticamente, a mesma intensidade após 5 min, conforme observado na curva de decaimento (Figura 4.8 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas de BAE_Dy sinterizadas a laser.Figura 4.8).

*Tabela 4.1 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_Dy e fotos obtidas em 5 s e 5 min após cessada a excitação por luz UV.*

| *Amostra* | $\tau_1(s)$ | $\tau_2(s)$ | *5 s* | *5 min* |
|---|---|---|---|---|
| *BAE_Dy0* | 4,4 ± 0,1 | 74,0 ± 1,2 | | |
| *BAE_Dy025* | 13,2 ± 0,2 | 95,5 ± 0,9 | | |
| *BAE_Dy05* | 19,6 ± 0,2 | 121,1 ± 0,9 | | |
| *BAE_Dy1* | 19,2 ± 0,3 | 140,5 ± 1,2 | |  |
| *BAE_Dy2* | 19,2 ± 0,3 | 147,9 ± 1,3 | |  |

Na Figura 4.9 é apresentado o diagrama de coordenadas cromáticas da emissão luminescente das amostras produzidas. Não foram observadas mudanças significativas entre as cores com a variação da concentração de Dy, todas as amostras possuem um tom ciano, com coordenadas cromáticas (x; y) em torno de (0,14; 0,41) (Tabela 4.2). Este resultado indica que,

nos limites de concentração estudados, o Dy somente influência nas intensidades de PL, LP e no tempo de decaimento, sendo a cor característico do $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$.

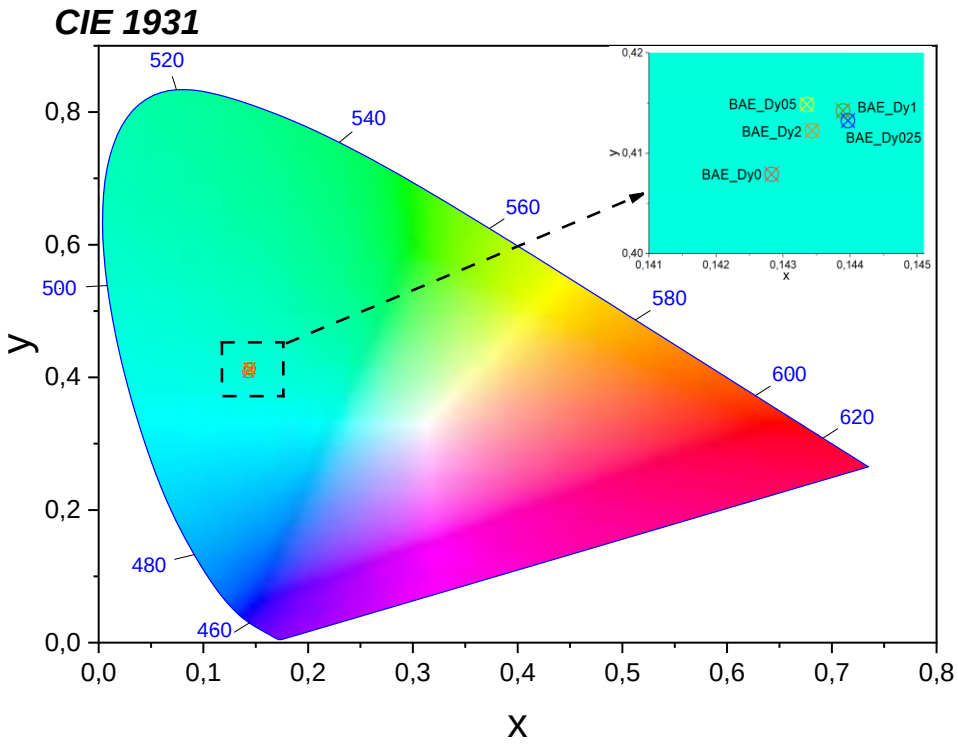



*Figura 4.9 – Diagrama de coordenadas cromáticas do BAE_Dy excitados a 345 nm.*

*Tabela 4.2 – Coordenadas colorimétricas das cerâmicas de BAE_Dy*

| *Concentração de Dy* | *Coordenadas (x)* | *Coordenadas (y)* |
|---|---|---|
| *0 mol%* | 0.14283 | 0.40792 |
| *0.25 mol%* | 0.14396 | 0.41326 |
| *0.5 mol%* | 0.14335 | 0.41487 |
| *1 mol%* | 0.14389 | 0.41425 |
| *2 mol%* | 0.14343 | 0.41227 |

### *4.1.4 Conclusões da seção*

Com informações obtidas a partir dos resultados de DTA/TG foi possível observar que a cristalização do $BaAl_2O_4$ produzido pelo método Pechini ocorreu em torno de 900°C, fato esse confirmado pelos resultados de DRX. Porém, entre 900°C e 1100°C houve o aparecimento de uma fase secundária relacionada ao $C_2BaO_4$, fase esta que desaparece em temperaturas mais elevadas. Cerâmicas de $BaAl_2O_4$ dopadas com 0,5 mol% de Eu e diferentes concentrações de Dy foram produzidas com sucesso usando a técnica de sinterização a laser. As cerâmicas apresentaram LP mesmo sendo produzidas em atmosfera aberta (ambiente). As cerâmicas exibiram apenas a fase cristalina $BaAl_2O_4$, exceto as com maior com concentração de Dy (2 e

4 mol %), que também apresentaram a fase secundária $Dy_3Al_5O_{12}$, indicando que o limite de solubilidade do Dy no $BaAl_2O_4$ foi atingido para 2 mol% de Dy. As cerâmicas apresentaram microestrutura homogênea e pouca dependência do tamanho médio de grãos com o aumento da concentração de Dy. Exceto para a amostra com 2 mol% de Dy que apresentou segregação de Dy no contorno de grão e maior tamanho de grão que as demais amostras. A amostra com 4 mol% de Dy não foi analisada, mas acredita-se que comportamento semelhante seria observado, pois ele também apresenta formação da fase secundária $Dy_3Al_5O_{12}$.

As cerâmicas apresentaram LP característica do $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$, demonstrando que a redução de $Eu^{3+}$ para $Eu^{2+}$ ocorreu durante a sinterização a laser mesmo em atmosfera aberta. A máxima intensidade de PL foi alcançada com 0,25 mol% de Dy e decresceu para maiores concentrações. No entanto, o tempo de decaimento aumentou até 1 mol% de Dy e permaneceu praticamente constante para quantidades mais altas. Nenhuma dependência relevante foi encontrada nas coordenadas cromáticas da emissão luminescente com a variação da concentração de Dy. Finalmente, é possível concluir que existe uma relação de custo/benefício entre as intensidades de PL e LP com a concentração de Dy que deve ser avaliada dependendo da aplicação.

## 4.2 *Influência dos codopantes (Dy, Er, Nd, Pr, Tm) na LP de cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ sinterizadas a laser*

### *4.2.1 Introdução da seção*

É bastante conhecido na literatura que os codopantes têm como papel principal melhorar as propriedades de LP nos aluminatos alcalinos terrosos dopados com Eu (Rodrigues *et al.*, 2014). Na seção anterior (4.1) foi possível observar que a máxima intensidade de PL foi obtida com 0,25 mol% de Dy, enquanto que o tempo de decaimento apresentou melhor resultado com 1 mol% de Dy. Em princípio, mudar concentração de codopante significa aumentar a densidade de armadilhas no *band gap* enquanto que a mudança do íon codopante poderá criar armadilhas com diferentes profundidades (Wu *et al.*, 2017), e dessa forma alterar características da LP. Para uma maior eficiência do processo, as armadilhas precisam ser criadas em profundidade adequada e os portadores de cargas armadilhados devem ser liberados gradativamente em função da energia térmica cedida ao sistema. Essa energia deve ser então compatível com a aplicação, que no caso da LP se dá em temperatura ambiente.

Uma técnica que pode dar informações importantes sobre os mecanismos de armadilhamento/desarmadilhamento e LP é a termoluminescência (TL). A TL pode ser definida como a emissão termicamente estimulada de luz seguida de uma prévia absorção de energia (Mckeever, 1988). O estudo da TL abaixo da temperatura ambiente em materiais que apresentam LP poderia nos dar informações importantes sobre a distribuição de portadores de cargas armadilhados e assim otimizar a escolha do codopante para melhoria da LP. No entanto, a literatura sobre TL em baixas temperaturas no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $TR^{3+}$ é bastante escassa. Rodrigues *et al.* realizaram medidas de TL no $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ no intervalo de 25°C a 500°C, apesar de não iniciarem essas medidas abaixo da temperatura ambiente, é possível verificar emissões em temperaturas levemente acima da temperatura ambiente (Rodrigues *et al.*, 2014), porém parte dos picos de emissão TL não foram completamente identificados porque iniciam abaixo da temperatura ambiente.

No caso do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, Chernov *et al.* observaram picos TL iniciando abaixo de 1 °C e finalizando até 40°C, além de outros picos acima de 40°C (Chernov *et al.*, 2019). Rodrigues *et al.* realizaram estudos de TL no $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ (TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Tm e Yb) e observaram que os únicos codopantes que aumentaram a intensidade da banda de emissão de TL em relação ao material dopado apenas com $Eu^{2+}$ (em temperaturas acima de 25°C) foram os com os codopantes: $Pr^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Dy^{3+}$, $Er^{3+}$ e $Tm^{3+}$, o que indica uma alta concentração de armadilhas nessa faixa de temperatura, sendo o $Nd^{3+}$ e o $Dy^{3+}$ os que

exibiram picos TL em temperaturas mais baixas, com o primeiro pico centrado em torno de 75 °C. Este resultado sugere que esses dois codopantes poderiam ser os mais eficientes na matriz estudada. Já as amostras codopadas com $Pr^{3+}$, $Er^{3+}$ e $Tm^{3+}$ apresentam picos centrados em torno de 120 °C, 130°C e 150°C, respectivamente, e poderiam ser prejudiciais à LP à temperatura ambiente (Rodrigues *et al.*, 2014).

Portanto, nesta seção serão apresentados os estudos de síntese, sinterização e caracterização óptica de cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ (BAE_TR) codopadas com 0,5 mol % de $Dy^{3+}$, $Er^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Pr^{3+}$ ou $Tm^{3+}$.

### *4.2.2 Sinterização a laser ($BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$)*

Na Figura 4.10 são apresentados os difratogramas de raios X das cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$ ($TR^{3+}$ = 0,5 mol % de $Dy^{3+}$, $Er^{3+}$, $Nd^{3+}$, $Pr^{3+}$ ou $Tm^{3+}$) sinterizadas a laser. Todas as amostras apresentaram a fase desejada $BaAl_2O_4$, indexada de acordo com a ficha cristalográfica PDF 082-2001, e as amostras dopadas com $Er^{3+}$, $Nd^{3+}$ e $Tm^{3+}$ também apresentaram uma pequena quantidade da fase espúria $BaCO_3$.

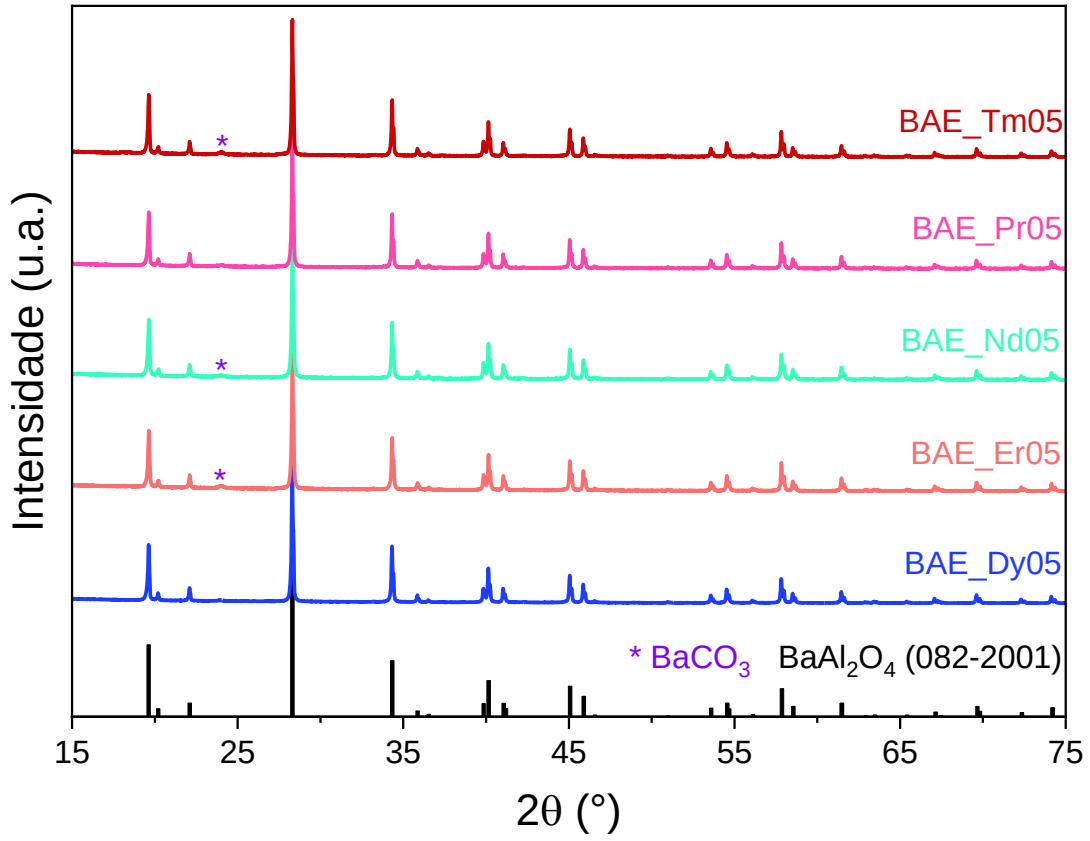
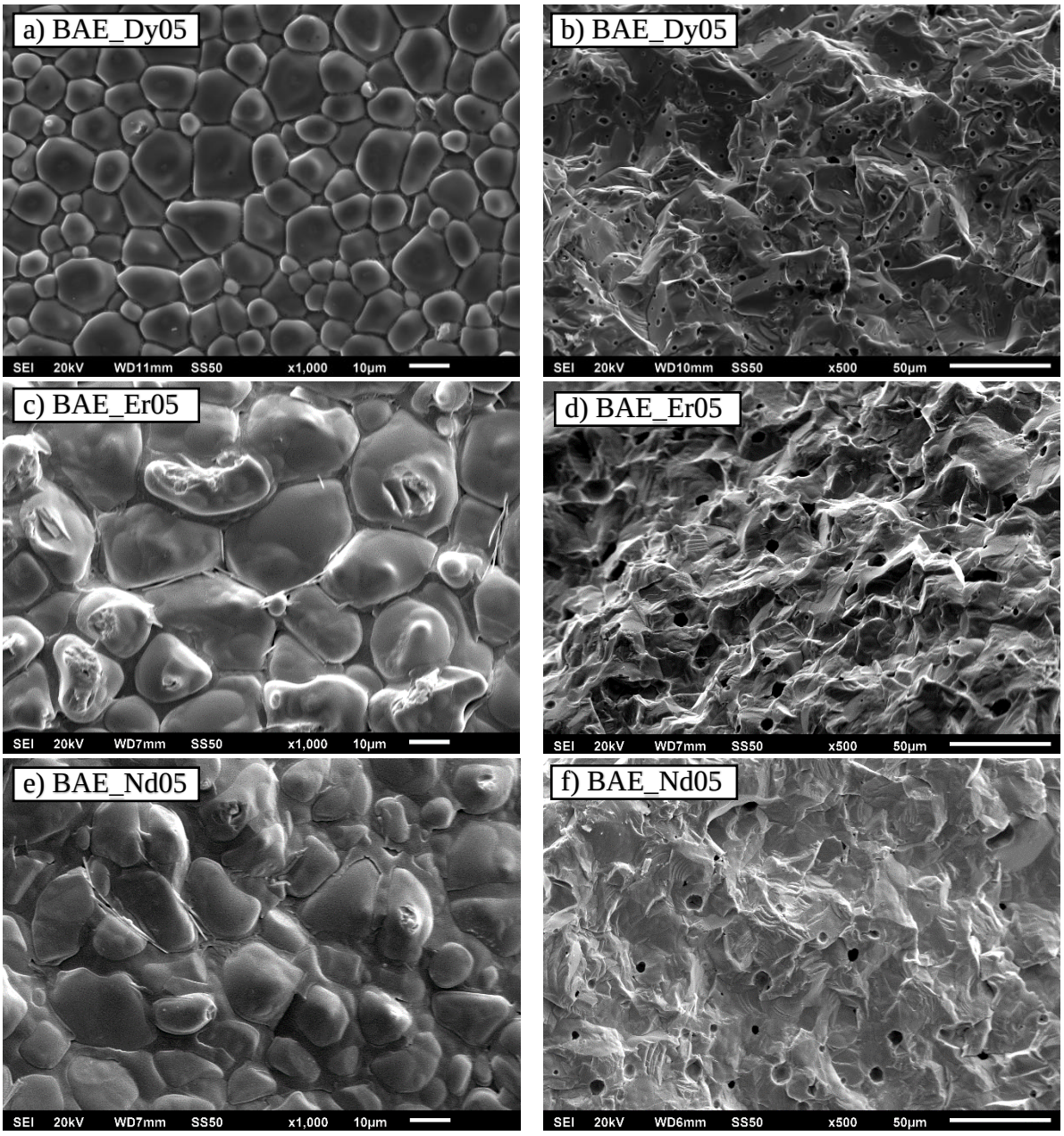



*Figura 4.10 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_TR (TR: Dy, Er, Nd, Pr, Tm) sinterizadas a laser.*

Na Figura 4.11são apresentadas as imagens de MEV das regiões de superfície e fratura das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. Observando as superfícies das amostras é possível verificar que todas possuem uma distribuição homogênea de tamanho de grãos, sem poros na superfície, e contornos de grãos espessos indicando a formação de fase líquida durante a sinterização. O tamanho médio de grãos ficou entre 5 e 18 µm, sendo a BAE_Tm05 a que apresentou o menor tamanho médio de grão, e a BAE_Er05 maior. A amostra BAE_Nd05 apresentou contorno de grão mais espesso em relação as outras amostras, indicando uma maior formação de fase líquida.




Continua

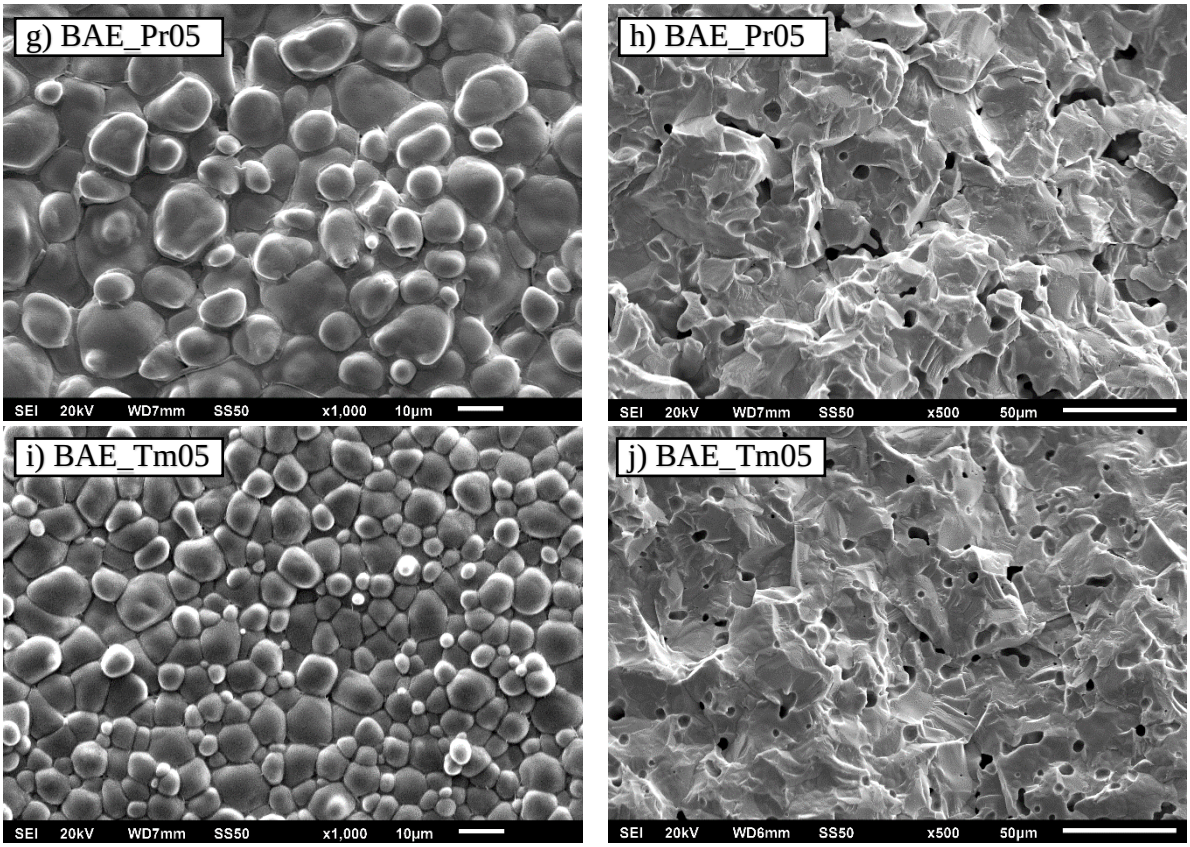



*Figura 4.11 – Imagens de MEV da superfície (esquerda) e fratura (direita) das cerâmicas sinterizadas a laser em modo SE. (a) e (b) BAE_Dy05; (c) e (d) BAE_Er05; (e) e (f) BAE_Nd05; (g) e (h) BAE_Pr05; (i) e (j) BAE_Tm05.*

Apesar da superfície não apresentar poros aparentes, nas regiões de fraturas todas as amostras apresentaram poros internos, sendo a amostra BAE_Nd05 a que apresentou menor porosidade, possivelmente devido a maior formação de fase líquida, que em muitos casos auxilia a densificação. A redução ou eliminação da porosidade interna, e consequentemente o aumento da densidade relativa em materiais cerâmicos, não é um processo fácil e tem sido objeto de pesquisa de diversos trabalhos. Um fato importante a ser destacado é que apesar das amostras exibirem porosidade, é observado que nas fraturas houve uma quebra intra-grão, indicando uma boa densificação dos corpos cerâmicos.

### *4.2.3 Caracterizações ópticas ($BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $TR^{3+}$)*

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de emissão e excitação PL das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. Da mesma forma que na seção 4.1.3, as amostras foram polidas, as medidas foram feitas nas mesmas condições, e os espectros representam uma média

de oito medidas para cada amostra. Nos espectros de emissão não foi observado nenhum deslocamento do pico, indicando preliminarmente que independentemente do codopante utilizado a emissão principal permance em 495 nm, característica da transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$. Note que as amostras que apresentaram maior intensidade de PL foram as codopadas com Tm e Dy (detalhe na Figura 4.12). Já a amostra codopada com Nd apresentou a menor intensidade de PL, sendo quase 2 vezes menor que a amostra mais intensa (BAE_Tm05). Além disso, é possível observar um ombro em cerca de 530 nm devido à transição $^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $Nd^{3+}$ (Balda *et al.*, 2006). Na amostra BAE_Er05 são observados dois ombros em torno de 487 nm e 525 nm relacionados com as transições $^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ (487 nm) e a $^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ (524 nm) do $Er^{3+}$ (Singh *et al.*, 2013). Já a amostra BAE_Pr05 exibe um leve desdobramento do pico em torno de 495 nm, que pode estar relacionado com a emissão caraterística $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ em 495 nm do $Pr^{3+}$ (Runowski *et al.*, 2019).

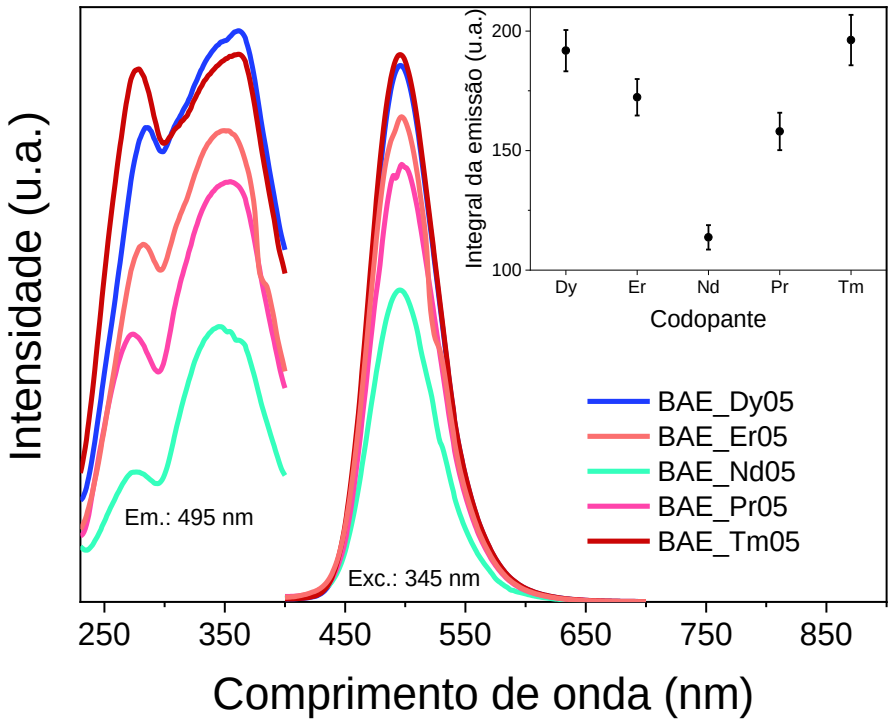



*Figura 4.12 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. Em detalhe é apresentada a área sob a curva de emissão em função do codopante.*

Observando os espectros de excitação da Figura 4.12, pode-se notar o mesmo comportamento visto nas amostras codopadas apenas com Dy (seção 4.1.3), exibindo uma banda larga entre 230 nm e 400 nm. Nas amostras BAE_Dy05 e BAE_Tm05 os três picos em 280 nm, 345 nm e 360 nm são mais destacados, sendo este último o mais intenso para estas

amostras. A amostra BAE_Tm05 exibe maior intensidade de PL relativa do pico em 280 nm, indicando que este material pode ser excitado mais facilmente na região do UV do que os demais. A amostra BAE_Nd05 apresenta três picos centrados em 345 nm, 354 nm e 362 nm, sendo o primeiro relacionado à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ do $Eu^{2+}$ e os dois últimos às transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{1/2}$ e $^4D_{3/2}$ do $Nd^{3+}$ (Meijer *et al.*, 2010).

Na Figura 4.13 são mostrados os espectros de emissão das cerâmicas de BAE_TR05 excitadas em 280 nm e destacando a emissão do $Eu^{3+}$. Todas as amostras apresentam uma banda em torno de 613 nm relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$, a chamada de transição hipersensível, já que sua intensidade de PL depende fortemente da simetria local do íon de $Eu^{3+}$, normalmente a mais intensa em cerâmicas dopadas com $Eu^{3+}$ (Binnemans, 2015). A cerâmica BAE_Nd05 apresentou essa emissão mais pronunciada, porém apesar excitarmos preferencialmente o $Eu^{3+}$, a emissão relacionada ao $Eu^{2+}$ é muito mais evidente, demonstrando que o íon de európio foi reduzido com sucesso durante o processamento a laser.

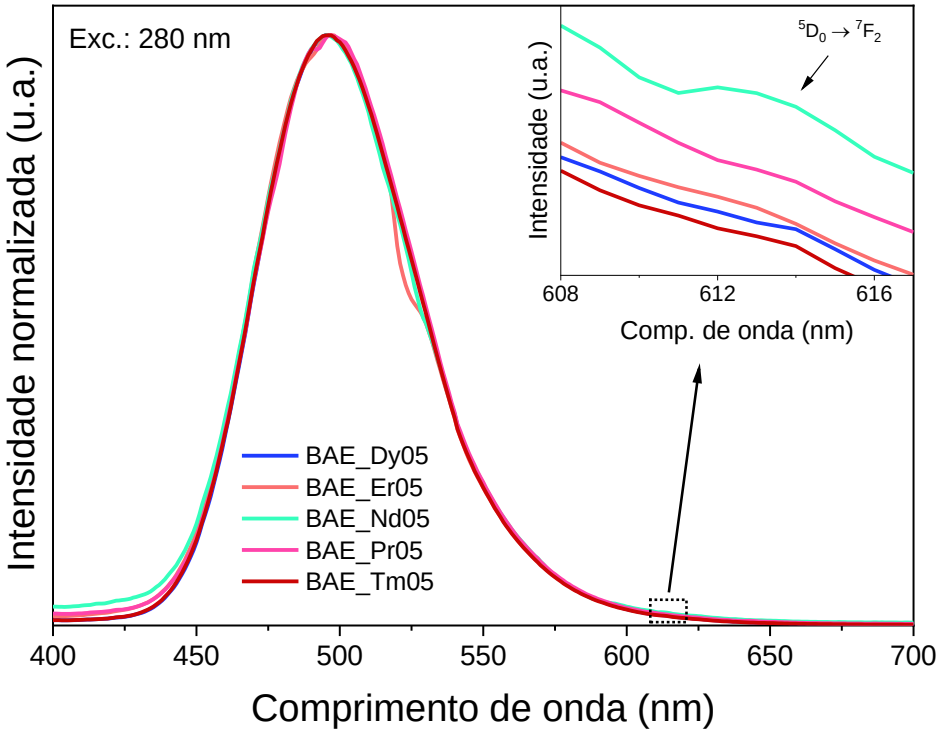



*Figura 4.13 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_TR sob excitação em 280 nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$. Em detalhe está destacado o pico referente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$.*

Na Figura 4.14 são apresentadas as curvas de decaimento luminescente das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. Todas as amostras foram excitadas em 345 nm durante 3

minutos e as medidas foram realizadas após cessada a excitação. Claramente as amostras BAE_Nd05 e BAE_Dy05 apresentaram as maiores intensidades de LP em função do tempo. Para determinar o tempo de decaimento da LP nas curvas da Figura 4.14, tornou-se necessário a adição de um terceiro termo exponencial, diferentemente da subseção 4.1.3 (Eq. 4.1) na qual foi usado somente dois termos para o ajuste. A adição desse terceiro termo possibilitou um melhor ajuste nas curvas de decaimento luminescente para as amostras BAE_TR. A equação 4.2 mostra com mais detalhes a exponencial tripla utilizada, com $\tau_3$ agora sendo o termo relacionado ao decaimento de longa duração que determina a persistência da luminescência.

$$I(t) = I_0 + A\exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B\exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + C\exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad (4.2)$$

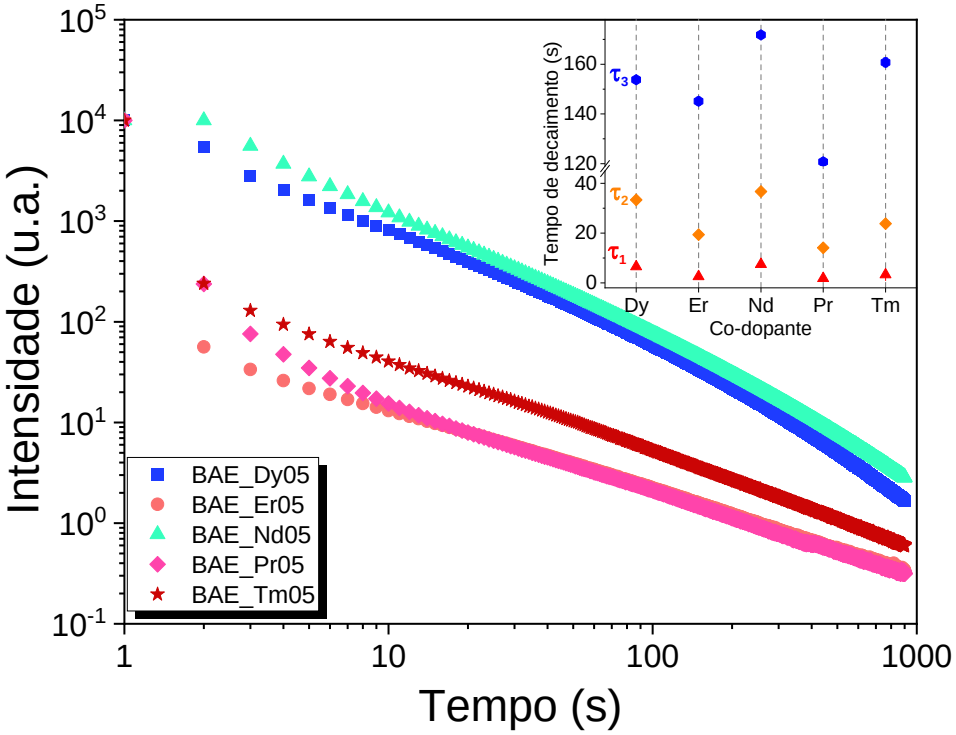



*Figura 4.14 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser. No detalhe são apresentados os tempos de decaimento $\tau_1$, $\tau_2$ e $\tau_3$ obtidos de acordo com a Eq. 4.2.*

Os tempos de decaimentos provenientes dos ajustes da Eq. 4.2 são mostrados no detalhe da Figura 4.14 e na Tabela 4.3. As amostras BAE_Nd05 e BAE_Dy05 apresentaram maiores valores de $\tau_1$e $\tau_2$ (tempos de decaimento de curta duração), enquanto que as amostras BAE_Nd05 e BAE_Tm05 apresentaram maiores valores de $\tau_3$ (tempo de decaimento de longa

duração). Apesar da amostra BAE_Tm05 exibir uma intensidade de PL similar à da amostra BAE_Dy05 (Figura 4.12), ela apresenta tempos de decaimentos iniciais ($\tau_1$ e $\tau_2$) bem como a intensidade de LP menores. Este resultado sugere que a amostra BAE_Dy05 apresenta uma maior concentração de armadilhas em temperaturas próximas da ambiente. Já o termo de longa duração ($\tau_3$) da amostra BAE_Tm05 é maior do que na amostra BAE_Dy05, sugerindo que o Tm aumenta a concentração destas armadilhas.

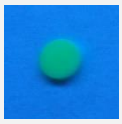
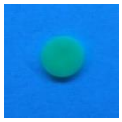
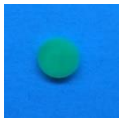
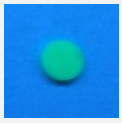
*Tabela 4.3 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_TR*

| ***Amostra*** | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ |
|---|---|---|---|
| ***BAE_Dy05*** | 6,5 ± 0,1 | 33,4 ± 0,3 | 154 ± 1 |
| ***BAE_Er05*** | 2,6 ± 0,1 | 19,4 ± 0,2 | 145 ± 2 |
| ***BAE_Nd05*** | 7,4 ± 0,1 | 36,7 ± 0,1 | 172 ± 2 |
| ***BAE_Pr05*** | 1,8 ± 0,1 | 14,1 ± 0,2 | 121 ± 2 |
| ***BAE_Tm05*** | 3,2 ± 0,1 | 23,8 ± 0,2 | 161 ± 2 |

Na Tabela 4.4 são apresentadas fotos das amostras sob luz UV (durante a irradiação), 5s após cessada a excitação e com a sala iluminada (lâmpada fluorescente), 5s após cessada a excitação e em sala escura, e 5 min após cessada a excitação em sala escura. Pode ser visto que todas as amostras ao serem iluminadas por luz UV possuem um tom esverdeado, característico da emissão nessa região do espectro, e a amostra BAE_Nd05 é a mais escura sob excitação UV, fato este que corrobora com a medida de PL (Figura 4.12) já que ela foi a que apresentou a menor intensidade de emissão durante a excitação.

Ao analisar as amostras em uma sala iluminada e 5s após cessada a excitação, note que é ainda possível ver a luz emitida pelas amostras BAE_Nd05 e BAE_Dy05, fato esse não observado nas demais amostras. Agora, ao observar a emissão de luz em uma sala escura 5 segundos após cessada a excitação, é possível ver a olho nu a emissão de todas as amostras, sendo as amostras com Nd e Dy as mais intensas. Após 5 minutos, a emissão das amostras BAE_Nd05 e BAE_Dy05 ainda é bastante intensa, a amostra BAE_Tm05 apresenta uma fraca emissão, e as amostras BAE_Pr05 e BAE_Er05 não exibem mais emissão captada pela câmera.

*Tabela 4.4 – Imagens obtidas das cerâmicas de BAE_TR sinterizadas a laser e sob excitação UV e 5 s e 5 min após cessada a excitação UV.*

| ***Amostra*** | Sob luz UV | Emissão após **5 s** em uma sala iluminada | Emissão após **5 s** em uma sala escura | Emissão após **5 min** uma sala escura |
|---|---|---|---|---|
| ***BAE_Dy05*** |  | | | |
| ***BAE_Er05*** |  | | | |
| ***BAE_Nd05*** | | | | |
| ***BAE_Pr05*** |  | | | |
| ***BAE_Tm05*** |  | | | |

Na Figura 4.15 é apresentado o diagrama de coordenadas cromáticas da emissão luminescente das amostras produzidas. Novamente não foram observadas mudanças significativas entre as cores com a variação do codopante, todas as amostras possuem um tom ciano, com coordenadas cromáticas (x; y) em torno de (0,14; 0,41) (Tabela 4.5). Este resultado indica que, nos limites de concentração estudados, os codopantes somente influenciam na intensidade luminosa e no tempo de decaimento, sendo a cor característica do $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$.

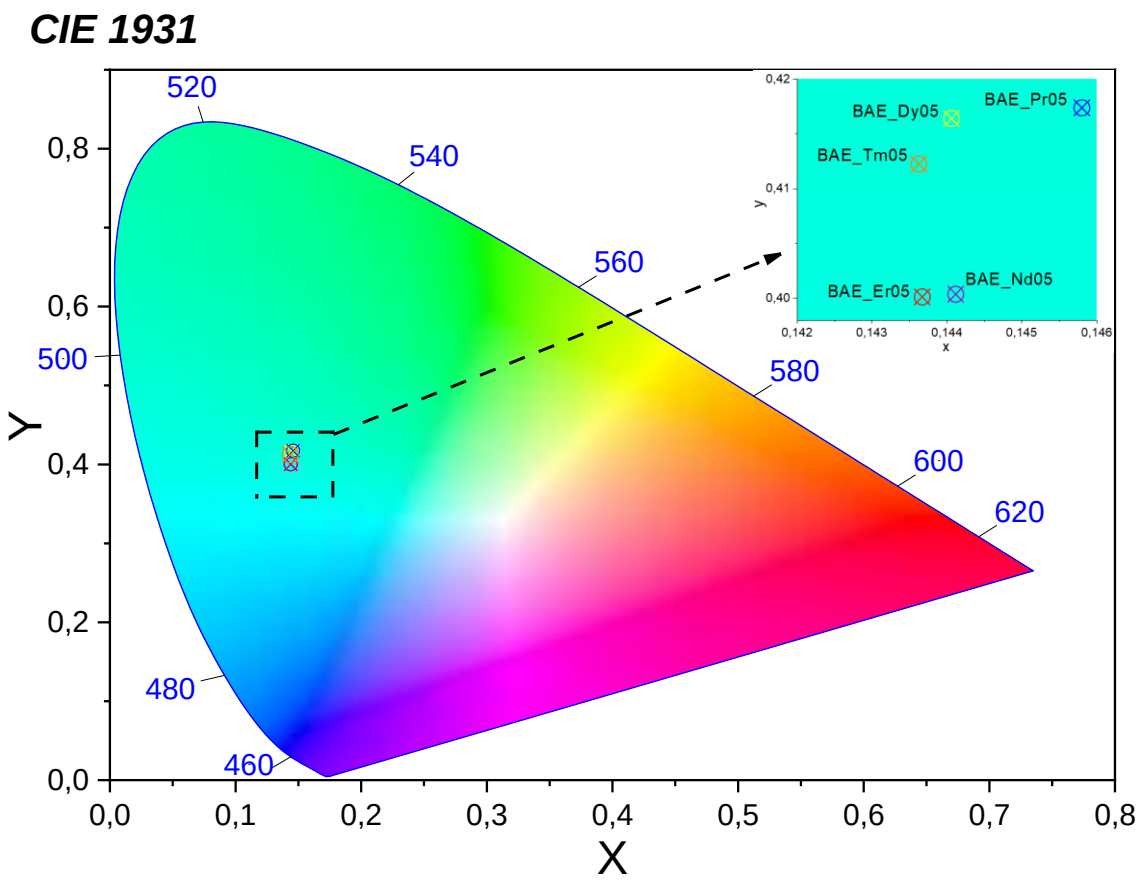



*Figura 4.15 – Diagrama de coordenadas cromáticas das cerâmicas de BAE_TR excitadas em 345 nm.*

*Tabela 4.5 – Coordenadas cromatográficas das amostras BAE_TR*

| *Amostra* | *Coordenadas (x)* | *Coordenadas (y)* |
|---|---|---|
| *BAE_Dy05* | 0,14406 | 0,41642 |
| *BAE_Er05* | 0,14367 | 0,40012 |
| *BAE_Nd05* | 0,14412 | 0,40037 |
| *BAE_Pr05* | 0,14580 | 0,41739 |
| *BAE_Tm05* | 0,14362 | 0,41225 |

### *4.2.4 Conclusões da seção*

Nos resultados de DRX obtidos para as amostras de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $TR^{3+}$ (TR: Dy, Er, Nd, Pr e Tm) sinterizadas a laser foi observada a fase principal do $BaAl_2O_4$ em todas as amostras, com o aparecimento de uma fase identificada como $BaCO_3$ nas amostras codopadas com Tm, Nd e Er, porém não foi observada nenhuma fase envolvendo os dopantes, indicando uma eficácia na incorporação da matriz do $BaAl_2O_4$ durante a produção. As superfícies das amostras foram analisadas através de imagens de MEV, nas quais em todas as amostras estudadas não foram evidenciadas a presença de poros superficiais, a amostra codopada com Er

apresentou um tamanho médio de grão de quase 20 µm, já as outras apresentaram um tamanho médio de grão com valores inferiores a 10 µm. Apesar da homogeneidade na superfície, em todas as amostras ainda foi observada a presença de poros internos, esses que podem estar relacionados ao método sinterização a laser.

A codopagem com influencia fortemente a intensidade das emissões características do $Eu^{2+}$ na matriz do $BaAl_2O_4$ em 495 nm. O uso de Tm e Dy como codopantes conduz a maiores intensidades, sendo ambas similares. A codopagem com Er e Pr resulta em emissões menos intensas, já a codopagem com Nd mostra a menor intensidade de PL entre as estudadas, quase 2 vezes menor do que a mais intensa (BAE_Tm05). Mesmo sob excitação em 280 nm não foi evidenciado nenhuma emissão significativa do $Eu^{3+}$ comparada a emissão do $Eu^{2+}$, evidenciando que os íons de európio mais fracamente ligados foram reduzidos com sucesso pelo método de processamento a laser. A partir de um ajuste exponencial das curvas de decaimento luminescente das amostras estudadas foi verificado que as amostras codopadas com Dy e Nd apresentaram os melhores resultados com uma intensidade de LP significativa no decorrer do tempo, em ambas foi possível observar a emissão de luz persistente mesmo em um ambiente iluminado. Apesar da amostra BAE_Nd05 apresentar a menor intensidade de PL, essa foi a que apresentou os melhores resultados de intensidade de LP quanto no tempo de decaimento.

## 4.3 *Influência da adição de um segundo codopante (Er, Nd, Pr, Tm) em cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $TR^{3+}$ sinterizadas a laser*

### *4.3.1 Introdução da seção*

Como mostrado nas seções anteriores, o codopante tem como principal objetivo aumentar o tempo da LP no $BaAl_2O_4:Eu^{2+},TR^{3+}$, e tanto o tipo terra-rara quanto sua concentração podem mudar drasticamente sua luminescência. Medidas de termoluminescência realizadas em baixas temperaturas poderiam ser capazes de nos dar informação de qual codopante se comportaria melhor na LP de um determinado material. Usando como base os resultados obtidos por Rodrigues *et al. (Rodrigues et al., 2014),* foram determinados os codopantes estudados nesta seção.

A LP está intimamente relacionada à concentração e profundidade das armadilhas na matriz hospedeira. Em geral, armadilhas muito profundas apresentam um longo tempo de decaimento, porém com baixa intensidade de LP à temperatura ambiente, enquanto que armadilhas muito rasas proporcionam uma maior intensidade de LP à temperatura ambiente, porém com curto tempo de decaimento. Adicionalmente, o aumento da concentração de armadilhadas populadas, poderia resultar em uma maior taxa de recombinação e consequentemente maior intensidade de LP. Dessa forma, um bom controle da concentração e da profundidade das armadilhas, com a escolha de codopantes adequados poderia resultar em materiais com melhor LP.

Na literatura, o Dy é o codopante mais usado no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ e o que tem proporcionado melhores resultados, maior intensidade de LP associada a um maior tempo de decaimento (Malkamäki *et al.*, 2020; Rodrigues *et al.*, 2010; Stefani *et al.*, 2009). Este mesmo comportamento foi observado na seção 4.2.3. Considerando a geração de novas armadilhas, foi adicionado um segundo codopante ao $BaAl_2O_4$ já dopado com Eu e codopado com Dy. Assim, a presente seção teve como objetivo principal verificar as mudanças nas propriedades luminescentes do $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+},TR^{3+}$ (BAE_DyTR) podendo o segundo dopante ser: Er, Nd, Pr e Tm. Para este estudo foram produzidas cerâmicas de $BaAl_2O_4$ dopadas com 0,5 mol% de Eu e duas concentrações diferentes dos codopantes, 0,25 mol% e 0,5 mol% .

### *4.3.2 Sinterização a laser das cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $TR^{3+}$*

A sinterização das cerâmicas foi realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4. A Figura 4.16 apresenta os difratogramas de DRX das cerâmicas de BAE_DyTR (TR: Er, Nd, Pr, Tm) sinterizadas a laser. Em todas as amostras foi formada a fase principal do

$BaAl_2O_4$ (PDF 082-2001). Note que somente as amostras BAE_DyTm e BAE_DyNd05 apresentaram segunda fase, uma pequena quantidade da fase $BaCO_3$, a qual também foi observada anteriormente em algumas amostras apresentadas na seção 4.2. É importante lembrar que o aparecimento desta fase não resultou em nenhuma mudança significativa na luminescência das cerâmicas codopadas com apenas um terra-rara.

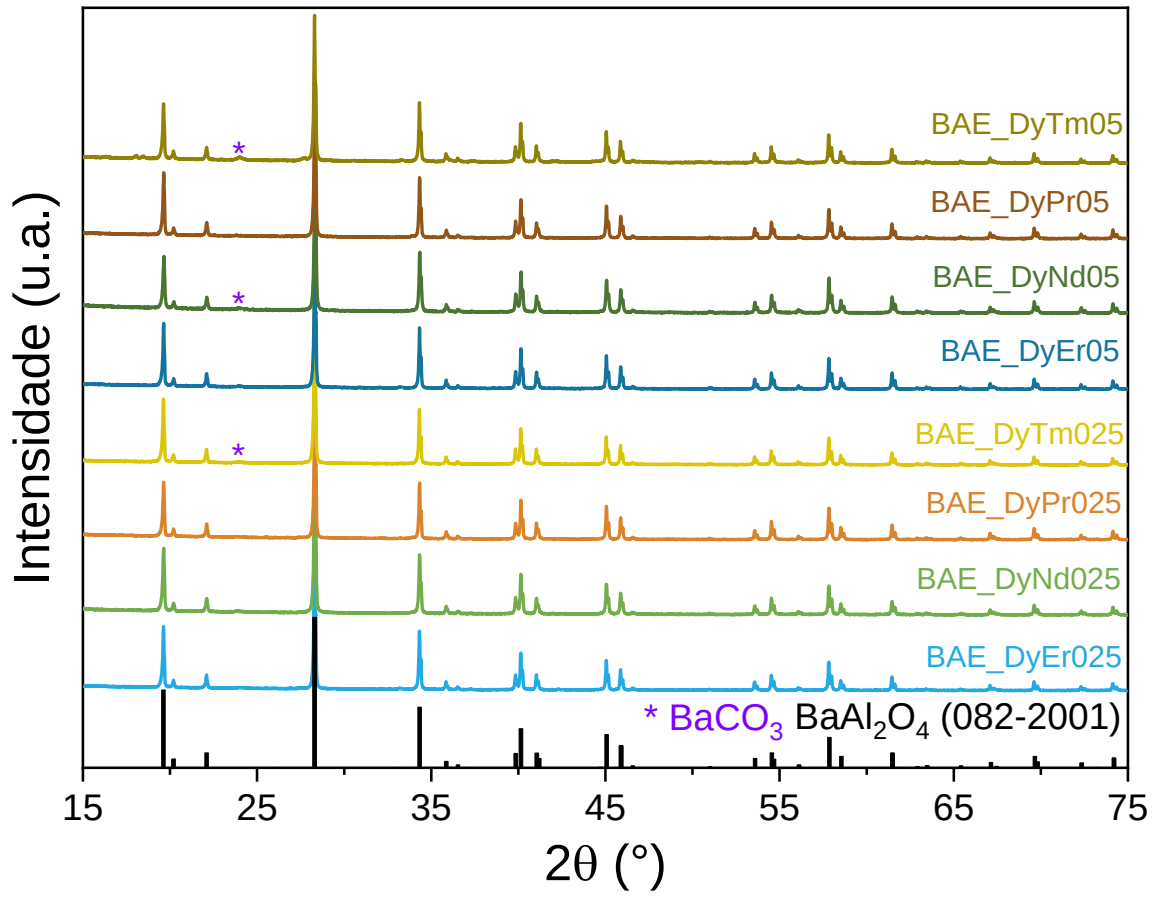



*Figura 4.16 – Difratogramas de raios X das cerâmicas de BAE_DyTR (TR: Er, Nd, Pr, Tm) sinterizadas a laser.*

Na Figura 4.17a-h e Figura 4.18a-h são apresentadas as imagens de MEV das regiões da superfície e fratura, respectivamente, das cerâmicas de BAE_DyTR. As amostras BAE_DyEr05, BAE_DyNd, BAE_DyPr e BAE_DyTm025 apresentaram boa densificação sem porosidade superficial, microestrutura homogênea, e tamanhão médio de grãos variando entre 6 e 20 µm. Já nas imagens de fratura, é possível ver que todas as amostras apresentaram microestrutura semelhante com poros internos e fratura intra-grão, indicando que, apesar dos poros, houve boa difusão de massa e boa resistência mecânica.

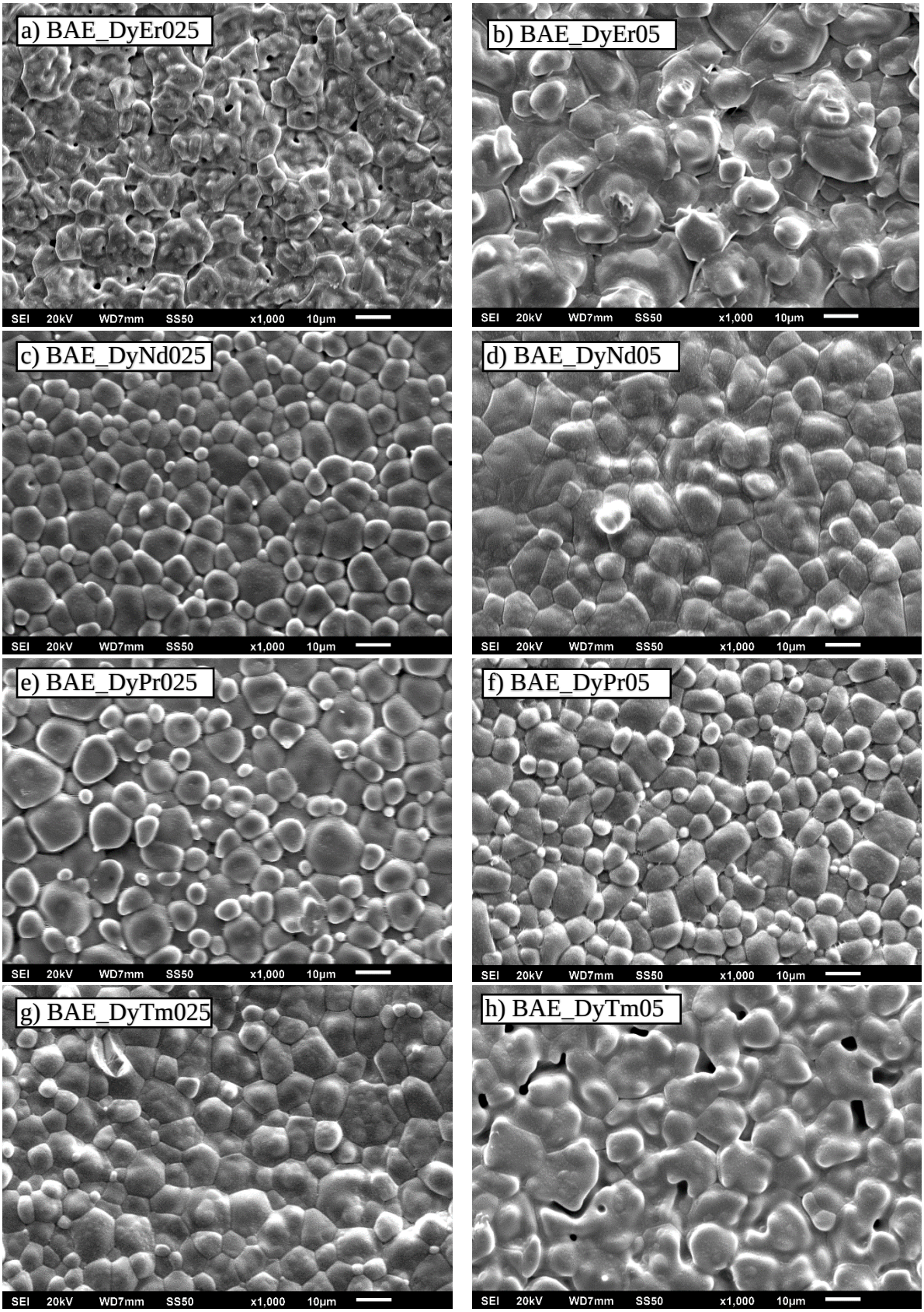



*Figura 4.17 – Imagens de MEV das superfícies das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyEr025, (b) BAE_DyEr05; (c) BAE_DyNd025; (d) BAE_DyNd05; (e) BAE_DyPr025; (f) BAE_DyPr05; (g) BAE_DyTm025; (h) BAE_DyTm05.*

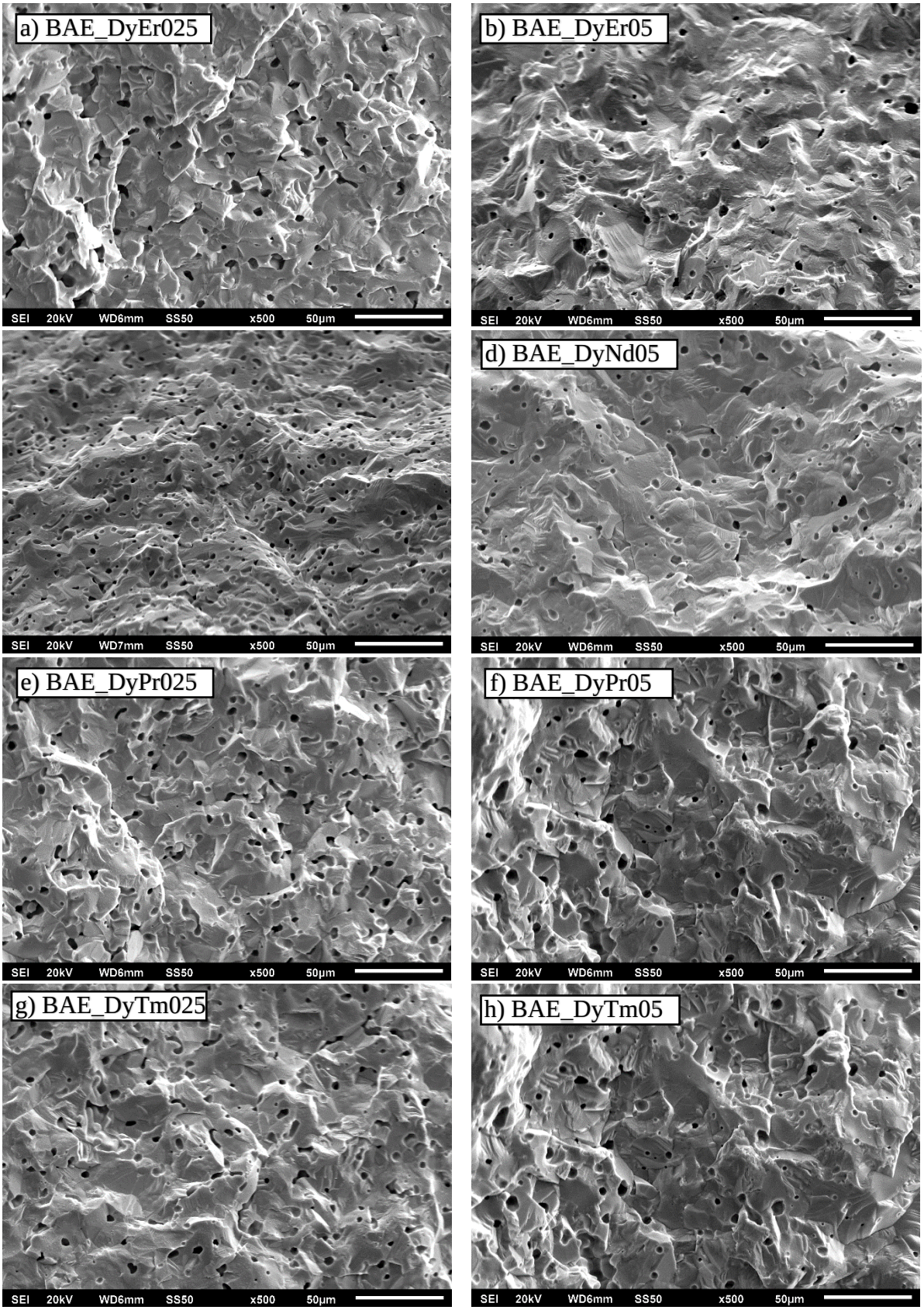



*Figura 4.18 – Imagens de MEV das regiões de fratura das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyEr025, (b) BAE_DyEr05; (c) BAE_DyNd025; (d) BAE_DyNd05; (e) BAE_DyPr025; (f) BAE_DyPr05; (g) BAE_DyTm025; (h) BAE_DyTm05.*

### *4.3.3 Caracterização óptica das cerâmicas de $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+},TR^{3+}$*

Na Figura 4.19 são apresentados os espectros de excitação e emissão das cerâmicas de BAE_DyTR. Analisando inicialmente os espectros de excitação, é observado um comportamento similar ao das amostras codopadas com apenas um codopante (apresentados na seção 4.2.3). Nas amostras com menores concentrações de dopantes foi observado um aumento na intensidade de PL do pico em 280 nm relacionado a excitação do $Eu^{3+}$ em relação ao pico em 345 nm do $Eu^{2+}$, esse aumento é mais visível na amostra BAE_DyEr025, indicando que ela poderia ser mais facilmente excitada na região UV do que as demais amostras.

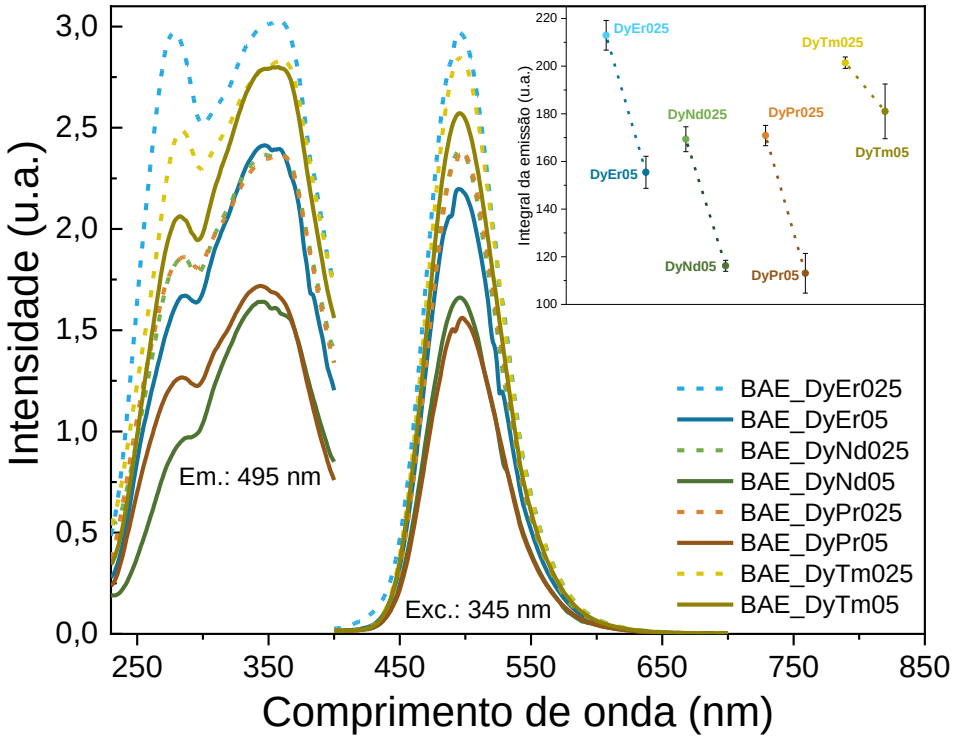



*Figura 4.19 – Espectros de emissão e excitação das cerâmicas sinterizadas a laser BAE_DyTR, evidenciando a transição $4f^65d^1 – 4f^7$ do $Eu^{2+}$ a 495 nm*

Analisando agora os espectros de emissão por pares de mesmos codopantes e diferentes concentrações, foi observado que para todas as amostras, as de menores concentrações apresentaram maiores intensidades de PL, melhor observado no detalhe da Figura 4.19. Este comportamento se deve ao fato de que maiores quantidades de codopantes geram uma maior concentração de armadilhas e, dessa forma, os elétrons armadilhados não participam da emissão "instantânea" e contribuem para a LP. A amostra de BAE_DyTm foi a que apresentou a menor diferença de intensidades de PL com a variação da concentração do codopante.

Dentre as amostras estudadas, o BAE_DyEr e o BAE_DyTm apresentaram as maiores intensidades de PL. Nas amostras codopadas com Er é possível observar um leve ombro em torno de 487 nm e outro em 525 nm (melhor vistos na amostra de maior concentração) devido, respectivamente, às transições $^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ do $Er^{3+}$. As amostras BAE_DyNd e BAE_DyPr apresentaram menores intensidades de PL, e na amostra com maior concentração de $Pr^{3+}$ é observado um pico adicional em torno de 495 nm relacionado à transição $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ do $Pr^{3+}$. Já a amostra codopada com $Nd^{3+}$ exibe um ombro em 530 nm relacionado à transição $^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do $Nd^{3+}$.

Na Figura 4.20 são mostrados os espectros de emissão com excitação em 280 nm para todas as amostras estudadas. Ao excitar preferencialmente o $Eu^{3+}$ é possível verificar (detalhe na Figura 4.20) que todas as amostras apresentaram uma leve mudança de intensidade de PL em 613 nm, característico da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do $Eu^{3+}$, sendo a amostra BAE_DyEr05 a que apresentou emissão mais significativa. Porém, considerando todo o espectro, a intensidade de PL da emissão relacionada ao $Eu^{3+}$ é irrelevante quando comparada com a emissão do $Eu^{2+}$, mesmo excitando preferencialmente o íon trivalente.

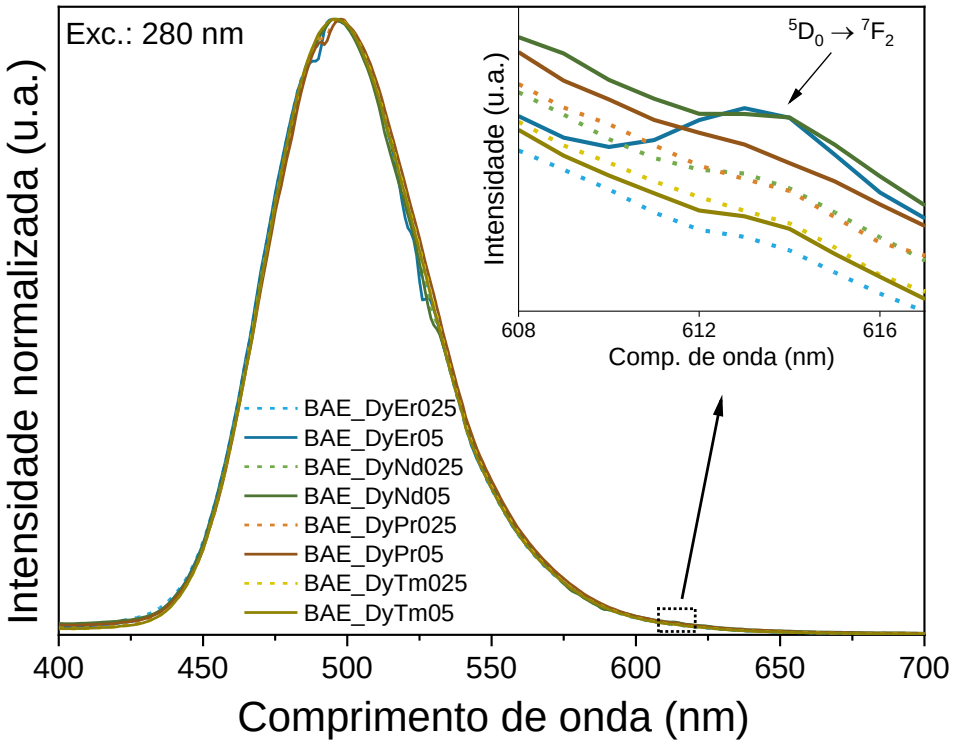
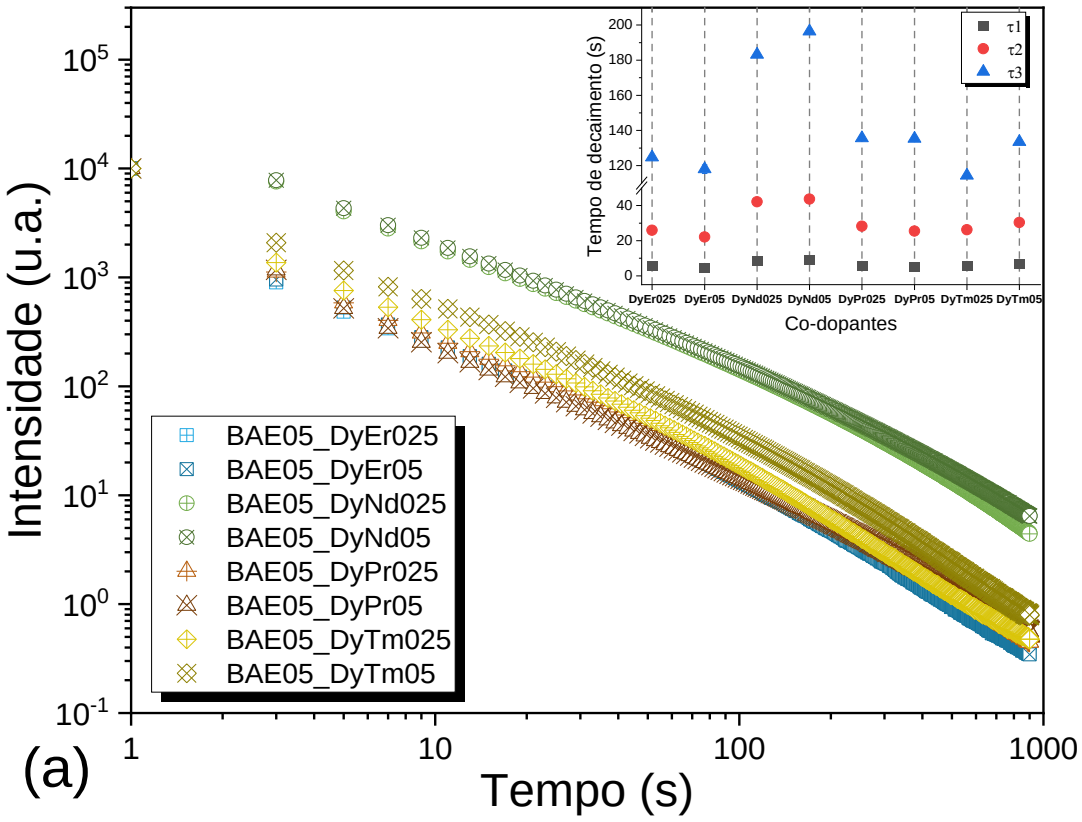



*Figura 4.20 – Espectros de emissão normalizados das amostras de BAE_DyTR sob excitação em 280 nm para verificar a emissão do $Eu^{3+}$*

Para avaliar o efeito do segundo codopante na luminescência persistente das BAE_DyTR, foram realizadas medidas de tempo de vida para todas as amostras estudadas nesta seção (Figura 4.21a), ou seja, com dois codopantes, sob mesmas condições das medidas realizadas nas seções 4.1 e 4.2. A análise dos tempos de decaimentos foi feita ajustando um somatório de três exponenciais, conforme descrito na Eq. 4.2. Dentre as amostras codopadas com dois codopantes, as com Dy e Nd apresentaram os melhores tempos de decaimentos (Tabela 4.6), sendo o termo relacionado ao decaimento de longa duração ($\tau_3$) o que exibiu maior destaque em relação as outras. Foi observado uma leve diminuição no tempo de decaimento $\tau_3$ com o aumento da concentração dos codopantes no BAE_DyEr, enquanto que no BAE_DyPr, o $\tau_3$ permaneceu praticamente constante. Já as amostras codopadas com Nd e Tm exibiram tempos mais longos com o aumento da concentração dos codopantes.

As amostras codopadas com ambos, Dy e Nd, também apresentaram uma diferença significativa nos tempos de decaimento de curta duração, quando comparadas com as amostras codopadas apenas com Dy ou Nd, individualmente, aumentando até 23%, além do aumento da intensidade de LP (cerca de 50%). Este comportamento pode ser melhor ilustrado na Figura 4.21b.



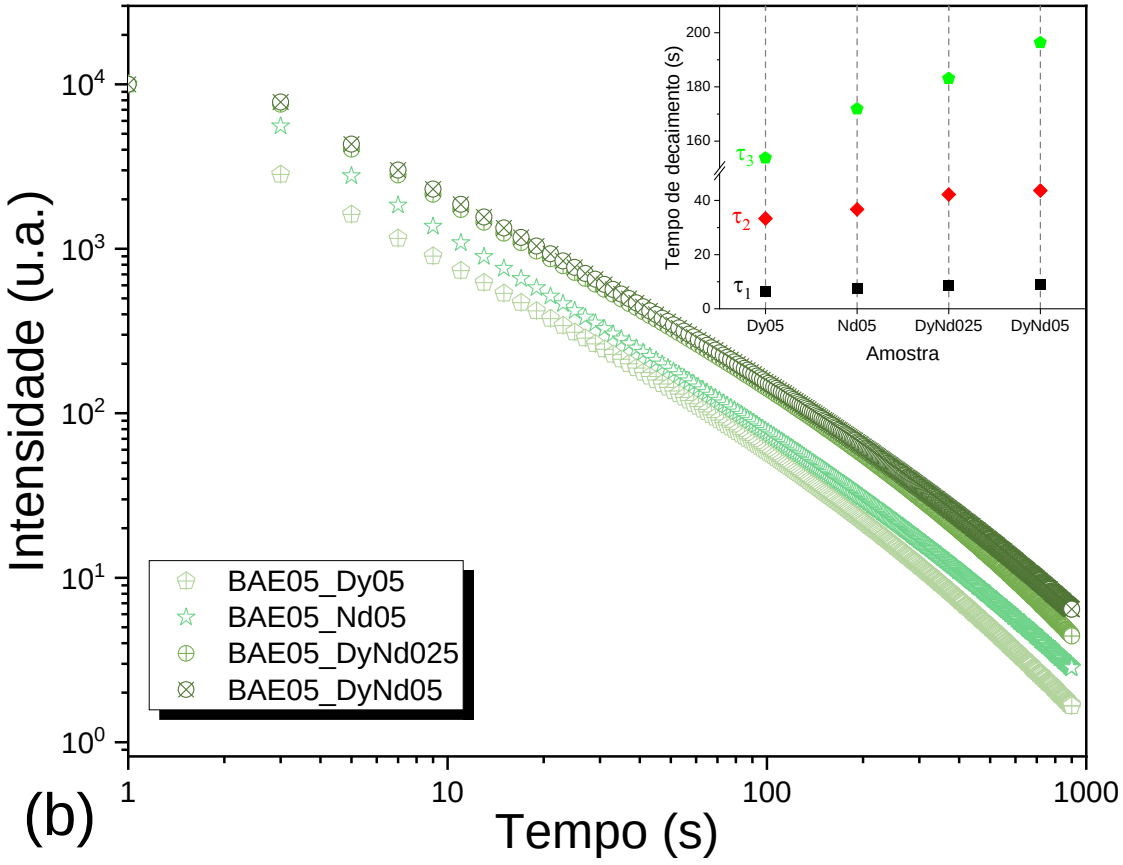



*Figura 4.21 – Curvas de decaimento da luminescência persistente das cerâmicas sinterizadas a laser. (a) BAE_DyTR; (b) BAE_Nd05 e BAE_DyNd (025 e 05).*

Em resumo, as amostras codopadas com Dy e Nd foram as que apresentaram melhores tempos de luminescência e maiores intensidades de LP, com diferença bastante expressiva nestes quesitos em relação às outras amostras estudadas. Para uma melhor comparação com a amostra codopada somente com Nd, apresentada na seção 4.2, foi construído o gráfico da Figura 4.21b. Nele é possível comparar as amostras codopadas somente com Dy ou Nd e as codopadas com ambos Nd e Dy. Note que as amostras codopadas com Dy e Nd, mesmo em menores concentrações de Nd, apresentaram melhores resultados do que a dopada apenas com Nd (BAE_Nd05), com aumento de até 12% em $\tau_3$ e de 50 % na intensidade de LP em 15 min. Este resultado mostra que a codopagem dupla com íons adequados é eficaz para o aumento do tempo de decaimento e da intensidade de LP, sugerindo que há um aumento na concentração e profundidade das armadilhas, comprovando a hipótese inicial do trabalho a qual nos motivou na realização deste estudo.

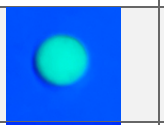
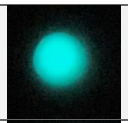
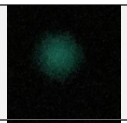
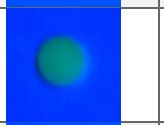
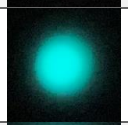
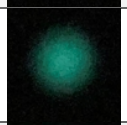
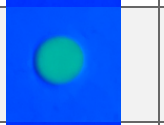
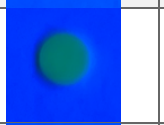
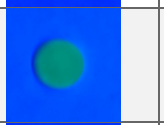
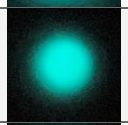
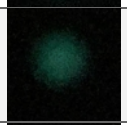
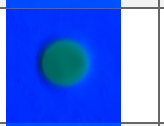
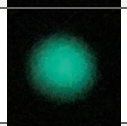
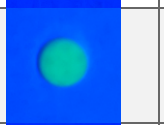
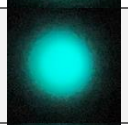
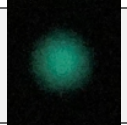
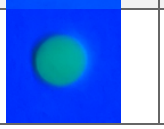
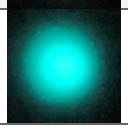
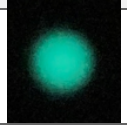
*Tabela 4.6 – Resultados dos ajustes do tempo de decaimento das amostras BAE_DyTR*

| ***Amostra*** | $\tau_1$ | $\tau_2$ | $\tau_3$ |
|---|---|---|---|
| ***BAE_DyEr025*** | 5,5 ± 0,1 | 25,9 ± 0,2 | 125 ± 1 |
| ***BAE_DyEr05*** | 4,8 ± 0,2 | 22,1 ± 0,5 | 118 ± 3 |
| ***BAE_DyNd025*** | 8,7 ± 0,1 | 42,2 ± 0,3 | 183 ± 1 |
| ***BAE_DyNd05*** | 9,1 ± 0,1 | 43,7 ± 0,3 | 196 ± 2 |
| ***BAE_DyPr025*** | 5,9 ± 0,1 | 28,3 ± 0,3 | 136 ± 2 |
| ***BAE_DyPr05*** | 4,9 ± 0,1 | 25,5 ± 0,2 | 135 ± 1 |
| ***BAE_DyTm025*** | 5,9 ± 0,1 | 26,3 ± 0,2 | 114 ± 1 |
| ***BAE_DyTm05*** | 6,7 ± 0,1 | 30,4 ± 0,2 | 134 ± 1 |

Na Tabela 4.7 são apresentadas as fotografias das amostras sob excitação com luz UV, 5s após cessada a excitação, porém ainda com iluminação do ambiente (iluminação com luz fluorescente), e 5s e 5 min após cessada a excitação com luz UV e sem iluminação ambiente (luz da sala apagada). Todas as amostras exibem o mesmo tom esverdeado característico da emissão do $Eu^{2+}$ nesta matriz, e um escurecimento das amostras com o aumento da concentração dos codopantes durante a excitação (coluna da esquerda na Tabela 4.7). Este resultado visual corrobora com aqueles apresentados na Figura 4.19 que mostram que as amostras com maiores concentrações apresentaram menores intensidades de PL. Ainda na Tabela 4.7, pode ser visto que ao cessar a excitação, as amostras continuam emitindo com intensidade visível a olho nu mesmo com a sala iluminada, comprovando sua alta intensidade da LP.

Note que as amostras codopadas com Dy e Nd apresentaram as maiores intensidades de LP, corroborando com as curvas de decaimento apresentada na Figura 4.21. No entanto, é possível ver que todas as amostras continuam emitindo mesmo após 5 minutos de cessada a excitação. Observe também que, com exceção das amostras com Nd, as cerâmicas com maior concentração dos codopantes apresentaram uma maior intensidade visível após 5 minutos. É importante ressaltar que a câmera utilizada para obter as imagens das seções 4.1, 4.2 e 4.3, foram diferentes, então o fato de não observar a emissão das amostras em uma determinada seção, principalmente nos tempos de 5 min não indica que não é observada a olho nu, dessa forma não é correto comparar as fotografias das amostras de diferentes seções, sendo a medida de luminância a ideal para comparar a emissão real.

*Tabela 4.7 – Imagens obtidas das amostras BAE_DyTR sinterizadas a laser, sob excitação UV e após cessada a excitação em 5 s e 5 min.*

| ***Amostra*** | Sob luz UV | Emissão após **5 s** em uma sala iluminada | Emissão após **5 s** em uma sala escura | Emissão após **5 min** uma sala escura |
|---|---|---|---|---|
| ***BAE_DyEr025*** |  | |  |  |
| ***BAE_DyEr05*** |  | |  |  |
| ***BAE_DyNd025*** |  | | | |
| ***BAE_DyNd05*** |  | | | |
| ***BAE_DyPr025*** |  | |  |  |
| ***BAE_DyPr05*** |  | | |  |
| ***BAE_DyTm025*** |  | |  |  |
| ***BAE_DyTm05*** |  | |  |  |

### *4.3.4 Modelo preliminar de LP para o $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $Nd^{3+}$*

Muitos modelos de LP são baseados na emissão do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, alguns descritos na subseção 2.1.2, e muitas das vezes estes modelos são utilizados como base para propor modelos para o $CaAl_2O_4$:Eu, Nd e o $BaAl_2O_4$:Eu, Dy, com apenas pequenos ajustes. No trabalho de Rodrigues *et al*., 2012, os autores propuseram um mecanismo de luminescência a partir de modelos preliminares e de dados obtidos por medidas de termoluminescência e espectros de excitação na região do UV de vácuo permitindo estimar o bandgap do $BaAl_2O_4$ como sendo em torno de 6,5 eV (Rodrigues *et al.*, 2012). Apesar do modelo de Rodrigues *et al.*

fornecer informações importantes para explicar a LP, há falta de dados das profundidades das armadilhas geradas pela codopagem abaixo da temperatura ambiente.

Para tentar explicar melhor o mecanismo de luminescência nas amostras estudadas no presente trabalho, foi escolhido como exemplo o BAE_DyNd, o qual apresentou as melhores características de LP. Na Figura 4.22 é apresentado um diagrama de níveis de energia, baseado no modelo de Rodrigues et al., 2012. Devido à falta de dados na literatura sobre a profundidade das armadilhas, não foram inseridos valores de energia na Figura 4.22 e o presente modelo é somente qualitativo.

Inicialmente consideramos que os estados excitados $4f^6 5d^1$ do $Eu^{2+}$ estão próximos da banda de condução (BC), se sobrepondo parcialmente com esta banda. No processo de carga, os elétrons são promovidos dos níveis 4f preenchidos para os níveis 5d vazios, durante esse processo, há o aparecimento de buracos no estado fundamental (EF) do $Eu^{2+}$, podendo ser transformado em $Eu^{3+}$. Devido à sobreposição dos níveis do estado excitado e o tempo relativamente longo de recombinação da transição ($4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$) estimado em cerca de 1 μs (Brito *et al.*, 2012), os elétrons escapam mais facilmente para a BC, obtendo mais liberdade para ser capturado por armadilhas. A origem das armadilhas (A) não está bem definida na literatura e em geral são associadas a vacâncias de oxigênio presentes nas proximidades do fundo BC (Brito *et al.*, 2012), isso justificaria o fato do material dopado apenas com Eu também apresentar LP, porém, devido a sua proximidade com a BC, o processo de desarmadilhamento é facilitado, observando um curto tempo de LP. Já quando codopado com Dy e/ou Nd, estas armadilhas seriam mais profundas, aumentando assim o tempo de decaimento.

As armadilhas geradas pelo Dy tendem a ser mais rasas do que as geradas pelo Nd, justificado pelo fato do material codopado apenas com Dy possuir uma boa intensidade sob excitação UV e um tempo de decaimento menor do que a amostra dopada com Nd. Já a adição do Nd poderia gerar, além das já conhecidas armadilhas do Nd sozinho, uma interação com Dy, criando um novo nível de armadilhas, aumentando capacidade de armazenamento de cargas e dessa forma justificaria o maior tempo de decaimento e maior intensidade de LP nas amostras dopadas com ambos Dy e Nd.

Complementarmente, o elétron livre na BC está propício a ser armadilhado por quaisquer armadilhas presentes. Dependendo da proximidade dos níveis das armadilhas, o elétron pode saltar para uma armadilha vizinha (Dy ou Nd) por tunelamento quântico (TQ). Ao fornecer uma energia térmica kT suficiente para o desarmadilhamento, o elétron retorna para a BC, e esse pode ser rearmadilhado antes de ir para o estado excitado (EE) do $Eu^{2+}$ e decair para

seu EF emitindo um fóton. O fato do re-armadilhamento gerar uma diminuição na probabilidade de recombinação no $Eu^{2+}$ e consequentemente aumentar o tempo da LP, uma quantidade excessiva de armadilhas geraria uma extrema diminuição na intensidade de LP não sendo viável para aplicações.

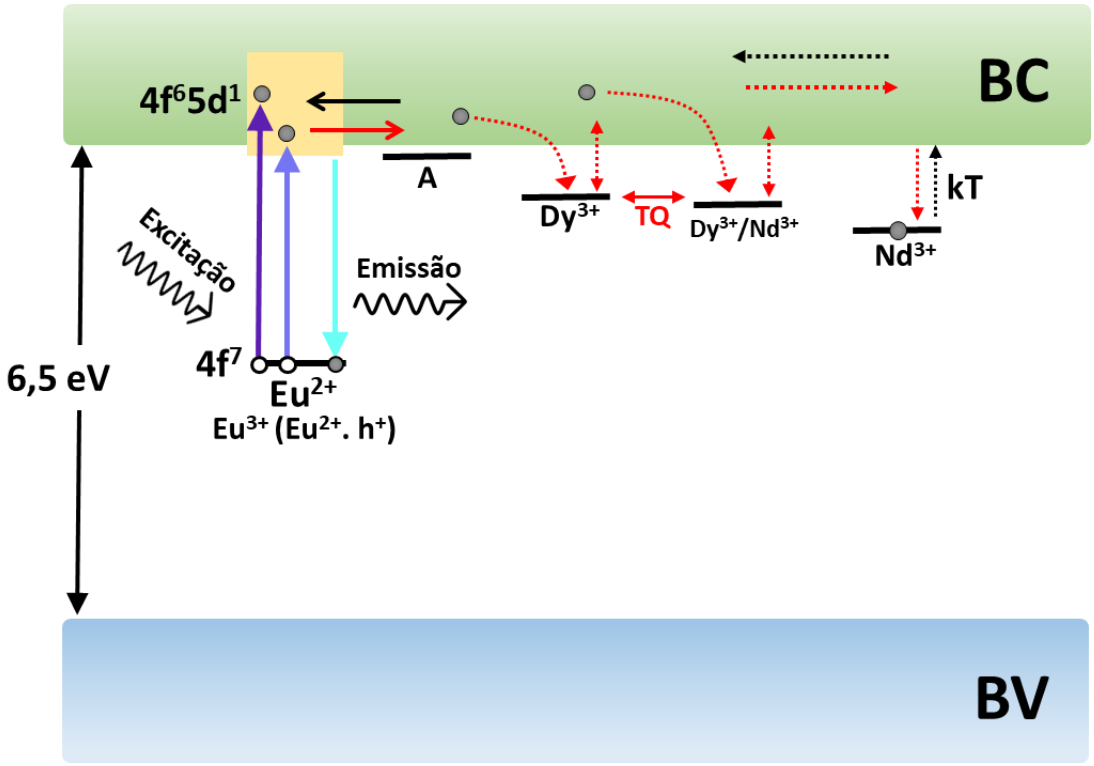



*Figura 4.22 – Modelo ilustrativo do processo de LP para o BAE_DyNd*

### *4.3.5 Conclusões parciais*

As amostras de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ codopadas com $Dy^{3+}$ e um segundo codopante (Er, Nd, Pr e Tm) foram produzidas com sucesso pelo método Pechini e sinterizadas a laser, apresentando a fase única do $BaAl_2O_4$, e em alguns casos uma pequena quantidade da fase $BaCO_3$. As cerâmicas apresentaram boa densificação, confirmada pelas imagens de MEV, e tamanhos médios de grãos da ordem de 10 µm. Também foram observados poros internos em todas as amostras, confirmando que não há densificação total. Testes posteriores podem ser realizados a fim de diminuir consideravelmente a porosidade.

Todas as amostras apresentaram a luminescência característica do $Eu^{2+}$ nesta matriz, não havendo uma emissão relevante do $Eu^{3+}$ mesmo excitando preferencialmente neste íon, indicando que o Eu foi reduzido com sucesso durante o processamento a laser, mesmo em

atmosfera aberta. As amostras também apresentaram LP com emissão visível a olho nu por mais de 5 min, sendo a amostra codopada com Dy e Nd aquela que apresentou os melhores resultados dentre as amostras com dois codopantes, e mesmo quando comparada com a amostra com um codopante (Dy ou Nd), os valores de tempo de decaimento e intensidade de LP também foram maiores, indicando que a inserção de um segundo codopante melhora significativamente a LP no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$.

O modelo proposto considera que há uma interação entre o Dy e o Nd podendo promover a formação de um terceiro nível de armadilhas, em um nível intermediário ou mais profundo do que o material dopado individualmente com Dy ou Nd, dessa forma resultando no aumento do tempo de decaimento e da intensidade de LP no $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$.

# Capítulo 5

## Conclusões

## 5.1 *Conclusões*

A partir dos resultados de DRX ficou evidente a produção com sucesso pelo método Pechini dos pós de aluminato de bário dopado com diferentes íons terras raras, apresentando a fase majoritária do $BaAl_2O_4$ (PDF 082-2001). As amostras com diferentes concentrações de Dy só apresentaram uma fase espúria relacionada a este dopante ($Dy_3Al_5O_{12}$) em concentração a partir de 2 mol%, indicando um limite de solubilidade deste codopante foi atingido. Em algumas amostras codopadas com outros dopantes houve a presença da fase $BaCO_3$, porém de baixíssima intensidade, sendo difícil até sua verificação, apesar do aparecimento desta, nenhuma alteração na luminescência dos materiais que apresentaram esta fase foi observada. De maneira geral, as cerâmicas obtidas pelo método de sinterização a laser apresentaram elevada homogeneidade e grãos na mesma ordem de grandeza. Porém, houve o aparecimento de poros internos, fato que deve estar ligado com o aprisionamento de gases devido ao rápido processamento das amostras, característico da sinterização a laser.

O processamento a laser se mostrou eficaz na produção de amostras luminescentes de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $TR^{3+}$ proporcionando a redução da valência do $Eu^{3+}$ para $Eu^{2+}$ uma vez que mesmo excitando preferencialmente na valência III do Eu há apenas uma leve emissão relacionado a esta valência ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), sendo desprezível ao comparar com a emissão relacionada ao $Eu^{2+}$ ($4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$). Todas as amostras, independentemente da concentração ou codopante utilizado apresentou uma banda de emissão com máximo em 495 nm, em um tom de cor ciano. Ao analisar as intensidades de PL da emissão do $Eu^{2+}$, verificou-se que as amostras com menores concentrações de codopantes apresentaram maiores emissões, demonstrando que maiores concentrações geraria uma maior densidade de armadilhas, nas quais os elétrons que antes poderiam decair diretamente por transições no $Eu^{2+}$ são armadilhados mais facilmente nas armadilhas geradas pela codopagem. Com uma concentração do codopante fixa, variando apenas o terra rara, o material com Dy e Tm foram os que apresentaram as melhores intensidades de PL, já o material codopado com Nd apresentou a menor intensidade de PL entre os estudados.

Analisando o efeito da mudança apenas das concentrações do codopante Dy foi observado um aumento das características de LP com o aumento da concentração de codopagem. Esse aumento pode ser explicado pelo aumento da densidade de armadilhas, facilitando a recombinação antes do decaimento. Porém não se torna viável a codopagem com concentrações maiores que 1 mol% de Dy, já que como visto no DRX há o aparecimento da fase envolvendo o Dy e também não há uma melhora significativa na LP mesmo com o dobro

de concentração de Dy. Ao avaliar o codopante utilizado, foi verificado que o codopagem com Dy se mostrou a melhor ao considerarmos o quesito intensidades de PL e LP, o que justifica ser o codopante mais utilizado na literatura, já o material codopado com Nd apesar da baixa intensidade sob excitação UV apresentou a melhor característica de LP, com ótima intensidade de LP e o decaimento mais longo. Por último, foi verificada a influência de uma segunda codopagem nas amostras de $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$, $TR^{3+}$ na LP, as amostras codopadas com Dy e Nd apresentaram uma diminuição da intensidade sob excitação UV em relação a amostra codopada apenas com Dy, indicando que o Nd tem uma forte influência na geração de elétrons armadilhados, o que contribui bastante para a LP, corroborado pelo fato dessas amostras apresentarem melhores intensidades de LP e tempo de decaimento do que qualquer amostra antes estudada neste trabalho, mesmo em concentrações iguais de codopagem, mostrando que pode ser mais eficaz no quesito da LP a codopagem múltipla do aluminato de bário.

# Capítulo 6

## Sugestões para trabalhos futuros

## 6.1 *Sugestões para trabalhos futuros*

- Melhorar a microestrutura das amostras sinterizadas a laser, diminuindo os poros internos.
- Sinterizar as cerâmicas usando métodos convencionais e com atmosfera controlada para facilitar a redução do $Eu^{3+}$ para comparação com o método de sinterização a laser.
- Sinterizar a laser as cerâmicas com atmosfera controlada para verificar se há aumento da eficiência na redução do $Eu^{3+}$ para $Eu^{2+}$ e consequentemente melhoria na LP.
- Realizar medidas que possam determinar mais precisamente a redução do $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ por meio de técnicas de XANES ou XPS.
- Medir o tempo de decaimento luminescente por um longo período, de forma a avaliar melhor possíveis alterações devido ao segundo codopante.
- Realizar medidas de PL e TL em baixas temperaturas para determinar parâmetros importantes como a natureza e a profundidade das armadilhas no material, completando o modelo de luminescência para o $BaAl_2O_4$:Eu, TR.

# Capítulo 7

## Referências bibliográficas

## 7.1 *Referências*


ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Técnologia Mineral n° 66, 1994.

AITASALO, T.; DEREŃ, P.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H. *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, 171, n. 1-2, p. 114-122, 2003.

AKINLABI, E. T.; MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, S. A. **Advanced manufacturing techniques using laser material processing**. IGI Global, 2016. 1522503307.

ALVES, Y. G. S.; SAMPAIO, D. V.; SANTOS, J. C. A.; REZENDE, M. V. S. *et al.* Laser sintering and optical characterization of $SrAl_{2-x}B_xO_4$:Eu,Dy ceramics. **Optik**, 221, 2020.

ALVES, Y. G. S.; SAMPAIO, D. V.; SOUZA, N. R. S.; SILVA, D. C. *et al.* Persistent luminescence properties of $SrB_XAl_{2-X}O_4$:Eu,Dy laser-sintered ceramics. **Optical Materials**, 70, p. 63-68, 2017.

AMARAL, D. F. **Uso da luminescência do $Eu^{3+}$ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia $Yb^{3+} - Eu^{3+}$ em nanocristais óxidos**. 2010. ((Dissertação de mestrado)) - Instituto de Fìsica UFF, Niterói - RJ.

ANNAPURNA, K.; DAS, M.; KUNDU, P.; DWIVEDI, R. *et al.* Spectral properties of $Eu^{3+}$: $ZnO–B_2O_3–SiO_2$ glasses. **Journal of molecular structure**, 741, n. 1-3, p. 53-60, 2005.

BAKUNOV, O.; PAKHOMOV, E. Melting points of the aluminates of the alkali earth elements and their mixtures with ZrO2 and Al2O3 in an atmosphere of combustion gases. **Refractories**, 33, n. 3, p. 200-203, 1992.

BALDA, R.; FERNÄNDEZ, J.; NYEIN, E. E.; HÖMMERICH, U. Infrared to visible upconversion of $Nd^{3+}$ ions in $KPb_2Br_5$ low phonon crystal. **Optics express**, 14, n. 9, p. 3993-4004, 2006.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. **Química Nova**, 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BESSIÈRE, A.; BENHAMOU, R. A.; WALLEZ, G.; LECOINTRE, A. *et al.* Site occupancy and mechanisms of thermally stimulated luminescence in $Ca_9Ln(PO_4)_7$ (Ln=lanthanide). **Acta Materialia**, 60, n. 19, p. 6641-6649, 2012.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, 295, p. 1-45, 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. **Luminescent Materials**. Springer, 1994. 13: 978-3-540-58019-5.

BORDIA, R. K.; KANG, S. J. L.; OLEVSKY, E. A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, 100, n. 6, p. 2314-2352, 2017.

BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M. *et al.* Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Optical Materials Express**, 2, n. 4, p. 371-381, 2012.

CHEN, R.; KIRSH, Y. **The analysis of thermally stimulated processes**. Elsevier, 2013. 1483285510.

CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P.; JI, P. T. Porous $MAl_2O_4$:$Eu^{2+}$ ($Eu^{3+}$), $Dy^{3+}$ (M=Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents. **Optical Materials**, 34, n. 1, p. 48-55, 2011.

CHERNOV, V.; SALAS-CASTILLO, P.; DÍAZ-TORRES, L.; ZÚÑIGA-RIVERA, N. *et al.* Thermoluminescence and infrared stimulated luminescence in long persistent monoclinic $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ and $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Nd^{3+}$ phosphors. **Optical Materials**, 92, p. 46-52, 2019.

CLABAU, F.; ROCQUEFELTE, X.; JOBIC, S.; DENIARD, P. *et al.* Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors $Eu^{2+}$-doped $SrAl_2O_4$ with codopants $Dy^{3+}$ and $B^{3+}$. **Chemistry of Materials**, 17, p. 3904-3912, 2005.

DEJENE, F. The effects of Eu ions and Eu: Dy ratio on the luminescence properties off blue–green $BaAl_xO_y$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ nano-phosphors. **Optical Materials**, 35, n. 11, p. 1893-1897, 2013.

DORENBOS, P. Mechanism of Persistent Luminescence in $Eu^{2+}$ and $Dy^{3+}$ Codoped Aluminate and Silicate Compounds. **Journal of The Electrochemical Society**, 152, n. 7, 2005.

ESCRIBANO, P.; MARCHAL, M.; SANJUÁN, M. L.; ALONSO-GUTIÉRREZ, P. *et al.* Low-temperature synthesis of $SrAl_2O_4$ by a modified sol–gel route: XRD and Raman characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, n. 6, p. 1978-1987, 2005.

FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, 127, n. 6, p. 2058-2075, 1962.

FUKUDA, K.; FUKUSHIMA, K. Crystal structure of hexagonal $SrAl_2O_4$ at 1073 K. **Journal of Solid State Chemistry**, 178, n. 9, p. 2709-2714, 2005.

GEDEKAR, K.; WANKHEDE, S.; MOHARIL, S.; BELEKAR, R. D–f luminescence of $Ce^{3+}$ and $Eu^{2+}$ ions in $BaAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ and $CaAl_2O_4$ phosphors. **Journal of Advanced Ceramics**, 6, n. 4, p. 341-350, 2017.

GOLDBERG, M. C.; WEINER, E. R. **The science of luminescence**. ACS Publications, 1989. 1947-5918.

GUO, Y.; ZHOU, S.; SUN, X.; LAO, X. *et al.* $BaAl_{12}O_{19}$: $Eu^{2+}$ phosphors: molten salt flux synthesis and blue emission with high color purity and excellently thermal stability. **Journal of Luminescence**, 211, p. 271-275, 2019.

HERNÁNDEZ, M.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, n. 16, p. 2861-2868, 2002.

IANOȘ, R.; LAZĂU, R.; BORUNTEA, R. C. Solution combustion synthesis of bluish-green $BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ phosphors. **Ceramics International**, 41, n. 2, p. 3186-3190, 2015.

IFTEKHAR, S.; GRINS, J.; SVENSSON, G.; LÖÖF, J. *et al.* Phase formation of $CaAl_2O_4$ from $CaCO_3$–$Al_2O_3$ powder mixtures. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, n. 4, p. 747-756, 2008.

JIN, Y.; HU, Y.; CHEN, L.; WANG, X. Synthesis and persistent luminescence mechanism of a novel orange emitting persistent phosphor $Sr_5(BO_3)_3Cl$: $Eu^{2+}$. **Journal of the American Ceramic Society**, 97, n. 8, p. 2573-2579, 2014.

JU, G.; HU, Y.; CHEN, L.; WANG, X. *et al.* Concentration quenching of persistent luminescence. **Physica B: Condensed Matter**, 415, p. 1-4, 2013.

KANG, S.-J. L. **Sintering: densification, grain growth and microstructure**. Elsevier, 2004. 0080493076.

KANNATEY-ASIBU JR, E. **Principles of laser materials processing**. John Wiley & Sons, 2009. 0470459190.

KATSUMATA, T.; SAKAI, R.; KOMURO, S.; MORIKAWA, T. *et al.* Growth and characteristics of long duration phosphor crystals. **Journal of crystal growth**, 198, p. 869-871, 1999.

KSHATRI, D.; KHARE, A. Comparative study of optical and structural properties of micro- and nanocrystalline $SrAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, 155, p. 257-268, 2014.

LAKSHMINARASIMHAN, N.; VARADARAJU, U. V. Luminescence and afterglow in $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$, $RE^{3+}$ [RE=Ce, Nd, Sm and Dy] phosphors—Role of co-dopants in search for afterglow. **Materials Research Bulletin**, 43, n. 11, p. 2946-2953, 2008.

LARSSON, A.-K.; WITHERS, R.; PEREZ-MATO, J.; GERALD, J. F. *et al.* On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal $BaAl_2O_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, 181, n. 8, p. 1816-1823, 2008.

LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K. O. *et al.* The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. **European Journal of Mineralogy**, 24, n. 5, p. 885-890, 2012.

LIEPINA, V.; MILLERS, D.; SMITS, K. Tunneling luminescence in long lasting afterglow of $SrAl_2O_4$ :Eu,Dy. **Journal of Luminescence**, 185, p. 151-154, 2017.

MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina 2005.

MALKAMÄKI, M.; BOS, A. J.; DORENBOS, P.; LASTUSAARI, M. *et al.* Persistent luminescence excitation spectroscopy of $BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$. **Physica B: Condensed Matter**, p. 411947, 2020.

MATSUI, K.; ARIMA, M.; KANNO, H. Luminescence of barium aluminate phosphors activated by $Eu^{2+}$ and $Dy^{3+}$. **Optical Materials**, 35, n. 11, p. 1947-1951, 2013.

MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; MURAYAMA, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$. **Journal of The Electrochemical Society**, 143, n. 8, 1996.

MCKEEVER, S. W. **Thermoluminescence of solids**. Cambridge University Press, 1988. 0521368111.

MEIJER, J.-M.; AARTS, L.; VAN DER ENDE, B. M.; VLUGT, T. J. *et al.* Downconversion for solar cells in $YF_3$: $Nd^{3+}$, $Yb^{3+}$. **Physical Review B**, 81, n. 3, p. 035107, 2010.

MELO, S. S.; ANDRADE, A. B.; BISPO, G. F. C.; CARVALHO, J. C. *et al.* X-ray absorption spectroscopy and tunable color emission study of the Mn-co-doped $BaAl_2O_4$:Ce phosphor under synchrotron radiation. **Optical Materials**, 91, p. 401-407, 2019.

MILONNI, P. W.; EBERLY, J. H. **Laser Physics**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2010.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of applied crystallography**, 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R.; SWART, H. C. Photoluminescence and phosphorescence properties of $MAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500°C. **Physica B: Condensed Matter**, 404, n. 22, p. 4440-4444, 2009.

OREA, A. C. **Modelo termodinâmico para o aquecimento não-linear, a Laser, e suas aplicações ao processamento de materiais**. 1994. - Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Campinas, SP.

OZAWA, T. Thermal analysis—review and prospect. **Thermochimica Acta**, 355, n. 1-2, p. 35-42, 2000.

PALNEEDI, H.; PARK, J. H.; MAURYA, D.; PEDDIGARI, M. *et al*. Laser irradiation of metal oxide films and nanostructures: applications and advances. **Advanced Materials**, 30, n. 14, p. 1705148, 2018.

PANG, R.; LI, C.; SHI, L.; SU, Q. A novel blue-emitting long-lasting proyphosphate phosphor $Sr_2P_2O_7:Eu^{2+},Y^{3+}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 70, n. 2, p. 303-306, 2009.

PEDROSA, G. G. **Estudo dos efeitos da radiação gama nas propriedades ópticas dos íons $Eu^{3+}$ em géis de sílica**. 2002. (Dissertação de mestrado) - Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife - PE.

RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. University of Missouri-Rolla, USA: CRC press, 2007. 142000705X.

READY, J. F.; FARSON, D. F. **LIA handbook of laser materials processing** Orlando, FL, USA: Laser Institute of America, 2001. 0-912035-15-3

REZENDE, M. V. D. S.; VALERIO, M. E.; JACKSON, R. A. Study of $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ reduction in $BaAl_2O_4$: Eu prepared in different gas atmospheres. **Materials Research Bulletin**, 61, p. 348-351, 2015.

RODRIGUES, L.; STEFANI, R.; BRITO, H. D.; FELINTO, M. *et al.* Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of $BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$. **Journal of Solid State Chemistry**, 183, n. 10, p. 2365-2371, 2010.

RODRIGUES, L. C.; BRITO, H. F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with $Eu^{2+}$ and $Tb^{3+}$. **Optical Materials Express**, 2, n. 4, p. 382-390, 2012.

RODRIGUES, L. C.; HÖLSÄ, J.; CARVALHO, J. M.; PEDROSO, C. C. *et al.* Co-dopant influence on the persistent luminescence of $BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $R^{3+}$. **Physica B: Condensed Matter**, 439, p. 67-71, 2014.

ROH, H.-S.; CHO, I.-S.; AN, J.-S.; CHO, C. M. *et al.* Enhanced photoluminescence property of $Dy^{3+}$ co-doped $BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$ green phosphors. **Ceramics International**, 38, n. 1, p. 443-447, 2012.

ROIG, A. P. **Síntesis y procesado de materiales inorgánicos por láser**. 2008. - Institut de Ciència dels Materials, Universitat de València, Universi.

ROJAS-HERNANDEZ, R. E.; RUBIO-MARCOS, F.; RODRIGUEZ, M. Á.; FERNANDEZ, J. F. Long lasting phosphors: $SrAl_2O_4$:Eu, Dy as the most studied material. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 81, p. 2759-2770, 2018.

RUIZ-TORRES, R.; CHERNOV, V.; SALAS-CASTILLO, P.; ZÚÑIGA-RIVERA, N. J. *et al.* Effect of thermal treatment on luminescence properties of long persistent $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ synthesized by combustion method. **Optical Materials**, 101, 2020.

RUNOWSKI, M.; WOŹNY, P.; MARTÍN, I. R.; LAVÍN, V. *et al.* Praseodymium doped $YF_3$: $Pr^{3+}$ nanoparticles as optical thermometer based on luminescence intensity ratio (LIR)–Studies in visible and NIR range. **Journal of Luminescence**, 214, p. 116571, 2019.

SAMPAIO, D. V. **Estudo do sistema $Sr_{1-a-b}Al_2O_4:Eu_aDy_b$ sinterizado a laser e a vácuo**. 2016. - Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE - Brasil.

SAMPAIO, D. V.; SOUZA, N. R. S.; SANTOS, J. C. A.; SILVA, D. C. *et al.* Translucent and persistent luminescent $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$ ceramics. **Ceramics International**, 42, n. 3, p. 4306-4312, 2016.

SANTOS, J. C. A. D. **Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu**. 2016. - Departamento de Física - NPGFI, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE - Brasil.

SHI, C.; FU, Y.; LIU, B.; ZHANG, G. *et al.* The roles of $Eu^{2+}$ and $Dy^{3+}$ in the blue long-lasting phosphor $Sr_2MgSi_2O_7$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$. **Journal of Luminescence**, 122-123, p. 11-13, 2007.

SILVA, R. S. **Síntese e propriedade dietétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}CA_xTiO_3$ (0<x<0.30) sinterizadas a laser**. 2006. - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP.

SILVA, R. S. D.; HERNANDES, A. C., 2006, **Laser sintering of $BaTiO_3$ ceramics obtained from nanometric powders**. Trans Tech Publ. 1216-1220.

SINGH, B.; PARCHUR, A.; SINGH, R.; ANSARI, A. *et al.* Structural and up-conversion properties of $Er^{3+}$ and $Yb^{3+}$ co-doped $Y_2Ti_2O_7$ phosphors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 15, n. 10, p. 3480-3489, 2013.

SMET, P. F.; AVCI, N.; VAN DEN EECKHOUT, K.; POELMAN, D. Extending the afterglow in $CaAl_2O_4$: Eu, Nd persistent phosphors by electron beam annealing. **Optical Materials Express**, 2, n. 10, p. 1306-1313, 2012.

SOUZA, N.; SILVA, D.; SAMPAIO, D.; REZENDE, M. *et al.* Laser sintering of persistent luminescent $CaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$ $Dy^{3+}$ ceramics. **Optical Materials**, 68, p. 2-6, 2017.

SOUZA, N. R. S.; SILVA, D. C.; SAMPAIO, D. V.; REZENDE, M. V. S. *et al.* Laser sintering of persistent luminescent $CaAl_2O_4$:$Eu^{2+}Dy^{3+}$ ceramics. **Optical Materials**, 68, p. 2-6, 2017.

STEFANI, R.; RODRIGUES, L. C. V.; CARVALHO, C. A. A. D.; FELINTO, M. C. F. D. C. *et al.* Persistent luminescence of $Eu^{2+}$ and $Dy^{3+}$ doped barium aluminate ($BaAl_2O_4$: $Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$) materials. **Optical Materials**, 31, n. 12, p. 1815-1818, 2009.

TAI, L.-W.; LESSING, P. A. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of materials research**, 7, n. 2, p. 502-510, 1992.

TEOTONIO, E. E. D. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. (Tese de doutorado) - Instituto de química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012. 3527328378.

VISCOVINI, R. C. **Lasers de $CO_2$ estabilizados em frequencia e espectroscopia de alta resolução do $^{13}CD_3OD$**. 2000. - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, SP.

WANG, D.; YIN, Q.; LI, Y.; WANG, M. Concentration quenching of $Eu^{2+}$ in $SrO\cdot Al_2O_3$: $Eu^{2+}$ phosphor. **Journal of luminescence**, 97, n. 1, p. 1-6, 2002.

WIGLUSZ, R.; GRZYB, T. Sol–gel synthesis of micro and nanocrystalline $BaAl_2O_4$: $Eu^{3+}$ powders and their luminescence properties. **Optical Materials**, 36, n. 2, p. 539-545, 2013.

WILL, G. **Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Springer Science & Business Media, 2006. 3540279865.

WU, S.; PAN, Z.; CHEN, R.; LIU, X. **Long afterglow phosphorescent materials**. Springer, 2017. ISBN 978-3-319-60419-0.

WYBOURNE, B. G. Spectroscopic properties of rare earths. 1965.

XU, J.; TANABE, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. **Journal of Luminescence**, 205, p. 581-620, 2019.

ZHUANG, Y.; KATAYAMA, Y.; UEDA, J.; TANABE, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. **Optical Materials**, 36, n. 11, p. 1907-1912, 2014.

# *Produção acadêmica durante o período do doutorado*

1. **SILVA, D.C.**; LIMA, A.S.; SILVA, J.H.L.; REZENDE, M.V.S.; SAMPAIO, D.V.; BALLATO, J.; SILVA, R.S. Laser sintering and influence of the Dy concentration on $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$, $Dy^{3+}$ persistent luminescence ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 3629-3634, 2021.

2. DÓRIA, A.R.; SANTOS, G.O.S.; PELEGRINELLI, M.M.S.; **SILVA, D.C.**; MATOS, D.B.; CAVALCANTI, E.B.; SILVA, R.S.; BANDA, G.R.S.; EGUILUZ, K.I.B. Improved 4-nitrophenol removal at $Ti/RuO_2$-$Sb_2O_4$-$TiO_2$ laser-made anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 23634-23646, 2021.

3. SAMPAIO, D.V.; PENA, R.B.; MOULTON, B.J.A.; REZENDE, M.V.; **SILVA, D.C.**; SILVA, R.S.; CUNHA, T.R.; MASTELARO, V.R.; ZANOTTO, E.D.; PIZANI, P.S. Chromium in lead metasilicate glass: Solubility, valence, and local environment via multiple spectroscopy. **Ceramics International**, v. 48, p. 173-178, 2021.

4. DÓRIA, A.R.; GONZAGA, I.M.D.; SANTOS, G.O.S.; PUPO, M.; **SILVA, D.C.**; SILVA, R.S.; RODRIGO, M.A.; EGUILUZ, K.I.B.; BANDA, G.R.S. Ultra-fast synthesis of $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ anodes with superior electrochemical properties using an ionic liquid and laser calcination. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129011, 2021.

5. SANTOS, J.C.A.; SILVA, E.P.; SAMPAIO, D.V.; **SILVA, D.C.**; SOUZA, N.R.S.; KUCERA, C.; BALLATO, J.; SILVA, R.S. Effect of the $Ce^{3+}$ concentration on laser-sintered YAG ceramics for white LEDs applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, p. 3673-3678, 2020.

6. **SILVA, D.C.**; SAMPAIO, D.V.; SILVA, J.H.L.; RODRIGUES, A.M.; PENA, R.B.; MOULTON, B.J.A.; PIZANI, P.S.; RINO, J.P.; SILVA, R.S. Synthesis of $PbO{\cdot}SiO_2$ glass by $CO_2$ laser melting method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 522, p. 119572, 2019.