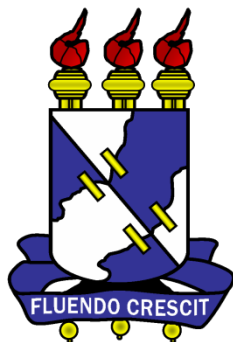


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

Núcleo de Pós Graduação em Física



Estudo da luminescência persistente em cerâmicas de

$Sr_{(1-y-z)}B_xAl_{(2-x)}O_4: Eu_y, Dy_z$ sinterizadas a laser.

Aluna: Ylla Grasielle dos Santos Alves

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

Fevereiro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"

Ylla Grasielle dos Santos Alves

***Estudo da luminescência persistente em cerâmicas de
 $Sr_{(1-y-z)}B_xAl_{(2-x)}O_4: Eu_y, Dy_z$ sinterizadas a laser.***

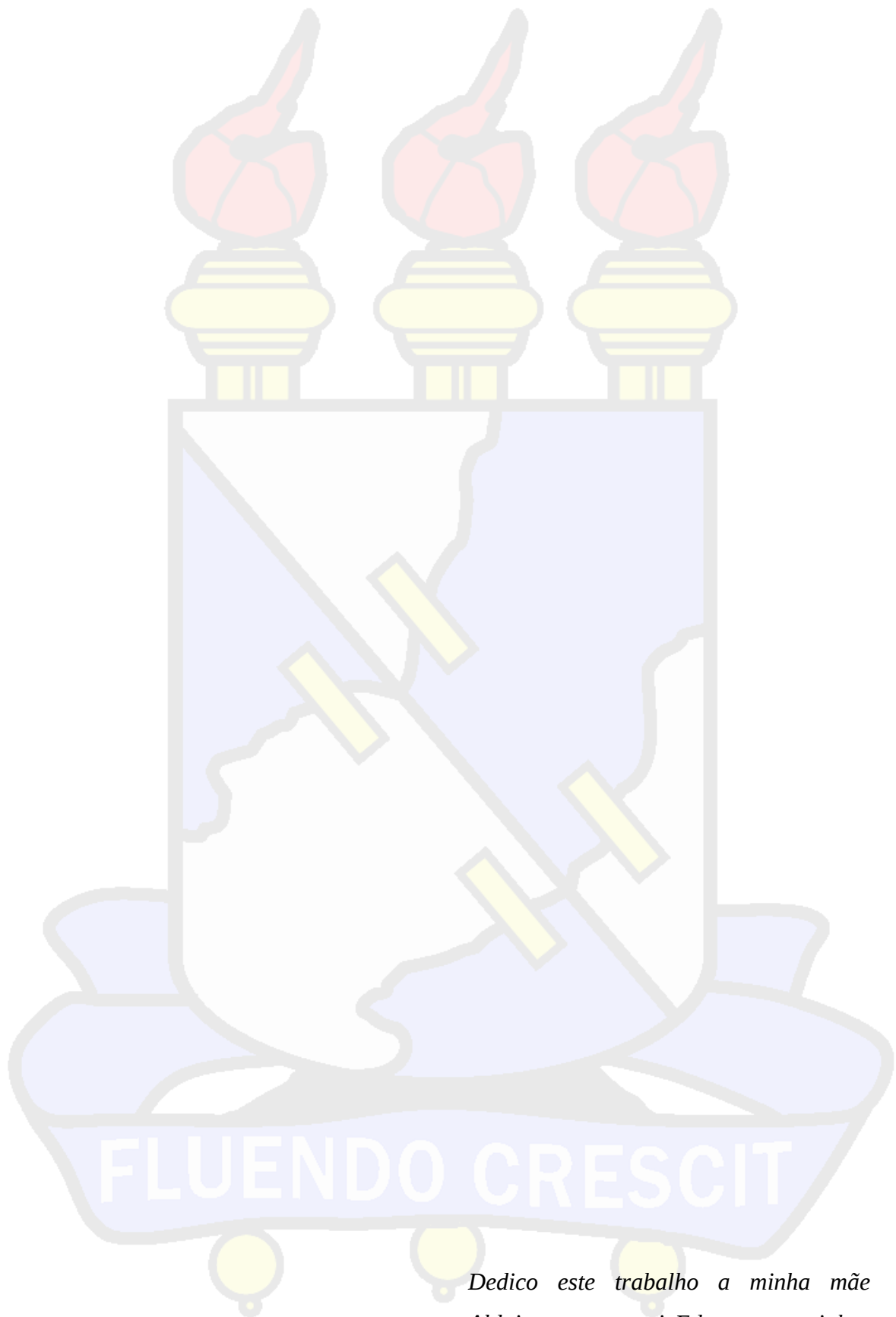
Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva

FLUENDO CRESCIT

São Cristóvão

2015



*Dedico este trabalho a minha mãe
Aldair, ao meu pai Edson e as minhas
irmãs Carol e Izabela.*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pois sem ele nada disso seria possível. Obrigada senhor por não me deixar fraquejar nos momentos em que eu acreditava que não tinha mais forças pra lutar.

Agradeço a minha mãe Aldair por todos os sacrifícios que fez e faz por mim, sei que não foram poucos. Agradeço pelo apoio e pelo amor que me deu nessa trajetória de minha vida. Agradeço ao meu padrasto Edson por tudo que fez e faz por mim, pois não tenho dúvida que tu és um presente de Deus em minha vida. Amo muito vocês! Agradeço as minhas irmãs Carol e Izabela pela força que me deram quando precisei, por aturar meus estresses nos momentos que acreditava que ia “surtar”, obrigada por tudo. Agradeço a minha segunda mãe Guguinha pelo amor que tem por mim e pelas orações que sempre faz pra mim.

Agradeço imensamente ao meu orientador Ronaldo pela oportunidade de trabalhar no grupo de pesquisa, pela confiança depositada, pelos ensinamentos compartilhados não só de trabalho mas também de vida. Agradeço também aos colegas do grupo de pesquisa, em especial ao David, meu co-orientador, que contribuiu de forma bastante significativa para esse trabalho, com suas boas ideias e sua paciência.

Gostaria de agradecer também ao meu noivo Yuri, pela sua enorme paciência comigo, pois sei que não foi fácil me aturar. Obrigada por sempre está do meu lado nas horas que mais precisei. Eu sei bem que sem você tudo seria mais difícil. Obrigada por tudo, te amo muito. Agradeço também a família Mezanino e a galera da sala 6B, por toda união que mantivemos nessa jornada tão difícil. Aos cafés nas longas madrugadas, que não foram poucas. Agradeço aos amigos que conquistei Yvens, Fernando, Fabinara, pessoas essas que quero levar sempre comigo.

Agradeço aos grandes amigos Edielma, Thiago, Erilaine e Helena pelos momentos de aprendizado, descontração e pela força que me deram em muitos momentos difíceis. Em especial agradeço a minha grande amiga Ivani pela força que me deu nessa batalha, pelas vezes que chorou junto comigo, esses momentos fizeram com que amadurecemos muito. Agradeço as amigas Larissa e Jacqueline que mesmo longe se fizeram presentes. Obrigada aos professores do NPGFI pelos ensinamentos, ao grupo OPTMA – UFAL pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência. Enfim, a todos que contribuirão de forma significativa para a realização desse trabalho. Muito obrigada a todos!

*“Ando devagar por que
já tive pressa
E levo esse sorriso por
que já chorei demais
Hoje me sinto mais forte
Mais feliz, quem sabe
Só levo a certeza
De que muito pouco sei
Ou nada sei.”*

(Almir Sater – Tocando em frente).

Sumário

Sumário	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Tabelas	v
Lista de Figuras	v
1. Introdução e Objetivos.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Estruturação do trabalho	5
1.3. Objetivos.....	5
2. Revisão Bibliográfica.....	7
2.1. Luminescência	7
2.2. Elementos Terras Raras	9
2.3. Sinterização.....	14
2.4. O Aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4)	17
2.5. O boro na matriz do SrAl_2O_4	20
2.6. Modelos de Luminescência Persistente para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	21
2.6.1. O modelo de Dorenbos	22
2.6.2. O modelo de Clabau	23
3. Materiais e Métodos	25
3.1. Método de Pechini	25
3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria	26
3.3. Difratomia de Raios X.....	28
3.4. Método Rietveld	31
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.6. Sinterização a Laser	35
3.7. Fotoluminescência.....	38
3.7.1. Espectros de Emissão e Excitação.....	38
3.7.2. Tempo de Luminescência.....	39
3.7.3. Transmissão Óptica	40
4. Resultados e Discussões.....	42
4.1. Síntese.....	42
4.2. Sinterização.....	46

4.3. Análise Estrutural do SrAl_2O_4	56
4.3.1. Espectros de emissão/ excitação fotoluminescente	58
4.3.2. Tempo de luminescência	67
4.3.3. Transmitância	69
5. Conclusões	71
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	74
Referências Bibliográficas	75

Resumo

Materiais que apresentam emissão de luz por um longo período de tempo, mesmo após cessada a excitação, atraem a curiosidade de cientistas há muito tempo. Este fenômeno, ao qual dar-se o nome de luminescência persistente, tem ganhado bastante visibilidade científica e tecnológica devido ao seu grande potencial de aplicação. Dentre os materiais que apresentam esse fenômeno, o aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4) que, quando dopado e codopado com íons terras raras, apresenta luminescência persistente visível a olho nu. Por outro lado, a adição de boro no SrAl_2O_4 vem sendo bastante estudada devido as suas significativas contribuições nas propriedades ópticas e estruturais. Adicionalmente, com o objetivo de otimizar as propriedades físicas e químicas de materiais cerâmicos, diversos métodos de síntese e sinterização vem sendo aplicados. Dentre esses métodos a técnica de sinterização a laser, que baseia-se na utilização de um laser de CO_2 como principal fonte de calor, tem sido apresentada como um importante método para sinterização de materiais cerâmicos. Neste trabalho foi investigada a influência do boro nas propriedades físicas, principalmente óptica e estrutural, de cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y , Dy_z (SABED) sinterizadas a laser. A síntese dos pós de SABED foi feita pelo método de Pechini e analisadas pelas técnicas de Análise térmica diferencial, Termogravimetria e Difração por Raios X. As cerâmicas de SABED apresentaram boa homogeneidade microestrutural e transparência de até 50% quando sinterizadas a uma densidade de potência de $(3,1 \pm 0,3) \text{ W/mm}^2$ com tempo de patamar de 30 segundos. Em todas as amostras foi observada uma boa intensidade luminescente, visível a olho nu por até 10min, com banda de emissão característica do Eu^{2+} (centrada em 512nm). É importante ressaltar que todo o processo foi realizado em atmosfera aberta. Finalmente, a adição de boro melhorou significativamente a microestrutura, transparência e a intensidade luminescente a olho nu.

Abstract

Materials that have light emission for a long period of time even after ceasing the excitation attract curiosity of scientists for a long time. This phenomenon is named persistent luminescence and it has obtained scientific and technological visibility due to its great potential of applications. Among the materials that present this phenomena, it can be cited the strontium aluminate (SrAl_2O_4) that, when doped or co-doped with rare earth ions, presents naked eye visible persistent luminescence. On the other hand, the boron addition in the SrAl_2O_4 lattice has been studied due to contribution onto optical and structural properties. Additionally, in order to optimize the physical and chemical properties of the ceramic materials, several synthesis and sintering methods have been used. Among these methods, the laser sintering technique, which a CO_2 laser as used as the main heat source, has been presented as an important method for the sintering of ceramic materials. In this work, it was studied the boron influence about the physical properties, particularly on the optical and structural properties, in laser sintered $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}_y,\text{Dy}_z$ (SABED) ceramics. The SABED powders synthesis was developed by the Pechini's method and analysed by the differential thermal analysis, thermogravimetry and X-Ray diffraction techniques. The SABED ceramics showed good microstructural homogeneity and transparency of up to 50% when sintered at a density power of $(3.1 \pm 0.3) \text{ W/mm}^2$ for 30 s. In all the samples were observed a good naked eye visible luminescence intensity for up to 10 minutes, with a characteristic Eu^{2+} band emission (centered at 512 nm). It is important to note that throughout process was performed at open atmosphere. Finally, the boron addition contributed significantly to improve the microstructure, transparency and naked eye luminescence intensity.

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Composições e cores de emissão de diversos materiais com luminescência persistente superior a 1 hora [CLABAL <i>et al.</i> ,2005].	3
Tabela 2.1 - Classificação da luminescência de acordo com o estímulo utilizado e suas aplicações [BLASSE e GRABMAIER, 1994].	8
Tabela 2.2 - Configuração eletrônica dos átomos lantanídeos, do estado iônico mais estável 3+ e estados fundamentais dos íons 3+ [DRAKE, 2006. WYBOUNE, 1964. BINNEMANS, 2009].	13
Tabela 3.1 - Critérios de ajustes utilizados por Rietveld [PEREIRA, 2009]......	32
Tabela 4.1 - Proporções estequiométricas do material estudado.	42
Tabela 4.2 - Testes utilizados na amostra SABED3_2_1 para diferentes densidades de potência e suas respectivas incertezas respectivas incertezas.	51
Tabela 4.3 - Parâmetros de qualidade obtidos através do refinamento de Rietveld para amostras do $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y , Dy_z	56
Tabela 4.4 - Parâmetros de células teóricas obtidos por meio do refinamento de Rietveld	58
Tabela 4.5 - Comprimentos de onda de emissão e excitação máximas das composições produzidas.....	62

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente no nosso cotidiano.	2
Figura 2.1 - Abundância das Terras Raras na crosta terrestre [ABRÃO, 1994].	10
Figura 2.2 - Raio atômico e iônico de Terras Raras (TR) [MONTEIRO, 2005].	11
Figura 2.3 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon Gd^{3+} [WYBOURNE, 1965].	12
Figura 2.4 - Íons Ln^{3+} e suas respectivas cores emitidas [OLIVEIRA, 2012].	14
Figura 2.5 - Esquemática da (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase líquida [BARSOUM, 1997].	15
Figura 2.6 - Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão [MACEDO, 2003].	16
Figura 2.7 - Ilustração das estruturas cristalinas do $SrAl_2O_4$. (a) Estrutura monoclinica; (b) Estrutura hexagonal.	18
Figura 2.8 - Microestrutura das cerâmicas de $Sr_{0,97}Al_2O_4: Eu_{0,02}, Dy_{0,01}$ (SAED_2_1) obtidas à densidade de potência de $(2,7 \pm 0,3) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda [SOUZA, 2014].	19
Figura 2.9 - Mecanismo de fosforescência proposto por Dorenbos para aluminatos e silicatos [DORENBOS, 2005].	22
Figura 2.10 - Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ [CLABAU, 2005].	23
Figura 3.1 - Representação esquemática das reações químicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos [SILVA, 2006].	26
Figura 3.2 - Imagem ilustrativa das reações que podem ocorrer numa Análise Térmica Diferencial.	27
Figura 3.3 - Espectro de raios X contínuos e característicos para o Mo.	29
Figura 3.4 - Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.	30
Figura 3.5 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura [MALISKA, 2004].	35
Figura 3.6 - Aparato experimental utilizado na sinterização a laser.	36
Figura 3.7 - Curva de perfil do feixe de luz laser para o laser de CO_2 utilizado na sinterização das amostras.	37
Figura 3.8 - Curva exemplificando a rampa no processo de sinterização.	38
Figura 3.9 - Aparato experimental utilizado para a medida de transmitância óptica.	41
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese do $Sr_{1-y-z}B_xAl_{2-x}O_4: Eu_y, Dy_z$ (SABED) pelo método de Pechini.	43
Figura 4.2 - Curvas de DTA/TG para as soluções precursoras: (a) $Sr_{0,97}Al_{1,94}B_{0,06}O_4: Eu_{0,02}, Dy_{0,01}$ (SABED3_2_1); (b) $Sr_{0,97}Al_{1,9}B_{0,1}O_4: Eu_{0,02}, Dy_{0,01}$ (SABED5_2_1) e (c) $Sr_{0,97}Al_2B_{0,03}O_4: Eu_{0,02}, Dy_{0,01}$ (SABED3_2_1A), após a secagem a $100^\circ C/24h$	45
Figura 4.3 - Difratoograma de raio X para os pós calcinados a $600^\circ C/5h$ para as composições SABED3_2_1, SABED5_2_1 e SABED3_2_1A.	46

- Figura 4.4** - Microestrutura das cerâmicas do SABED3_2_1 sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(1,86 \pm 0,05)$ W/mm² e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda..... 48
- Figura 4.5** - Microestrutura das cerâmicas de SABED3_2_1 sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03)$ W/mm² e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda..... 48
- Figura 4.6** - Imagens de MEV de cerâmicas do SABED3_2_1 sinterizadas numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03)$ W/mm² e tempo de patamar de 30 s, (a) região central da fratura, (b) borda da fratura. 50
- Figura 4.7** - Base utilizada no processo de sinterização das amostras do SABED3_2_1 constituída do mesmo material da amostra. 50
- Figura 4.8** - Imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03)$ W/mm² e tempo de patamar de 30 s. Em detalhe temos a concentração de B, Eu e Dy respectivamente, a esquerda da figura tem-se o centro e a direita a borda da amostra. 52
- Figura 4.9** - Imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03)$ W/mm² e tempo de patamar de 30 s. Em detalhe temos a concentração de B, Eu e Dy respectivamente, a esquerda da figura tem-se o centro e a direita a borda da amostra. 53
- Figura 4.10** - Cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y, Dy_z (a) sem a irradiação UV, (b) depois de cessada a irradiação UV. 54
- Figura 4.11** - Difrátogramas de raios X das cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y, Dy_z para todas as composições estudadas sinterizadas a laser. 55
- Figura 4.12** - Difrátogramas de raios X de cerâmicas sinterizadas a laser ajustados pelo método de Rietveld utilizando o programa DBWS para as amostras (a) SABED3_2_1, (b) SABED5_2_1; (c) SABED3_2_1 A. 57
- Figura 4.13** - Espectros de excitação versus emissão versus intensidade luminescente para as cerâmicas de SABED sinterizadas a laser. a) SABED3_01_01; b) SABED3_05_05; c) SABED3_1_1. 60
- Figura 4.14** - Espectros de excitação versus emissão versus intensidade luminescente para as cerâmicas de SABED sinterizadas a laser. d) SABED3_2_1; e) SABED5_2_1; f) SABED3_2_1A. 61
- Figura 4.15** - Curva de nível do espectro SABED3_2_1 mostrando as regiões de excitação e emissão do material. 62
- Figura 4.16** - Espectro de excitação das cerâmicas de SrAl_2O_4 sinterizadas a laser com emissão em 512nm; (a) Amostras em que a concentração de boro foi mantida fixa e variou-se a concentração de Eu e Dy, as setas indicam o deslocamento das bandas; (b) Amostras em que variou-se a concentração do boro e manteve-se fixa a concentração de Eu e Dy. 64
- Figura 4.17** - Espectros de emissão de todas as amostras produzidas com excitação no comprimento de onda de máxima emissão, conforme Tabela 4.4..... 65
- Figura 4.18** - Espectros de emissão para todas as composições com excitação em 280 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} 66

Figura 4.19 - Espectros de emissão para o SAED_01_01 e SABED3_01_01 com excitação em 280 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} .	67
Figura 4.20 - Curvas de decaimento luminescentes para todas as composições produzidas e sinterizadas a laser.	68
Figura 4.21 - Curvas de transmissão óptica de todas as cerâmicas estudadas no presente trabalho.	69
Figura 4.22 - Curvas de transmissão óptica para o SABED3_2_1 e SAED_2_1.	70

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

O estudo de materiais luminescentes que apresentam emissão de luz por um longo período de tempo, ainda que cessada a excitação, vem recebendo uma atenção especial da comunidade científica nas últimas décadas, despertando o interesse de estudo tanto na área teórica quanto experimental. O primeiro relato científico a respeito desta propriedade, datado do início do século XVII, vem da descoberta da pedra de Bologna, sendo esse um material que emite luz amarelada por longo período (persistente) quando irradiada com luz solar [MONTEIRO, 2005]. Hoje se sabe que ela apresenta esta característica devido as impurezas monovalentes de cobre em sua composição de BaS [LATUSAARI *et al.*, 2012].

A primeira aplicação comercial de materiais luminescentes veio há cerca de 100 anos atrás, com a descoberta do ZnS:Cu. Entretanto, esse composto apresenta uma extrema sensibilidade à umidade, o que torna sua aplicação bastante restrita [BRITO *et al.*, 2012]. Por um longo período a pesquisa envolvendo materiais luminescentes de longa duração permaneceu praticamente estática. Entretanto, no fim dos anos 90 ocorreu um grande “boom” com a descoberta de uma nova classe de materiais: os aluminatos de estrôncio e cálcio dopados e codopados com íons terras raras e apresentados por Matsuzawa [MATSUZAWA *et al.*, 1996], em um trabalho que atualmente possui 847 citações no ISI. Além disso, quando codopados com o Boro, há uma melhora significativa nas propriedades ópticas destes materiais [NIITTYKOSKI *et al.*, 2004].

Desde então os olhos da sociedade científica tem se voltado para as pesquisas que têm como principal objetivo descobrir novos materiais e também melhorar as propriedades dos já existentes. Esses materiais apresentam uma ampla gama de aplicações, sendo bastante comuns na utilização como artigos de decoração e

equipamentos de sinalização, sinais de tráfego, sinais de emergência, roupas de segurança, pigmentos cerâmicos luminescentes com aplicação em letreiros luminosos, pisos e revestimentos para logomarcas e fachadas personalizadas, sinalização de perigo etc. [CLABAU *et al.*, 2005]. Na Figura 1.1 são ilustradas algumas aplicações de materiais com luminescência persistente no nosso cotidiano.

Na literatura alguns mecanismos são propostos para explicar o fenômeno de luminescência persistente nestes materiais. Embora haja divergências, é consenso que o armazenamento de energia luminosa ocorra devido aos defeitos do material. De modo geral, a maioria dos estudos sobre os mecanismos de luminescência persistente são voltados para compostos dopados com íons európio divalente (Eu^{2+}) e codopados com íons terras raras trivalentes (TR^{3+}). Todavia, os mecanismos propostos ainda são escassos e na maioria das vezes qualitativo [BRITO *et al.*, 2012. DORENBOS, 2009]. Na Seção 2.5 será apresentado em maior detalhe os mecanismos atualmente aceitos.



Figura 1.1 - Exemplos de aplicações de materiais que apresentam luminescência persistente no nosso cotidiano.

Na Tabela 1.1 são apresentados vários materiais que apresentam propriedades fosforescentes bem como a sua cor característica. Com o intuito de aprofundar o conhecimento a respeito das propriedades luminescentes desses aluminatos, diversos

métodos e condições de síntese vem sendo testados. O método convencionalmente utilizado é o da Reação de estado sólido. Entretanto este método possui algumas desvantagens das quais podemos citar a necessidade de altas temperaturas de calcinação e baixo grau de homogeneização.

Tabela 1.1 - Composições e cores de emissão de diversos materiais com luminescência persistente superior a 1 hora [CLABAL *et al.*,2005].

Aluminatos	$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (verde) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (azul) $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (verde) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (verde) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ (púrpura) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (verde) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (verde) $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (verde) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ (verde) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B}^{3+}$ (azul) $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ (azul) $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ (azul escuro)
Silicatos	$\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul a verde) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (vermelho) $\text{CdSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ (laranja) $\text{CdSiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ (rosa)
Aluminosilicatos	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul) $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (verde) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}$ (púrpura) $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (amarelo) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (azul)
Outros óxidos	$(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Ga}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (verde) $\text{MO}:\text{Eu}^{3+}$ (laranja a vermelho) $\text{SrO}:\text{Pb}^{2+}$ (púrpura) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (vermelho) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$ (vermelho) $\text{MgGeO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}$ (vermelho)
Oxidosulfetos	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ (laranja a vermelho) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ (laranja/vermelho) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}^{3+}$ (amarelo/laranja)
Sulfetos	$\text{ZnS}:\text{Cu}^{+}, \text{Co}^{2+}$ (verde) $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ (vermelho) $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ (azul) $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Ho}^{3+}$ (amarelo)

Para contornar esses problemas outros processos de produção têm sido empregados, como por exemplo, o método de combustão [MOTHUDI *et al.*, 2009], o método Sol-gel [PENG *et al.*, 2004] e o método Pechini [CHEN *et al.*, 2011]. A vantagem destes métodos é a possibilidade da utilização de temperaturas de calcinação mais baixas e um melhor grau de homogeneidade. Em particular o método Pechini é interessante devido a seu baixo grau de complexidade durante o preparo da amostra, possibilidade de obtenção do material com partículas nanométricas e a não utilização de reagentes excessivamente dispendiosos [TAI e LESSING, 1992].

Como o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades dos aluminatos na forma de cerâmicas, é necessário obter um corpo compacto e denso. Para isso é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posteriormente um processo adicional para sinterização do compacto. Para isso convencionalmente utiliza-se um forno resistivo, entretanto métodos não convencionais vêm sendo utilizados com maior frequência. Dentre eles um método que tem apresentado bons resultados é o de sinterização a laser [SILVA e HERNANDES, 2006; MACEDO *et al.*, 2003]. Neste processo, um laser tipicamente de CO₂, é utilizado como principal fonte de aquecimento para a sinterização dos corpos cerâmicos. As principais vantagens deste método, consistem na rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000 °C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão [MACEDO, 2003; SILVA, 2006].

Em conjunto com a utilização dos métodos não convencionais, muitas modificações têm sido reportadas na literatura devido à utilização do laser de CO₂ no processamento de diversos materiais. No Bi₄Ge₃O₁₂ [MACEDO *et al.*, 2004], por exemplo, foi observado que as cerâmicas tratadas a laser apresentaram um maior grau de transparência e melhor eficiência de cintilação quando comparadas com as cerâmicas

sinterizadas convencionalmente em forno elétrico. Em vidros e vitrocerâmicas tratadas a laser também são observadas modificações em suas propriedades, como por exemplo, a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} em vidros silicatos co-dopados com alumínio [WILHELM *et al.*, 2004].

1.2. Estruturação do trabalho

Esta dissertação foi organizada em seis capítulos. No primeiro capítulo uma revisão geral do tema a ser discutido é realizada, apresentando as motivações e objetivos a serem alcançados neste trabalho. O segundo capítulo traz uma abordagem sobre os fundamentos teóricos bem como uma revisão bibliográfica sobre alguns assuntos considerados fundamentais para o entendimento deste trabalho. No terceiro capítulo os conceitos básicos sobre os métodos e técnicas experimentais aplicados e as condições experimentais empregadas para a realização da produção e caracterização dos materiais a serem estudados. No quarto capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Este capítulo está subdividido em quatro seções sequenciadas da seguinte forma: 4.1 - Síntese dos pós; 4.2 - Sinterização a laser; 4.3 - Propriedades estruturais; e 4.4 - Caracterização fosforescente dos corpos cerâmicos produzidos. O quinto capítulo consiste na apresentação das conclusões obtidas até o presente momento. O sexto e último capítulo apresentam propostas e ideias futuras para a continuidade do trabalho bem como o aprimoramento dos resultados obtidos. Por fim são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como base para a realização deste trabalho.

1.3. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos a produção e o estudo das propriedades fosforescentes de cerâmicas de aluminato de estrôncio dopadas com diferentes

concentrações de B, Eu e Dy ($\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y , Dy_z) sinterizadas a laser. Com o intuito de melhorar as características não só micro estrutural como também ópticas das amostras, foram produzidas nesse trabalho amostras com a inserção e adição do boro na matriz do aluminato de estrôncio.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Luminescência

Luminescência é o fenômeno de conversão de certos tipos de energia em forma de luz de comprimento de onda característico e é observado tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos. A palavra luminescência tem origem no latim (límen = luz), sendo inicialmente citada como *luminescentz* pelo físico historiador Eilhardt Wiedemann em 1888 [VALEUR, 1994].

A luz emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho [BLASSE e GRABMAIER, 1994]. Para ter importância tecnológica, um material luminescente deve ser facilmente excitado por uma fonte apropriada e ter uma alta eficiência quântica, a qual é definida como a razão entre a energia absorvida e a energia emitida na forma de luz [RONDA, *et al.*, 2006].

Os vários fenômenos luminescentes são nomeados de acordo com o tipo de radiação utilizada para gerar a emissão. Na Tabela 2.1 são apresentados vários tipos de fenômenos relacionados à luminescência juntamente com a fonte de excitação utilizada em cada processo e suas respectivas aplicações.

O fenômeno luminescência é subdividido em dois processos: a *fluorescência* e a *fosforescência*. A fluorescência é um processo no qual a luminescência ocorre simultaneamente à irradiação, envolvendo transições permitidas pela regra de seleção espectroscópica podendo ser classificada como um fenômeno de curta duração ($\leq 10^{-8}$ s); já a fosforescência é um fenômeno de longa duração que pode durar desde 10^{-8} s há até algumas horas depois de cessada a excitação [MCKEEVER, 1985].

O processo de luminescência é o resultado de três etapas: i) o processo de conversão, em que a energia da radiação incidente é convertida em pares elétron-buraco. ii) O processo de transferência em que a energia de recombinação do par elétron-buraco

é transferida para os íons luminescentes. iii) O processo de emissão em que o íon luminescente retorna do estado excitado para o estado fundamental [BLASSE, 1994].

Alguns materiais cristalinos possuem propriedades luminescentes intrínsecas, como, por exemplo, o $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [BLASSE, 1994]. No entanto, outros precisam de um ou mais íons ativadores ou impurezas em sua estrutura para apresentar propriedades luminescentes. Os íons ativadores comumente utilizados são os íons terras raras e os metais de transição. Em muitos casos a matriz hospedeira absorve a energia de excitação e transfere para o íon ativador, quando este não pode ser excitado devido às transições proibidas, de modo que a matriz hospedeira atue como um sintetizador [RONDA, 2008].

Tabela 2.1 - Classificação da luminescência de acordo com o estímulo utilizado e suas aplicações [BLASSE e GRABMAIER, 1994].

Tipo de luminescência	Fonte de excitação	Aplicações
Fotoluminescência	Luz visível ou UV	Botões de interruptores de luz, Sinalizadores de emergência
Radioluminescência	Radiação ionizante	Medicina nuclear Dosimetria
Catodoluminescência	Raios catódicos	Tubos de raios catódicos de televisores (CRT) Monitores de computadores
Termoluminescência	Radiação ionizante	Dosimetria Datação arqueológica
Quimioluminescência	Energia química	Investigações criminais (Luminol)
Eletroluminescência	Corrente elétrica	Diodos emissores de luz (LEDs)
Bioluminescência	Reagente químico que faz parte do metabolismo de um ser vivo	Vaga-lumes, algas peixes abissais

A busca de novos materiais com luminescência persistente tem sido constante nas últimas décadas. Até meados da década de 1990 tanto o desenvolvimento de materiais quanto a compreensão do fenômeno não havia ocorrido. Após a descoberta do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e do $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ a corrida para a descoberta de novos materiais com luminescência persistente foi alavancada. O brilho e o tempo de vida

desses dois materiais ofuscaram completamente o papel de destaque de seu precursor mais importante, o ZnS: Cu, Co. No entanto, um levantamento a respeito da produção científica direcionada a materiais luminescentes nos últimos 16 anos, mostra que apenas uma pequena quantidade destes materiais tem emissão suficientemente intensa para considerar seu uso em aplicações práticas [BEM, 2010].

Hoje em dia, os materiais luminescentes são utilizados em diversas aplicações incluindo, displays de TV, monitores de computador, osciloscópios, telas de radar e displays de dispositivos eletrônicos em geral. Sua aplicação pode ser adotada também em sistemas de iluminação como lâmpadas fluorescentes tipo padrão [MONTEIRO, 2005].

2.2. Elementos Terras Raras

A descoberta das terras raras (TR) é um fato histórico bastante polêmico, uma vez que há certa dúvida em relação a quem foi a primeira pessoa a descobrir esses elementos. Acredita-se que o mineralogista suíço A. F. Cronstedt, em 1751, foi o primeiro cientista a descobrir um elemento das terras raras, o cério, a partir da cerita. Entretanto, outras fontes apontam Carl Axel Arrhenius como primeiro a realizar tal façanha, através da descoberta de um mineral escuro “ytterbite” em 1787 na vila de Ytterby localizada na Suécia [MARTINS e ISOLANI, 2005].

Atualmente, essa denominação “terras raras” é considerada uma conotação histórica, tendo em vista que este termo surgiu na época da descoberta destes elementos. Nesta época os lantanídeos eram sempre encontrados incorporados em minerais (terras) e a sua extração era realizada de uma forma muito trabalhosa e muito pouco rentável, fazendo com que a quantidade obtida fosse muito pequena. Por esta razão surgiu a expectativa de que eram bastante raros na natureza e o surgimento do termo terras raras foi adequado [OLIVEIRA, 2012].

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é recomendado usar a expressão “metais das terras raras” para os elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) – o escândio (Sc) e o ítrio (Y), [BLASSE, 1994]. Atualmente sabe-se que os elementos terras raras não são tão raros, a sua abundância na crosta terrestre é relativamente alta [ABRÃO, 1994]. Os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre são o túlio (0,3 ppm) e o lutécio (0,7 ppm), no entanto são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) por exemplo [GREENWOOD e EARNSHAW, 1997].

Os TR com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar. A Figura 2.1 apresenta a abundância na crosta terrestre dos TR, com uma significativa predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados [ABRÃO, 1994]. Além disso, a Figura 2.1 mostra também uma significativa predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados.

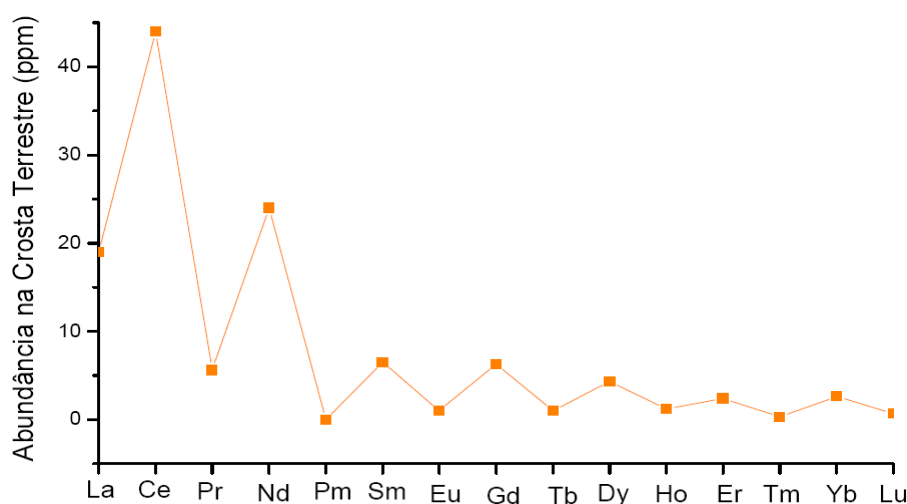


Figura 2. 1 - Abundância das Terras Raras na crosta terrestre [ABRÃO, 1994].

Na Figura 2.2 são apresentados os raios atômicos e iônicos dos TR. Estes elementos apresentam o fenômeno de “contração lantanídica”, a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número

atômico. A causa do aparecimento da contração lantanídica é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital. Com o aumento do número atômico, o número de elétrons 4f aumenta progressivamente em uma unidade, porém, a blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f, resulta em um aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo. O aumento no raio atômico apresentado pelos elementos Eu (Z= 63) e Yb (Z = 70) decorre do fato de que estes elementos apresentam a camada de valência semi e completamente preenchida respectivamente [WYBOURNE, 1965].

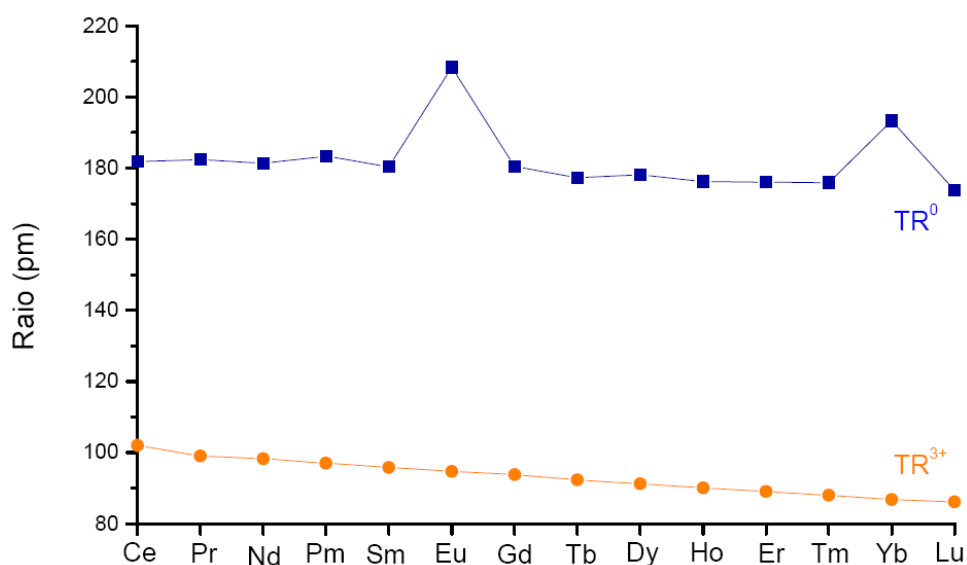


Figura 2.2 - Raio atômico e iônico de Terras Raras (TR) [MONTEIRO, 2005].

Os elementos lantanídeos (Ln) tem em comum a estrutura eletrônica do Xe $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$ com dois ou três outros elétrons $[Xe] 4f^N 6s^2$ ou $[Xe] 4f^N 5d 6s^2$ (Tabela 2.2), de maneira que os elétrons de valência dos lantanídeos metálicos encontram-se nas subcamadas 5d e 6s. À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais 4f são significativamente os mais afetados. Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando os íons terras raras trivalentes (TR^{3+}), os orbitais 5s e 5p estão mais externos (Figura 2.3) que os orbitais 4f resultando na configuração $[Xe]4f^N$, onde N varia de 1-14 [TEOTÔNIO, 2004].

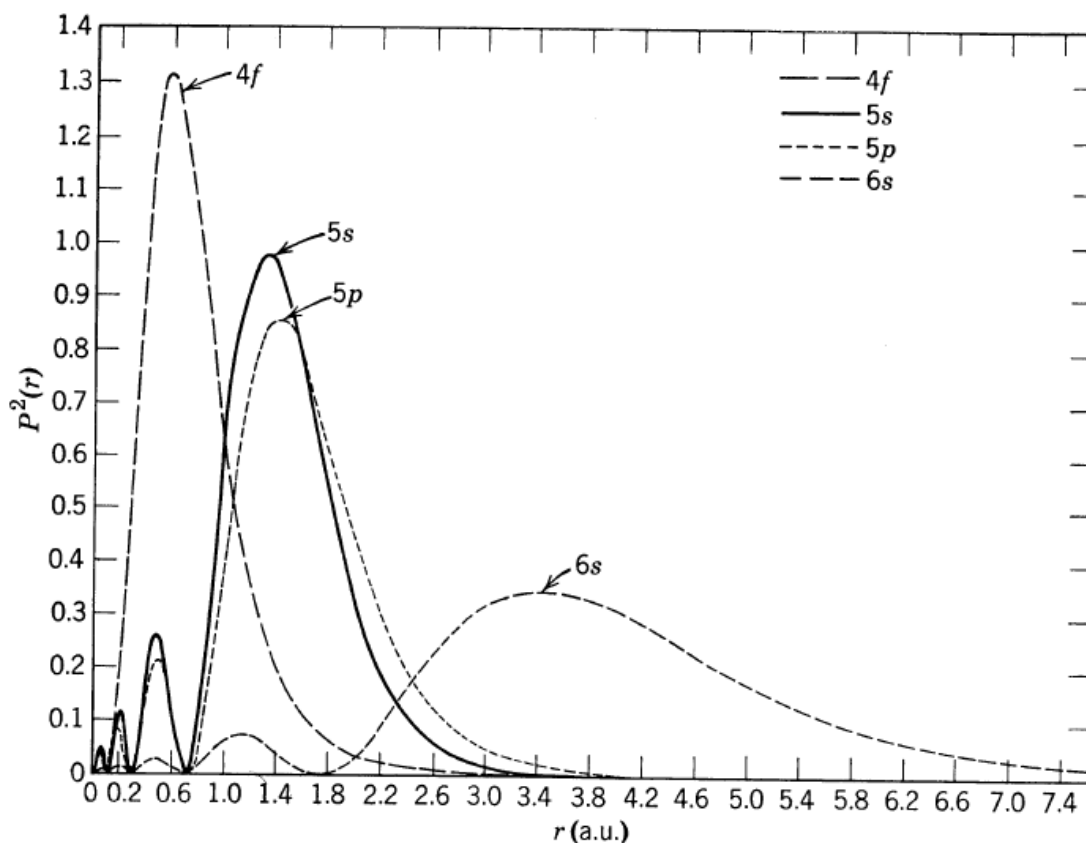


Figura 2.3 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s para o íon Gd^{3+} [WYBOURNE, 1965].

Dos estados de oxidação possíveis, o trivalente é o mais comum por ser mais estável termodinamicamente, podendo ocorrer com todos os TR. O estado de oxidação +2 pode ser encontrado em compostos no estado sólido como nos haletos binários, porém, sendo o mesmo, dificilmente encontrado em soluções devido a fácil oxidação para o estado +3, exceto no caso do íon Eu^{2+} que apresenta razoável estabilidade em solução aquosa [MONTEIRO, 2005].

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo termo $^{2S+1}L_J$, o qual determina os níveis permitidos para cada configuração, L é o momento angular orbital total e é representado por S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$) e assim por diante; S é o número quântico de momento angular de spin total e J o número quântico de momento angular total com degenerescência $2J+1$ [BLASSE, 1994].

Tabela 2.2 - Configuração eletrônica dos átomos lantanídeos, do estado iônico mais estável 3+ e estados fundamentais dos íons 3+ [[DRAKE, 2006](#), [WYBOUNE, 1964](#), [BINNEMANS, 2009](#)].

Elemento	Número Atômico Z	Ln	Ln ³⁺	Estado fundamental Ln ³⁺
Lantânio (La)	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	
Cério (Ce)	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	² F _{5/2}
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	³ H ₄
Neodímio (Nd)	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}
Promécio (Pm)	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄
Samário (Sm)	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Európio (Eu)	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Térbio (Tb)	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆
Disprósio (Dy)	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	⁶ F _{15/2}
Holmio (Ho)	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈
Érbio (Er)	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Túlio (Tm)	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆
Ítérbio (Yb)	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}
Lutécio (Lu)	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀

A faixa de emissão dos íons lantanídeos compreende uma vasta região, que abrange todo o espectro visível, e uma parte do espectro do infravermelho e do espectro ultravioleta. Entretanto, cada íon possui a sua região específica de emissão, Figura 2.4. O fato da camada 4f ser blindada eletronicamente pelas camadas mais externas 5s e 5p (Figura 2.3), faz com que os lantanídeos possuam características ópticas muito variadas e particulares, e também faz com que as interações entre os íons lantanídeos e o ambiente químico sejam muito fracas, resultando assim em linhas de transições ópticas muito finas, geralmente tratadas como monocromáticas [BINNEMANS, 2009].

Pr ³⁺ Sm ³⁺ Dy ³⁺ Ho ³⁺ Tm ³⁺ Yb ³⁺ Nd ³⁺ Er ³⁺	infravermelho
Eu ³⁺	vermelho
Sm ³⁺	laranja
	amarelo
Tb ³⁺	verde
	ciano
Tm ³⁺	azul
	violeta
Gd ³⁺	ultravioleta

Figura 2.4 - Íons Ln³⁺ e suas respectivas cores emitidas [OLIVEIRA, 2012].

2.3. Sinterização

A sinterização é um processo amplamente conhecido e utilizado desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos com o objetivo de aumentar a sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de joias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c [GERMAN, 1996]. No entanto, foi somente após a década de 1940 que a sinterização foi estudada cientificamente. Desde então, os desenvolvimentos notáveis em ciência de sinterização tem sido realizados [RANG, 2005].

Basicamente, o processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. A sinterização de estado sólido ocorre quando o pó compacto é totalmente densificado no estado sólido na temperatura de sinterização, enquanto a sinterização de fase líquida ocorre quando uma fase líquida está presente no pó compacto durante a sinterização [RANG, 2005], na Figura 2.5 estão esquematizados esses dois processos de sinterização. Na sinterização do estado sólido, a temperatura ideal de sinterização é frequentemente da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material [GERMAN, 1996].

As principais variáveis que determinam a sinterabilidade de um pó compacto podem ser divididas em duas categorias: variáveis materiais e variáveis do processo. As variáveis relacionadas com a matéria-prima ou pós de partida (variáveis materiais) incluem sua composição química, tamanho das partículas, morfologia, distribuição de tamanho das partículas, grau de aglomeração das partículas, etc. As variáveis de processo são principalmente variáveis termodinâmicas, tais como temperatura, tempo, clima, pressão, taxa de aquecimento e resfriamento, etc [RANG, 2005].

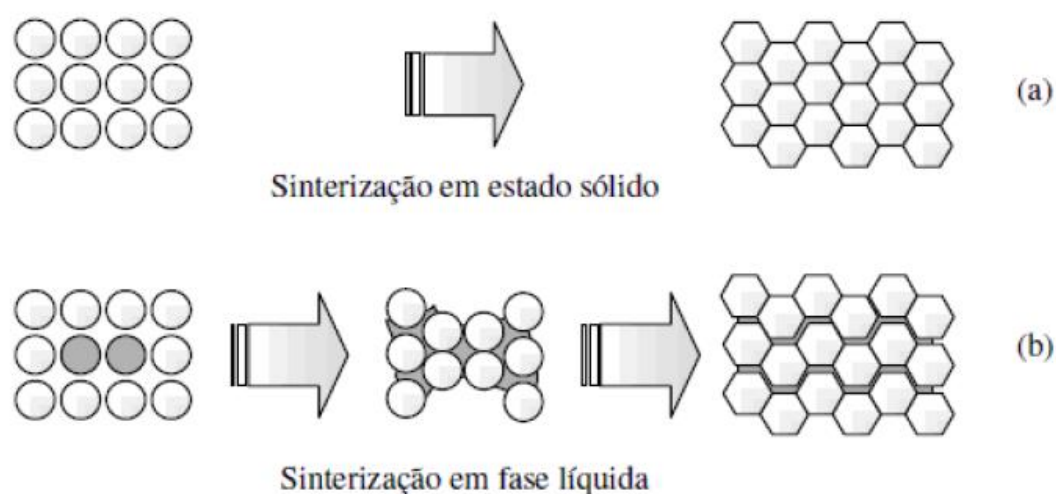


Figura 2.5 - Esquematização da (a) Sinterização em estado sólido; (b) Sinterização em fase líquida [BARSOU, 1997].

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais e componentes de metal e/ou pós cerâmicos com densidade controlada através da aplicação de energia térmica [RANG, 2005]. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar os poros, por meio de processos difusivos. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes. Para que a sinterização ocorra deve existir uma força motriz que impele o sistema. Esta força é a redução da energia interfacial total do sistema, que se dá de duas maneiras: (i) pela substituição da interface sólido-gás por sólido-sólido, que caracteriza o processo de densificação; (ii) pela diminuição da área superficial e de

interfaces do compacto, que caracteriza o crescimento de grão (Fig. 2.6) [KANG, 2005; MACEDO, 2003].

De uma maneira geral, a cinética de sinterização é subdividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. Esses estágios representam a evolução geométrica envolvida na transformação do pó num sólido. No estágio inicial, as partículas individuais do compacto a verde (quando o pó passa pela prensagem) se ligam através do crescimento do pescoço e formação de um contorno de grão na junção entre elas [CHIANG, BIRNIE e KINGERY, 1997]. O crescimento do pescoço é suficientemente pequeno para que os pescoços próximos cresçam independentes uns dos outros. Nesse estágio as partículas permanecem identificáveis, podendo ocorrer uma diminuição de sua rugosidade superficial, enquanto os poros mantêm uma estrutura tridimensional interconectada (porosidade aberta) [SOUZA, 2011].

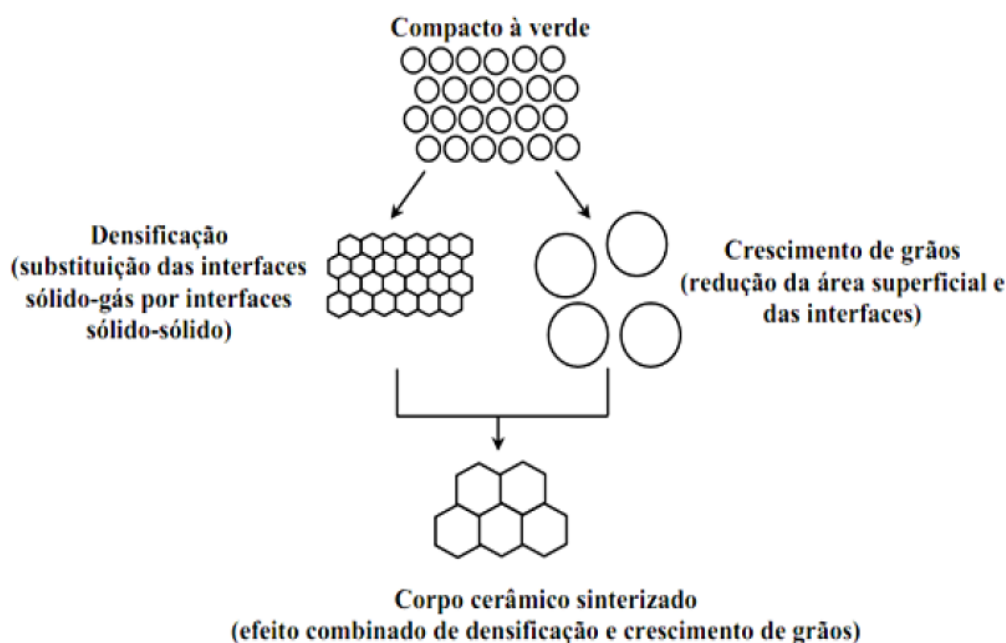


Figura 2.6 - Ilustração do processo de sinterização envolvendo os processos de densificação e crescimento de grão [MACEDO, 2003].

No estágio intermediário a estrutura dos poros é suavizada formando uma estrutura cilíndrica interconectada. As propriedades dos corpos sinterizados se

desenvolvem predominantemente neste estágio. Pode ocorrer considerável crescimento de grão nos últimos momentos acarretando numa porosidade em locais isolados da estrutura. O crescimento de grão torna-se mais efetivo a partir do último estágio de sinterização, no qual os poros tornam-se esféricos isolados. A eliminação destes poros é extremamente difícil nessa etapa devido aos gases aprisionados. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de vacâncias para o contorno do grão. A densificação torna-se mais sensível em relação ao tamanho do grão relativo e a atmosfera dos poros, sendo que qualquer gás aprisionado nos poros inibirá a densificação [GERMAN, 1996; CHIANG, BIRNIE e KINGERY, 1997].

2.4. O Aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4)

A família dos alcalinos terrosos dopada com Eu^{2+} e co-dopada com íons terras raras TR^{3+} (MAl_2O_4 : Eu^{2+} , R^{3+} ; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) tem atraído atenção de diversos pesquisadores nas últimas décadas por apresentar boa estabilidade química e luminescência persistente [BRITO *et al.*, 2012]. O fenômeno de luminescência persistente ocorre do fato de portadores de cargas gerados a partir da excitação, serem armadilhados em certos sítios de defeitos, de forma que seu desarmadilhamento é termicamente ativado, podendo estender a luminescência por um longo período de tempo, desde alguns segundos até mesmo várias horas [CLABAU *et al.*, 2005].

Desde a descoberta do SrAl_2O_4 : Eu^{2+} em 1966 por Host Lange [LANGE, 1966] e descrito dois anos mais tarde por Blasse e Brill [BLASSE e BRILL, 1968] junto com o CaAl_2O_4 : Eu^{2+} e BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , diversos trabalhos foram realizados nestes materiais, a exemplo da descoberta da luminescência persistente do SrAl_2O_4 : Eu^{2+} co-dopado, relatado por Matsuzawa em 1996 [MATSUZAWA *et al.*, 1996].

O aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4) apresenta duas estruturas cristalográficas: a estrutura monoclinica à baixa temperatura e a estrutura hexagonal à alta temperatura, com transição reversível entre as duas fases em torno de 650°C [ITO, *et al.*, 1977]. A Figura 2.7 apresenta as duas estruturas cristalinas do SrAl_2O_4 . A estrutura monoclinica descrita na Figura 2.7a, pertence ao grupo espacial P21 e possui parâmetros de rede $a = 8,447 \text{ \AA}$, $b = 8,816 \text{ \AA}$, $c = 5,613 \text{ \AA}$, $\beta = 93,42^\circ$ [SCHULZE e MUELLER-BUSCHBAUM, *et al.*, 1981]. A estrutura hexagonal descrita na Figura 2.7b, pertence ao grupo espacial P6_322 e possui parâmetros de rede $a = 5,140 \text{ \AA}$ e $c = 8,462 \text{ \AA}$ [FUKUDA e FUKUSHIMA, 2000].

A fase monoclinica apresenta dois sítios cristalográficos diferentes para o Sr^{2+} e distâncias médias Sr – O de $2,695 \text{ \AA}$ e $2,667 \text{ \AA}$. Os dois ambientes diferem somente por uma leve distorção em seus planos [CLABAU, 2005]. Os sítios dos dopantes e codopantes na matriz são determinados pelos raios iônicos dos compostos. Os íons Eu^{2+} ($1,20 \text{ \AA}$), Eu^{3+} ($1,01 \text{ \AA}$) e Dy^{3+} ($0,97 \text{ \AA}$) podem facilmente ocupar o sítio do Sr^{2+} ($1,21 \text{ \AA}$), com coordenação 6, devido a semelhança em seus tamanhos de raios iônicos [NAKAMURA, *et al.*, 2001]. Como os dois sítios cristalográficos do Sr^{2+} são muito semelhantes é esperado que os íons luminescentes (Eu^{2+}) estejam em ambos os locais [KAIYA, *et al.*, 2000].

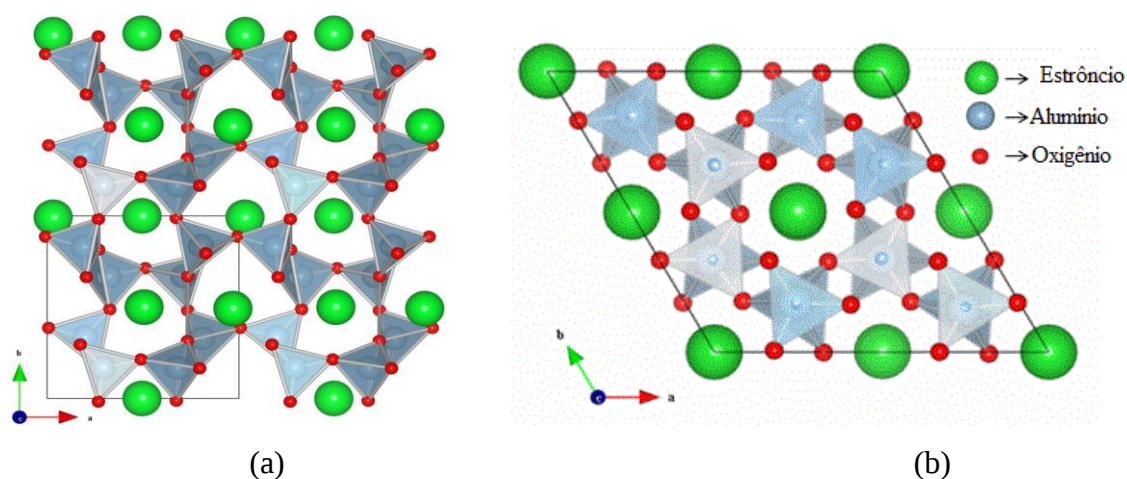


Figura 2.7 - Ilustração das estruturas cristalinas do SrAl_2O_4 . (a) Estrutura monoclinica; (b) Estrutura hexagonal.

O európio é geralmente introduzido na mistura da reação em seu estado oxidado (Eu^{3+}), porém a fosforescência aparece somente após um tratamento de redução do Eu. Geralmente, usa-se uma atmosfera redutora que normalmente é feita por um fluxo de mistura gasosa de 95 % N_2 + 5 % H_2 , para se obter Eu^{2+} [CLABAU *et al.*, 2005]. Em medidas de Mössbauer foi possível confirmar que nem todo o Eu^{3+} é reduzido para Eu^{2+} , e cerca de 5 a 10 % permanecem com valência 3+, seu estado mais estável [CLABAU, 2005].

Com o objetivo de identificar as contribuições que o boro pode trazer para a matriz do aluminato de estrôncio, na Figura 2.8 são exibidas imagens de MEV para amostra $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,01}$ que é o aluminato de estrôncio sem o boro, nomeado de (SAED_2_1) produzidas no nosso grupo de pesquisa [SOUZA, 2014].

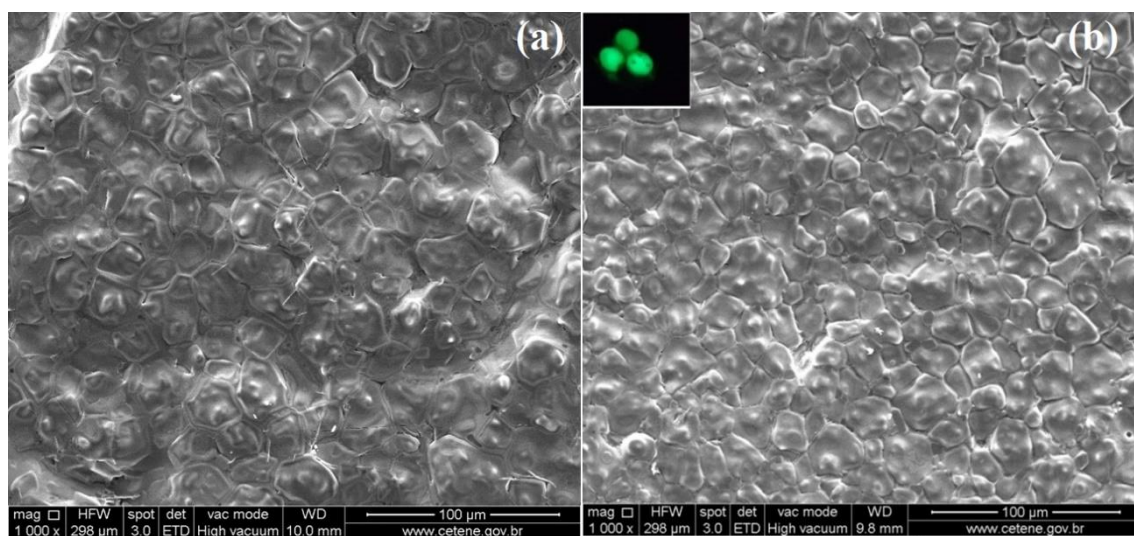


Figura 2.8 - Microestrutura das cerâmicas de $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}, \text{Dy}_{0,01}$ (SAED_2_1) obtidas à densidade de potência de $(2,7 \pm 0,3) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda [SOUZA, 2014].

Na Figura 2.8 é possível observar que o processo de densificação da cerâmica não aconteceu por completo e que a cerâmica apresenta uma morfologia com grãos disforme com a presença de trincas no centro (Fig. 2.8 a). Outro fato que pode ser constatado é a diferença de tamanho de grãos entre o centro e a borda da cerâmica. Este efeito é gerado pela perda de calor nas bordas, resultando assim em um menor tamanho

de grãos nesta região. No entanto, as amostras nessas condições quando irradiadas sob luz ultravioleta ou mesmo visível já apresentaram uma luminescência na cor verde (detalhe na Fig. 2.8b), de alta intensidade e de longa duração a olho nu. Este é um indício do processo de redução do európio ocorreu nestas amostras. No Capítulo 4 serão discutido com detalhes as contribuições que o boro trouxe para a matriz do aluminato de estrôncio não só nas características micro-estrutural como também em suas propriedades ópticas.

2.5. O boro na matriz do SrAl_2O_4

O elemento boro (B) vem sendo estudado por pesquisadores devido as suas contribuições significativas nas propriedades ópticas e estruturais nos aluminatos de estrôncio [KAYA, KARASU e KARACAOGLU, 2010]. As formas comerciais mais conhecidas desse dopante são H_3BO_3 (ácido trioxobórico) ou B_2O_3 (óxido bórico), e tem sido tradicionalmente utilizadas na indústria cerâmica como um fluxo por apresentar uma boa solubilidade em materiais óxidos [ROIG, 2008]. Esse fluxo age como agente dispersivo no material que o mesmo é inserido melhorando a difusão de massa. Geralmente compostos com essa finalidade apresenta baixo ponto de fusão, que é o caso do boro, isso quando comparado com outros elementos que apresentam essa finalidade.

Alguns autores demonstraram que a presença do boro no aluminato de estrôncio determina a formação da fase cristalina durante o tratamento térmico. O aumento da concentração de B pode influenciar na formação das fases dos aluminatos como SrAl_2O_4 e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ e para elevadas quantidades de B, há o favorecimento da formação da fase do $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (hexagonal e cúbica) [KAYA, KARASU e KARACAOGLU, 2010].

Geralmente o óxido de boro é usado como fluxo na síntese do aluminato de estrôncio, favorecendo o crescimento dos grãos. Recentemente alguns estudos

mostraram que a adição do óxido de boro pode promover um aumento significativo na intensidade da luminescência persistente no $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ [KAYA, KARASU e KARACAOGLU, 2010; CHEN, GU e Li, 2008; HARANATH, SHARMA e CHANDER, 2005].

Alguns autores tem afirmado que o boro pode deslocar o alumínio ou evaporar parcialmente durante o aquecimento. Em investigações anteriores, o óxido boro foi adicionado como uma fase extra sem participação na estequiometria [NIITYKOSKI, *et al.*, 2004]. De acordo com trabalhos da literatura, a adição do boro na solução é geralmente em substituição ao Al no quadro do SrAl_2O_4 , isso acontece pelo fato do Al apresentar raio iônico (0,53 Å) próximo ao raio do B (0,23 Å) [CHEN *et al.*, 2008; KAYA, KARASU e KARACAOGLU, 2010].

Muitos autores acreditam que a inserção do boro na matriz do SrAl_2O_4 resulta num aumento na intensidade luminescente para baixas concentrações de boro e para altas concentrações de boro o tempo de vida do material é diminuído [KAYA, KARASU e KARACAOGLU, 2010; ABANTI E KUTTY, 2003]. Existem diferenças na literatura a respeito do papel do boro na síntese de várias fases do sistema SrAl_2O_4 . As contribuições que o boro trás para as propriedades luminescentes ainda não tem uma relação bem definida, mas a sua presença tem sido investigada pelos pesquisadores com o objetivo de melhorar as propriedades luminescência dos aluminatos [ROIG, 2008].

2.6. Modelos de Luminescência Persistente para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

O número de materiais que apresentam luminescência persistente ainda é relativamente baixo. Além disso, o mecanismo por trás desse fenômeno ainda é incerto [EECKHOUT *et al.*, 2010]. No século 20, as aplicações deste fenômeno, foram utilizadas apesar da falta de uma explicação satisfatória [HOLSA, 2009]. A busca renovada para os mecanismos que explicassem o fenômeno foi estimulada pela

descoberta das propriedades de luminescência persistente do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ por Matsuzawa et al. [MATSUZAWA *et al.*, 1996]. Desde 1996 diversos mecanismos têm sido sugeridos como uma possível explicação deste fenômeno [EECKHOUT *et al.*, 2010]. A seguir será apresentada uma visão geral de dois mecanismos de luminescência persistente recentemente propostos e atualmente aceitos.

2.6.1. O modelo de Dorenbos

De acordo com Dorenbos [DORENBOS, 2005] o Eu^{2+} é excitado ocasionando a transferência de um elétron da camada 4f para a camada 5d. Como o nível da camada 5d deste íon encontra-se 0,017 eV abaixo da banda de condução (BC), o elétron é então transferido por energia térmica para a BC e posteriormente aprisionado pelo Dy que torna-se Dy^{2+} cuja profundidade da armadilha é de 0,9 eV. Finalmente, a liberação térmica desse elétron aprisionado ocorre posteriormente e há a recombinação, dando origem à luminescência (Fig. 2.9) [DORENBOS, 2005]. O modelo apresentado por Dorenbos ainda deixa a desejar, já que não apresenta alternativa para o fenômeno de luminescência persistente que ocorre em materiais sem codopantes, ou seja, com apenas o Eu^{2+} .

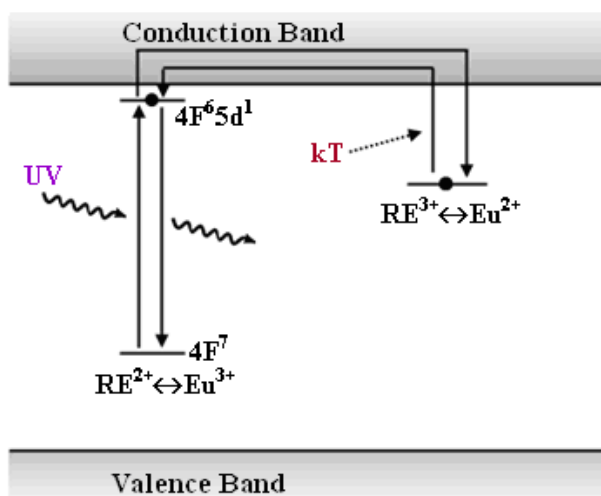


Figura 2.9 - Mecanismo de fosforescência proposto por Dorenbos para aluminatos e silicatos [DORENBOS, 2005].

2.6.2. O modelo de Clabau

O modelo proposto por Clabau *et al.* é provavelmente um dos mecanismos mais abrangentes para o fenômeno de luminescência persistente em aluminatos codopados com terras-raras [BEM, 2010]. Clabau *et al.* em 2005 analisaram os modelos existentes e apontaram uma série de inconsistências teóricas e experimentais [CLABAU, 2005].

O modelo de Clabau é baseado em três fatos (Fig. 2.10): i) os orbitais d do Eu^{2+} estão localizados próximo ao fundo da banda de condução da matriz SrAl_2O_4 ; ii) a concentração de Eu^{2+} diminui sob excitação com luz UV; iii) as amostras sempre contem uma pequena quantidade de íons de Eu^{3+} remanescente, não sendo possível reduzir todos os íons de Eu^{3+} em íons de Eu^{2+} durante a produção [CLABAU, 2005].

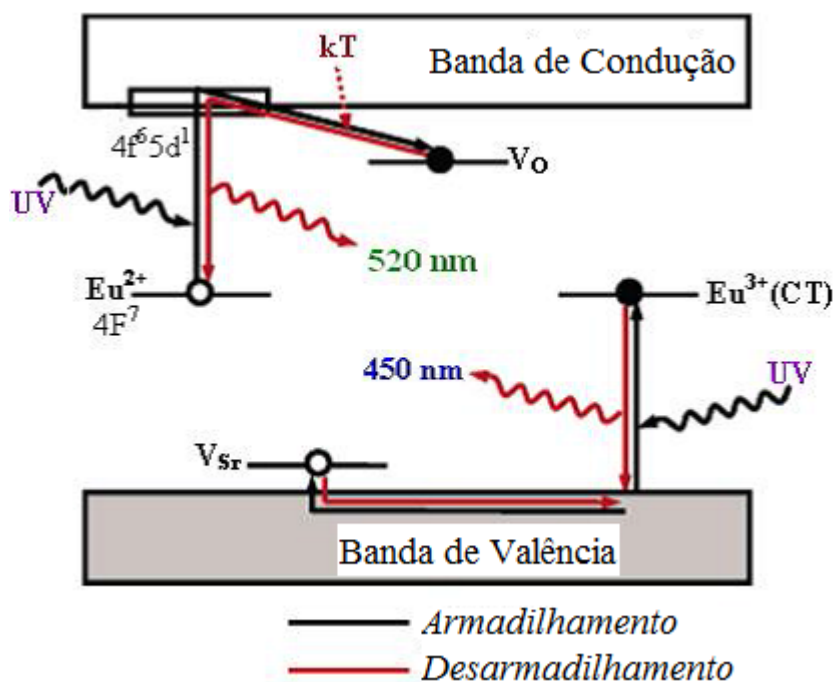


Figura 2.10 - Mecanismo de fosforescência proposto por Clabau para o $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [CLABAU, 2005].

De acordo com Clabau *et al.*, quando o material é excitado, elétrons do Eu^{2+} passam para a camada $5d$ e paralelamente elétrons da banda de valência (BV) são excitados para níveis da camada $4f$ do Eu^{3+} . Os elétrons promovidos à camada $5d$ são armadilhados por vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^{2\bullet}$) localizadas na vizinhança do Eu^{2+} que

agora torna-se trivalente. Enquanto isso o buraco deixado na *BV* é aprisionado por vacâncias de cátions ($V_{Al}^{3'}$ ou $V_{Sr}^{2'}$). A energia térmica causa o desarmadilhamento dos elétrons das $V_o^{2\bullet}$ diretamente para a camada 5d do Eu^{3+} gerando a luminescência no verde $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7 (^8S_{7/2})$ [CLABAU, 2005].

Outra emissão em 450 nm (no azul) também é observada, porém apenas em baixas temperaturas (150 K). De acordo com o modelo, esta emissão é proveniente da transferência de carga do estado fundamental da configuração $4f^7$ do Eu^{2+} para a *BV* e está associado ao mecanismo de desarmadilhamento de buracos. Uma das vantagens desse modelo é que ele apresenta alternativa para a luminescência persistente do material não codopado. Entretanto este é um modelo puramente qualitativo, já que não apresenta maiores informações sobre a profundidade das armadilhas propostas [BRITO *et al.*, 2012] .

3. Materiais e Métodos

3.1. Método de Pechini

Para a produção dos pós foi utilizado o método de Pechini, também conhecido como método dos precursores polimérico. Em 1967 Magio Pechini [\[PECHINI, 1967\]](#) propôs esse método em sua patente, na qual ele demonstra a obtenção de titanatos e niobatos a partir da formação de uma cadeia polimérica na qual os cátions metálicos estão incorporados e distribuídos homogeneamente.

O método baseia-se na formação de um quelato entre um ácido carboxílico e o cátion, em seguida um poliálcool é adicionado, dando início à reação de poliesterificação entre o ácido carboxílico e o poliálcool, e finalmente a polimerização é obtida aquecendo-se a solução. Dessa maneira são formadas cadeias orgânicas com íons metálicos dispersos homogeneamente [\[TAI E LESSING, 1992; HERNÁNDEZ E GONZÁLEZ, 2002\]](#). Neste trabalho o ácido carboxílico utilizado foi o ácido cítrico (AC) numa proporção molar de AC:M de 3:1 e o polialcool utilizado foi o etileno glicol (EG) numa proporção em massa de AC:EG de 3:2. Neste processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol o agente polimerizante. Na Figura 3.1 é apresentada uma representação esquemática das etapas do processo Pechini [\[SILVA, 2006; PECHINI, 1967\]](#).

O método dos precursores poliméricos vem sendo amplamente utilizado para a obtenção de diversos óxidos policatiônicos e apresenta diversas vantagens com relação a outros métodos, por exemplo: proporciona um bom controle estequiométrico e a obtenção de materiais em temperaturas inferiores ao método reação de estado sólido, proporcionando um bom grau de homogeneidade química, resultando em pós com tamanho de partícula nanométrico; além disso, possui baixo custo de execução e não há a necessidade de atmosfera especial ou vácuo, como no método Sol-Gel [\[SILVA, 2006\]](#). Outro fator relevante para a escolha desse método foi o grau de experiência do grupo

nesse tipo de síntese, o que facilita o entendimento do processo de produção e a resolução de possíveis problemas [SOUZA e SILVA, 2012; SILVA, BERNARDI e HERNANDES, 2007; JESUS, SILVA e MACEDO, 2010].

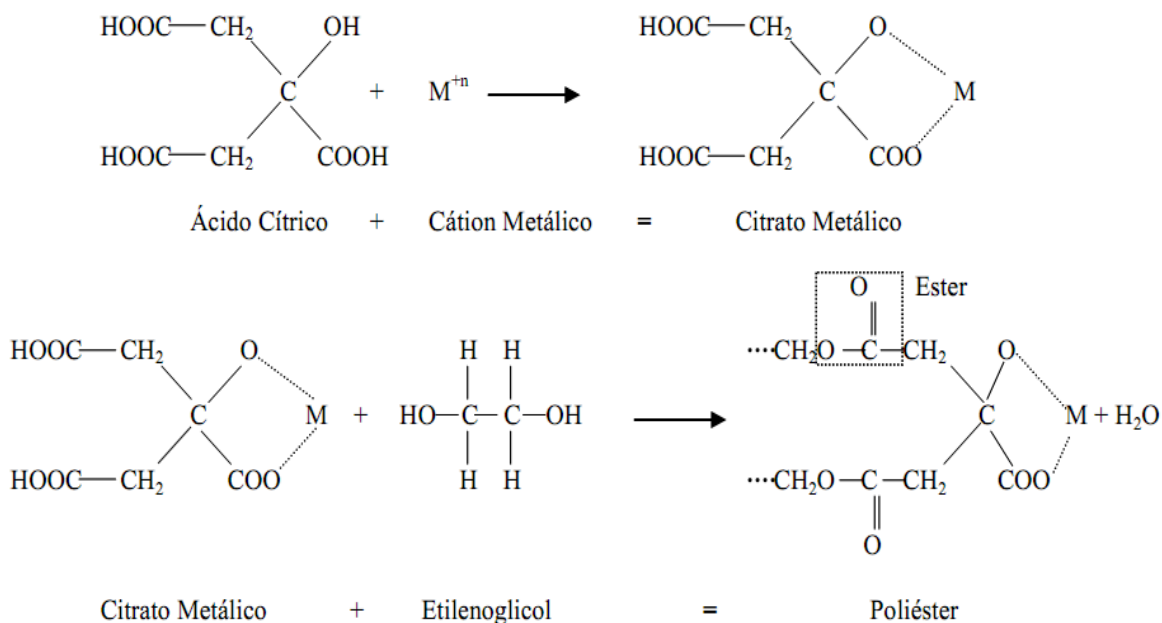


Figura 3.1 - Representação esquemática das reações químicas envolvidas no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos [SILVA, 2006].

3.2. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria

A análise térmica está relacionada a um conjunto de técnicas que permite medir mudanças de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [MOTHÉ E AZEVEDO, 2009].

As áreas de aplicação da análise térmica incluem estudos de decomposição térmica; determinação de umidade, voláteis, resíduos e teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico; determinação de transição vítrea, dentre outras.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que monitora a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância de referência, enquanto ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento e/ou resfriamento.

Mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas por reações físico-químicas durante o processo térmico, em que o material pode liberar (reação exotérmica) ou absorver (reação endotérmica) energia. As reações exotérmicas e endotérmicas correspondem a picos e vales nas curvas de DTA respectivamente. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Na Figura 3.2 estão ilustradas as possíveis reações que pode ocorrer numa medida de DTA.

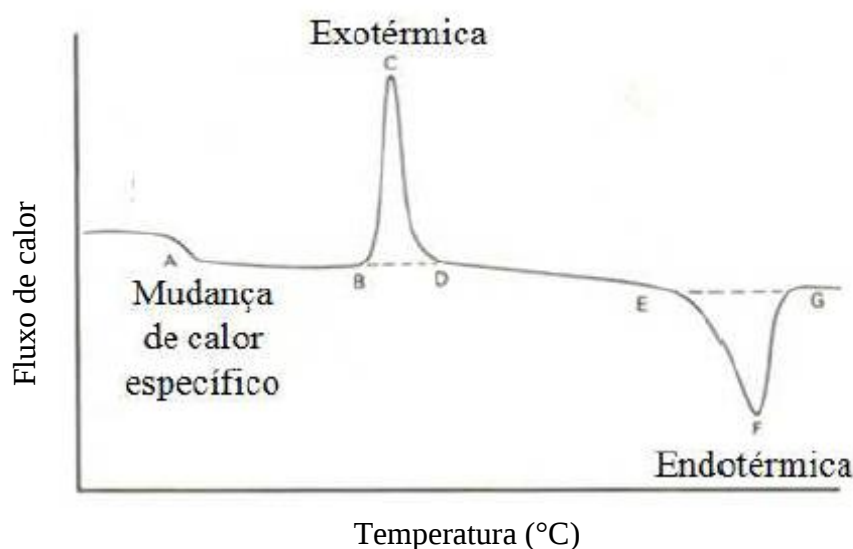


Figura 3.2 - Imagem ilustrativa das reações que podem ocorrer numa Análise Térmica Diferencial.

A Termogravimetria (TG) ou Análise Termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura, sob uma atmosfera controlada. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de alta sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. [\[MATOS e MACHADO, 2004\]](#).

Os ensaios de DTA e TG foram realizados simultaneamente em um sistema SDT 2960 da TA Instruments, após a secagem a 100 °C por 24 horas do polímero precursor do SrAl_2O_4 , em fluxo de ar sintético ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 1/4$), a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1200 °C, o material de referência utilizado foi a platina.

3.3. Difratometria de Raios X

A difração de raios X é uma técnica importante para a caracterização estrutural, permitindo o conhecimento da estrutura cristalina, da composição química, análises qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes em um material, etc.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que corresponde a uma faixa do espectro que vai desde 10 nm a 0,004 nm [CULLITY, 1978]. Eles são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que o elétron de alta energia (gerado no catodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). O alvo para a geração de raios X pode ser de diversos materiais como Cu, Cr, Fe e Mo e de diferentes formas [BLEICHER E SASAKI, 2000], podendo ser utilizadas dependendo da forma e intensidade do feixe desejado. O espectro da radiação gerado a partir do tubo de raios X não é monocromático, apresentando tanto a radiação característica do material empregado com o ânodo ($K\alpha$, $K\beta$, etc. ilustradas na Figura 3.3), como também a radiação de frenamento do elétron.

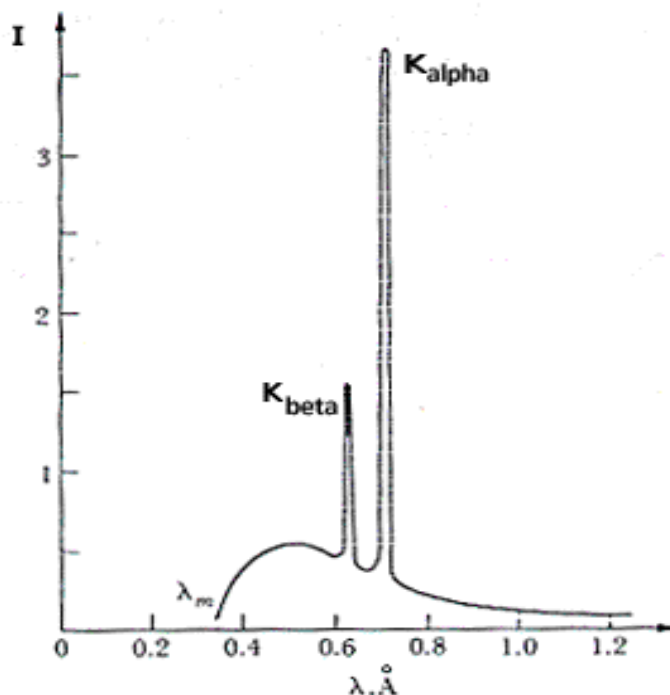


Figura 3.3 - Espectro de raios X contínuos e característicos para o Mo.

Os raios X foram descobertos em 1895 por Röntgen na universidade de Wurzburg na Alemanha. Em 1912, Von Laue descobriu a difração de raios X por cristais e provou simultaneamente a esse fenômeno a natureza de onda dos raios X e a periodicidade do arranjo dos átomos dentro do cristal. Ainda em 1912, W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam uma equação extremamente simples para prever os ângulos em que seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração que passou a ser conhecida como lei de Bragg [BLEICHER e SASAKI, 2000].

W. L. Bragg explicou o fenômeno considerando um cristal formado por planos paralelos de íons, separados por uma distância d , como indicado na Figura 3.4. A diferença de caminho para os raios refletidos especularmente (na reflexão especular, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos adjacentes é $2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência medido a partir do plano [ASHCROFT e MERMIN, 1976]. Para que os raios interfiram construtivamente, a diferença de caminho deve ser um número inteiro n de comprimento de onda λ , que conduz à:

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

A equação acima é conhecida como a lei de Bragg, onde θ é o ângulo em que ocorre a interferência construtiva conhecido como ângulo de Bragg, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

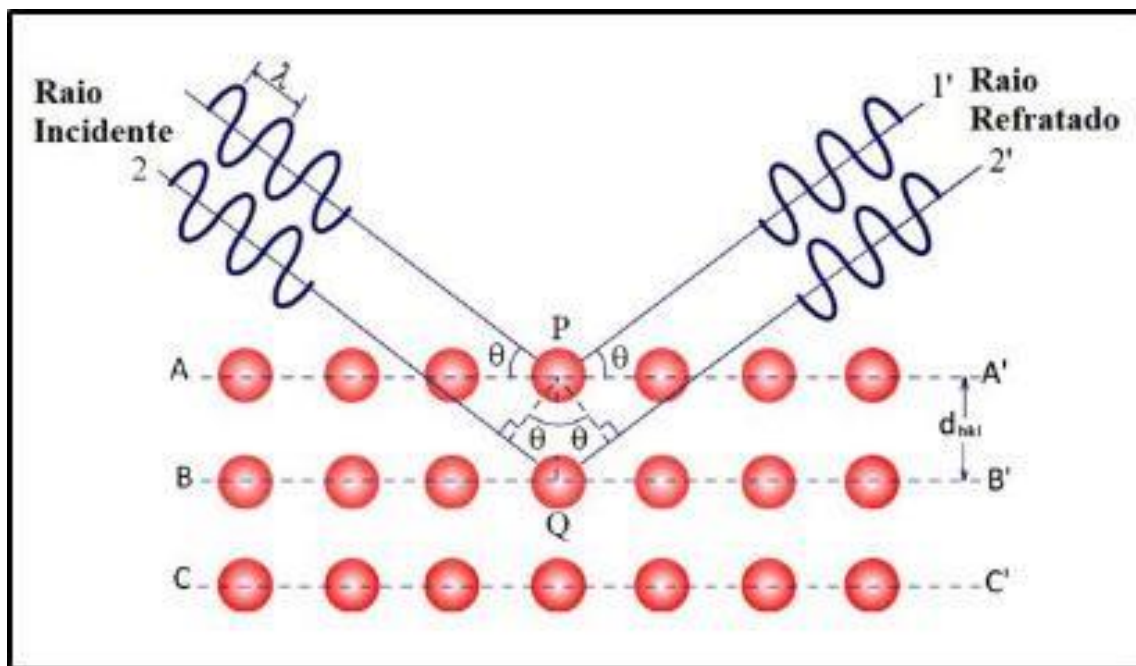


Figura 3.4 - Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.

As medidas de difração por raios X foram realizadas em dois difratômetros. Um difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura *step scan* em passos de 0,02 °/min e tempo de contagem de 12 s com intervalo angular de 10 ° a 80 ° utilizando uma fenda de 10 mm e radiação Co K α ($\lambda = 1.788965$ Å), operando no regime de 40 kV/40 mA e em um difratômetro da Brucker D8 Advance, à temperatura ambiente, no modo varredura contínuo em passos de 0,02 °/min com intervalo angular de 10 ° a 80 ° e radiação Cu K α ($\lambda = 1.54056$ Å), operando a 40kV/40mA. A análise qualitativa das fases estudadas foi feita utilizando o banco de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, do Portal da Pesquisa- CAPES).

3.4. Método Rietveld

O Método Rietveld (MR) foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld no final da década de 60. Em 1969, Rietveld apresentou um método de refinamento de estrutura que hoje permite realizar, simultaneamente, refinamento de célula unitária, da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial [RIETVELD, 1969].

Inicialmente o MR era aplicado apenas para o refinamento de estruturas cristalinas a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios X [YOUNG; MACKIER; VON DREELE, 1977]. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante [PAIVA SANTOS, 2009]. Assim, o padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do método são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. [PEREIRA, 2009].

Para a aplicação do método os dados de difração são utilizados da maneira que saíram do difratômetro, sem necessidade de qualquer tratamento como alisamento, correções de intensidade, etc. Portanto, os dados observados não devem sofrer qualquer tipo de alteração, o que segue o critério científico de que as observações não devem ser modificadas para serem analisadas [ANTÔNIO, 2006].

Durante o refinamento pelo método Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados obtidos experimentalmente, são eles: *Fator de escala (S)*, *Linha de base (background)*, *Perfil de pico (N_a e N_b)*, *Parâmetros de célula*, *Fator de estrutura (F_{hkl})*, *Deslocamento e Orientação preferencial*. No MR são utilizados alguns critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste. Esses critérios são feitos pelo acompanhamento dos R 's, chamados de fatores de

confiança [PEREIRA, 2009]. Na Tabela 3.1 estão descritos esses fatores de confiança [YOUNG, 1996].

O parâmetro R_{wp} é o fator estatisticamente mais significativo de todos os outros mostrados acima. O mesmo reflete melhor o progresso do refinamento, pois a sua expressão analítica envolve a técnica dos mínimos quadrados, entre as intensidades calculadas e observadas. Para valores de R_{wp} na faixa de 2-10 % são considerados bons resultados.

Tabela 3.1 - Critérios de ajustes utilizados por Rietveld [PEREIRA, 2009].

Equação	Indicador
$R_F = \sum \left (l_k("obs"))^{1/2} - (l_k(calc))^{1/2} \right / \sum (l_k("obs"))^{1/2}$	R_F – fator de estrutura
$R_B = \sum l_k("obs") - l_k(calc) / \sum l_k("obs")$	R_B – fator de Bragg
$R_P = \sum Y_i("obs") - Y_i(calc) / \sum Y_i("obs")$	R_P - Padrão
$R_{wp} = \left\{ \sum \left W_i (Y_i(obs) - Y_i(calc))^2 \right / \sum W_i (Y_i(obs))^2 \right\}^{1/2}$	R_{WP} – Padrão ponderado
$R_E = \left[(N - P) / \sum W_i Y_{oi}^2 \right]^{1/2}$	R_E = Esperado
$S = \left[S_Y (N - P) \right]^{1/2} = R_{wp} / R_E$	Qualidade do refinamento Goodness of Fit (S)
$d = \sum_{i=2}^N (\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}) / \sum_{i=1}^N \Delta Y_i^2$	d = Durbin-Watson
$\Delta Y_i = Y_{oi} - Y_{ci}$	

Sendo:

l_i a intensidade para cada ponto do padrão de difração;

l_k intensidade de Bragg, sendo k o índice de Miller;

N o número de pontos experimentais;

P o número de parâmetros ajustados;

W_i o peso de cada intensidade dado por $W_i = 1/Y_i$;

Y_{oi} intensidade observada no i-ésimo passo;

Y_{ci} intensidade calculada no i-ésimo passo.

O critério estatístico que está relacionado com a boa qualidade do ajuste é o parâmetro S . O valor de S deve estar próximo de 1, significando que nada mais pode ser melhorado no refinamento, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos [PAIVA SANTOS, 2009]. Se o valor obtido for de $S \leq 1,3$, considera-se que o refinamento é satisfatório. Para valores de $S > 1,5$ indica que provavelmente há uma inadequação no modelo [PEREIRA, 2009]. Na literatura há diversos softwares para o refinamento pelo MR, entre eles o *Fullprof*, *DBWS*, *GSAS*.

Com o intuito de realizar uma análise quantitativa pelo MR das estruturas cristalinas presente nas amostras estudadas, foram feitas medidas de DRX utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, com radiação do Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), no intervalo angular de 10° a 80° , com passo de $0,02^\circ/\text{min}$, em modo de varredura *step scan*, com tempo de aquisição de 12 segundos e fenda de 10 mm. As medidas foram realizadas utilizando o método do pó em amostras com diferentes concentrações de boro e quantidades fixas de Eu e Dy. Os pós-calcinados e as cerâmicas sinterizadas foram previamente moídas em almofariz de ágata e peneiradas (abertura de 150 mesh) sobre uma lâmina de vidro untada com graxa de silicone. O software utilizado para refinar as amostras foi o *DBWS*.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura – MEV, também conhecida como SEM – *Scanning Electron Microscopy*, é uma técnica de caracterização microestrutural bastante útil para estudo da morfologia de uma amostra sólida. Esta técnica tem como base as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons acelerados e a matéria. Vários fenômenos resultantes desta interação acontecem, como por exemplo, geração de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, etc. Quando captados corretamente, pode-se obter informações características sobre a

amostra (topografia da superfície, composição química, informações cristalográficas, etc.).

O MEV consiste basicamente da coluna ótico-eletrônico (canhão de elétrons e o sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico), unidade de varredura, câmera de amostra, sistema de detectores e sistema de visualização de imagem [MALISKA, 2004]. Na Figura 3.5 encontra-se uma representação esquemática dos componentes que constituem o MEV.

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários (elétrons ejetados de átomos da amostra, devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução em metais ou de valência em semicondutores e isolantes) e retroespalhados (elétrons que resultam de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra). Os elétrons secundários fornecem imagem da topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição [LAWES, 1987; MALISKA, 2004].

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 c (CMNano UFS). Para a aquisição das imagens, as amostras foram limpas em ultrassom de ponta (*Ultrasonic Processor Cole Parmer*) por 2 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 *sputtering*, para que a superfície da amostra se tornasse condutora.

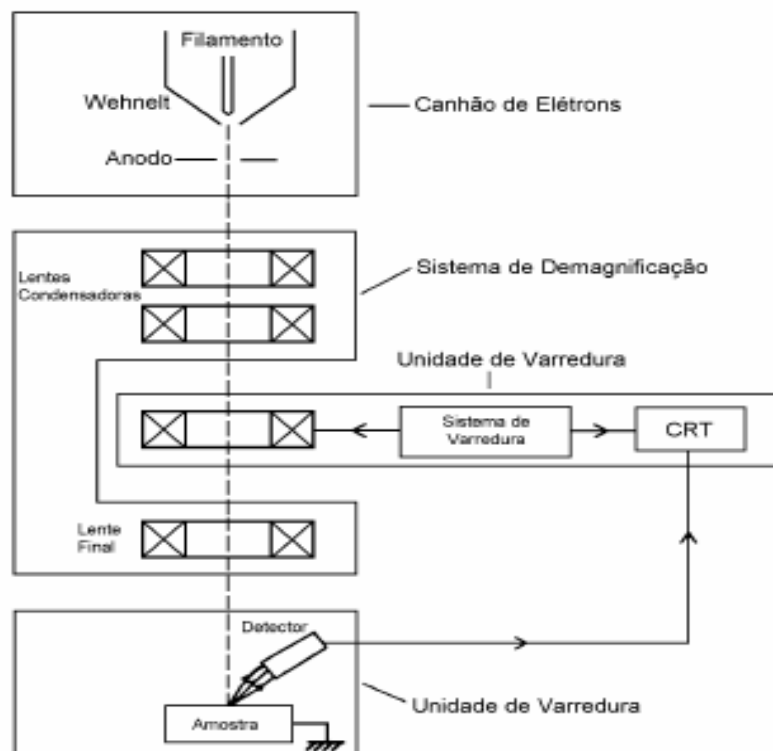


Figura 3.5 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura [MALISKA, 2004].

3.6. Sinterização a Laser

Frequentemente o processo de sinterização é realizado utilizando um forno resistivo como fonte de aquecimento para o material. Porém, ultimamente vêm crescendo a utilização de métodos de sinterização não convencionais. Uma técnica que vem apresentando resultados bastante satisfatórios é a de sinterização a laser. Esta técnica tem como princípio a utilização de um laser, geralmente de CO₂, como principal fonte de aquecimento, cujo comprimento de onda emitido é de 10,6 μm [SILVA, e HERNANDES, 2006; MACEDO, SILVA E VALÉRIO, 2004].

Com o laser é possível realizar a focalização do feixe em pequenas regiões da amostra, possibilitando o aquecimento localizado do material (círculos focais com diâmetros da ordem de dezenas de μm). A geração da luz no laser de CO₂ se dá através da utilização de uma mistura gasosa de CO₂, N₂ 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.

Para a sinterização, um laser de CO_2 , em modo contínuo, é empregado como principal fonte de aquecimento para a sinterização de corpos cerâmicos. O procedimento adotado neste trabalho foi manter o feixe laser fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. Na Figura 3.6 está ilustrado o aparato experimental utilizado para a sinterização a laser. O sistema é constituído por um Laser de CO_2 (*GEM – 1001 – Coherent*), um conjunto de espelhos fixos para o direcionamento do feixe, que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnSe). 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 varia a depender do material a ser sinterizado e foi estabelecida mediante inúmeros testes empíricos realizados para cada um dos materiais.

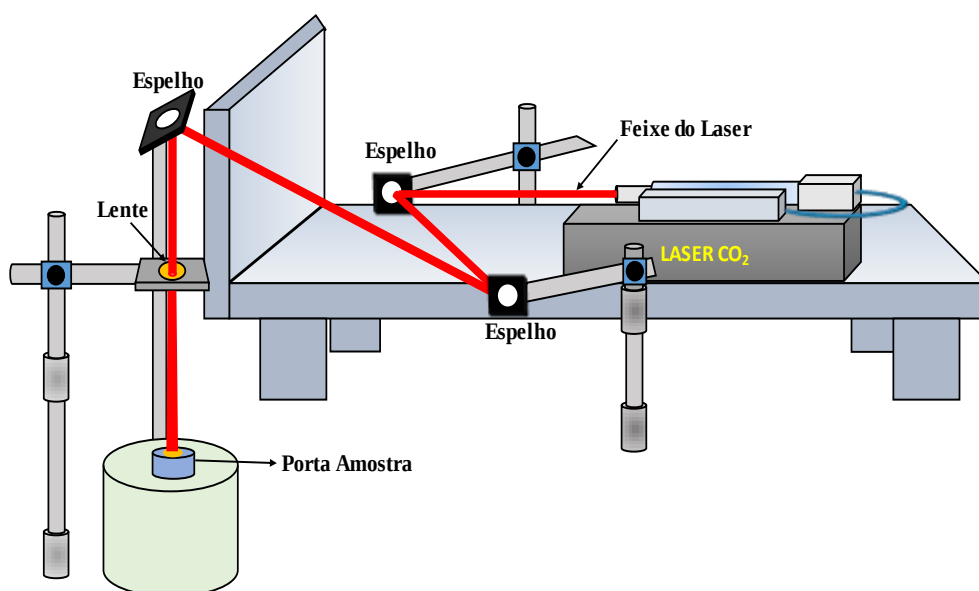


Figura 3.6 - Aparato experimental utilizado na sinterização a laser.

O perfil do feixe de luz laser foi obtido utilizando um posicionador micrométrico e um medidor de potência (Coherent – modelo *Field Master GS*). Neste sistema a potência foi medida em função da abertura da janela do detector. Fazendo a derivada da curva de potência em função da distância, obtém-se uma curva de perfil do feixe laser, que é uma gaussiana. Na Figura 3.7 está ilustrado a curva de perfil do feixe laser.

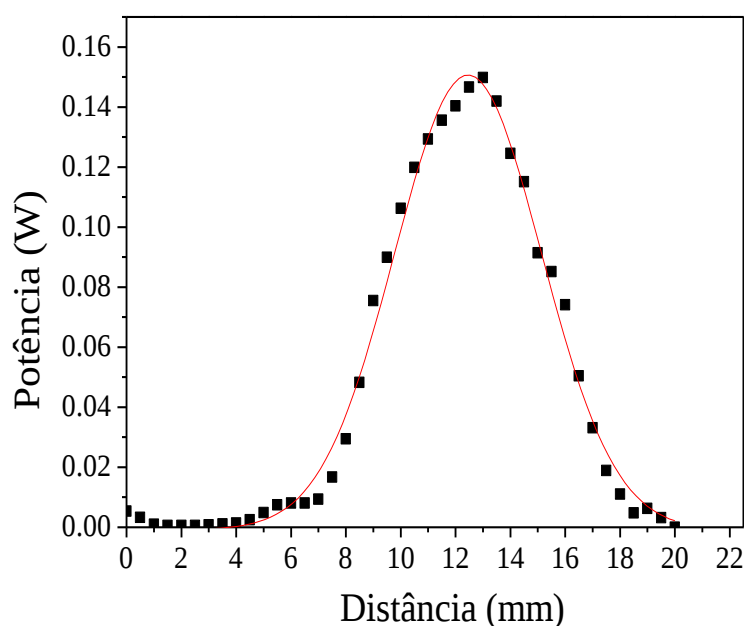


Figura 3.7 - Curva de perfil do feixe de luz laser para o laser de CO_2 utilizado na sinterização das amostras.

Para iniciar o processo de sinterização é necessário definir uma rampa de aumento da potência do laser (temperatura), que pode variar a depender das propriedades físicas do material. Essa rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento, patamar e resfriamento. Na Figura 3.8 é ilustrada a melhor rampa utilizada na sinterização das cerâmicas produzidas nesse trabalho. É importante deixar claro que essa rampa foi utilizada em ambos os lados da cerâmica para todas as composições produzidas.

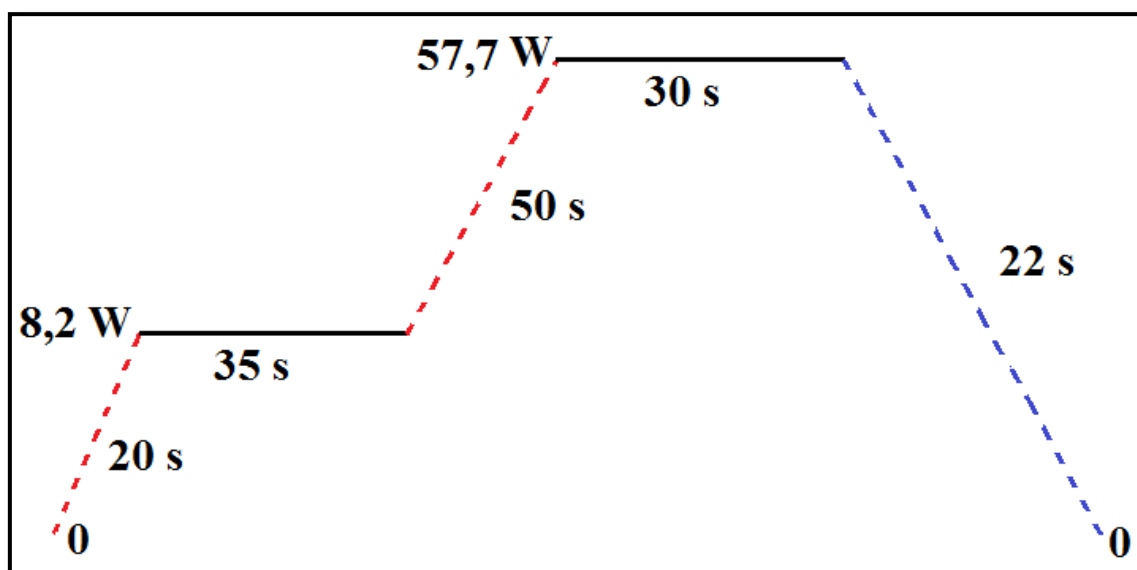


Figura 3.8 - Curva exemplificando a rampa no processo de sinterização.

Diversos testes em busca de uma boa definição de massa, espessura e diâmetro das cerâmicas foram realizados, de forma que a condição que apresentou os melhores resultados para o SABED foi com massa de $(17,25 \pm 0,25)$ mg, espessura de aproximadamente 0,7 mm e diâmetro de 4 mm. Assim, para a realização da sinterização, os pós foram calcinados a 600°C por 5h e depois misturados em almofariz de ágata a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) e conformado por prensagem uniaxial a 90 (Kgf/cm²), em corpos cerâmicos cilíndricos de aproximadamente 0,7 mm de espessura por 4 mm de diâmetro e massa entre $(17,25 \pm 0,25)$ mg.

3.7. Fotoluminescência

3.7.1. Espectros de Emissão e Excitação

O fenômeno da fotoluminescência (FL) se refere à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser estimulado por fótons de luz (usualmente visível ou ultravioleta). Fisicamente fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia [MACHADO, 2010]. 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, respectivamente.

Com o intuito de mapear os espectros de excitação e emissão do material estudado, foi utilizado um espectrofluorímetro *Fluorolog 3 da Horiba*, no grupo de Óptica e Materiais da UFAL (OPTMA – UFAL), que utiliza como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W, com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla e fenda de excitação de 1 mm.

Para realização das medidas, as amostras foram fixadas num porta amostra com fita de carbono dupla face. Os espectros de emissão e excitação foram medidos à temperatura ambiente e no intervalo de comprimento de onda de 350 a 700 nm e de 250 a 450 nm, respectivamente. Na região de excitação de 250 a 340 nm e de 420 a 450 nm foi adotado passos de 10 nm, já na região de 345 a 410 nm foi adotado passos de 5nm, isso devido aos comprimentos de onda de excitação de maior emissão do európio ($\lambda_{\text{exc.Eu}^{2+}} = 365\text{nm}$ e $\lambda_{\text{exc.Eu}^{3+}} = 280\text{nm}$). Os espectros foram organizados em gráficos tridimensionais utilizando o *software Surfer 8.0 (Golden Software, Inc.)*.

3.7.2. Tempo de Luminescência

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) [FIGISAWA, 2008]. Os decaimentos radiativos podem obedecer, em princípio, a um comportamento cinético de primeira ordem, já que a intensidade de decaimento só depende da população inicial do estado. O decaimento primário é caracterizado por um tempo de decaimento (τ) dado pela equação abaixo [CHEN e MCKEEVER, 1997]:

$$I(t) = I_0 \exp^{(-t/\tau)}$$

sendo, $I(t)$ a intensidade de luz emitida pelo material após cessar a irradiação; I_0 a intensidade num tempo igual a zero ($t = 0$).

O tempo de decaimento τ é uma medida da probabilidade de uma transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental do ativador [SOUZA, 2014]. Através deste tipo de análise será possível determinar o tempo de vida da emissão para todas as amostras de SrAl_2O_4 e assim identificar as possíveis aplicações desse material. Para a determinação do tempo de vida utilizou-se um espectrofluorímetro ISS PC1 com uma lâmpada de Xenônio de 300W.

Para a realização das medidas, as amostras foram excitadas por 2 minutos no comprimento de onda de excitação no qual as amostras apresentam maior emissão luminescente. Após a remoção da excitação, a luminescência do material foi monitorada utilizando apenas uma fotomultiplicadora.

3.7.3. Transmissão Óptica

Dentre os vários métodos que podem ser utilizados para a medição do fluxo luminoso em uma determinada amostra optou-se pela realização de medidas de transmitância utilizando uma esfera integradora de *Ulbricht*. Esse método baseia-se na utilização de esferas integradoras ocas cuja parede interna é pintada com uma tinta branca de alta refletância (normalmente 85 %) [PINTO, 2004].

Numa das paredes da primeira esfera existe uma abertura na qual é colocada uma extremidade de uma fibra óptica cuja outra extremidade é conectada a um espectrômetro. Na segunda esfera existe uma abertura em que é conectada à extremidade uma segunda fibra óptica cuja outra extremidade é conectada a uma lâmpada de halogênea. Na Figura 3.9 é apresentada uma foto do aparato experimental utilizado para realização das medidas de transmissão óptica.

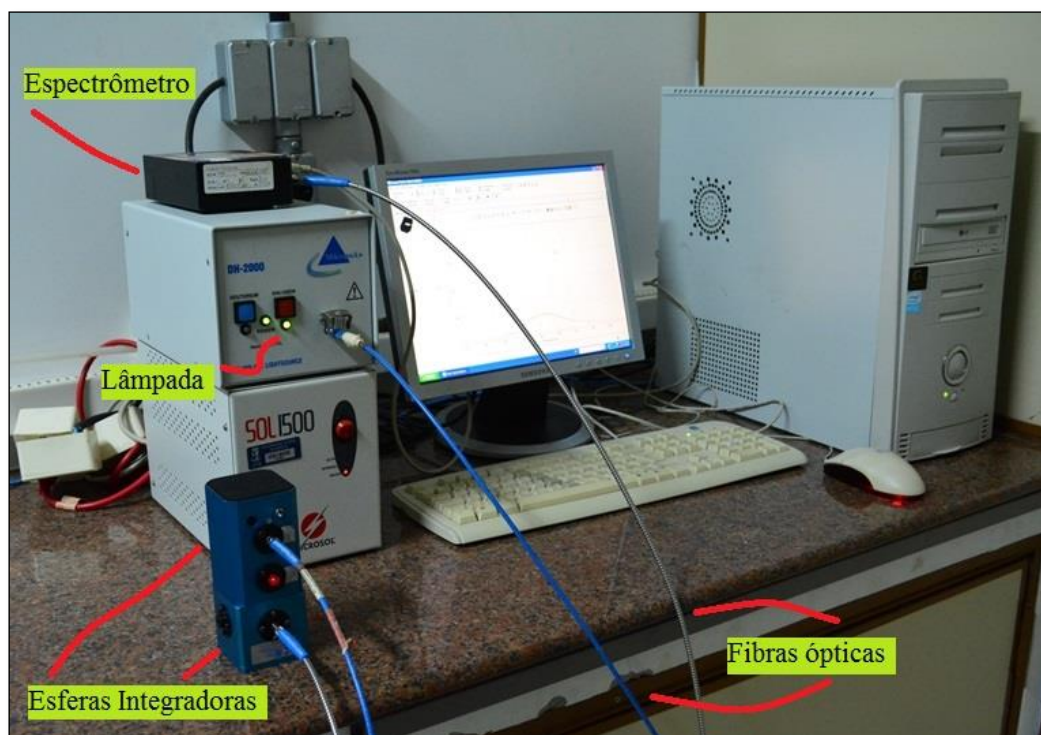


Figura 3.9 - Aparato experimental utilizado para a medida de transmitância óptica.

A teoria da esfera integradora assume que a parte interna da esfera é um difusor perfeito, isto é, deve apresentar uma reflexibilidade mais uniforme possível para diferentes comprimentos de onda [PINTO, 2004; RIVERO, 2010]. As mediadas de transmissão óptica foram realizadas nas cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4\text{:Eu}_y\text{Dy}_z$ sinterizadas a laser com o objetivo de quantificar o grau de transparência das cerâmicas produzidas.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, no intervalo de 300 nm a 900 nm, em um espectrômetro *OceanOptics HR2000*. Todas as amostras tinham espessura de 0,45 mm e foram polidas inicialmente num esmeril, lixa d'água 2000 e finalmente num disco diamantado.

4. Resultados e Discussões

4.1. Síntese

A síntese do pós de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}_y,\text{Dy}_z$ (nomeado neste trabalho como SABED) foi feita a partir do método de Pechini. Os precursores utilizados para a síntese dos pós foram: cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99%), cloreto de estrôncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99%), ambos da Sigma-Aldrich, nitrato de európio ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ – 99,5%), nitrato de disprósio ($\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 99,5%), ácido bórico (H_3BO_3 – 99,5%) ambos da Aldrich, ácido cítrico (AC) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 99%) e etilenoglicol (EG) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ – 99%) todos da Synth, com grau de pureza igual ou superior a 99%. Na Tabela 4.1 estão listadas as composições que foram produzidas e suas respectivas nomenclaturas adotadas.

Tabela 4.1 - Proporções estequiométricas do material estudado.

Concentração	Nomenclatura
$\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_{1,94}\text{B}_{0,06}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$	SABED3_2_1
$\text{Sr}_{0,98}\text{Al}_{1,94}\text{B}_{0,06}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,01}\text{Dy}_{0,01}$	SABED3_1_1
$\text{Sr}_{0,99}\text{Al}_{1,94}\text{B}_{0,06}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,005}\text{Dy}_{0,005}$	SABED3_05_05
$\text{Sr}_{0,998}\text{Al}_{1,94}\text{B}_{0,06}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,001}\text{Dy}_{0,001}$	SABED3_01_01
$\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_{1,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$	SABED5_2_1
$\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_2\text{B}_{0,03}\text{O}_4:\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$	SABED3_2_1A

A nomenclatura descrita na Tabela 4.1 representa os compostos estudados nesse trabalho, as letras SABED indicam estrôncio, alumínio, boro, európio e disprósio respectivamente; já os números representam as concentrações dos dopantes: boro, európio e disprósio respectivamente.

Para a síntese dos pós (Fluxograma da Fig. 4.1), os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Marte AY220) nas proporções estequiométricas mostradas na Tabela 4.1. Os precursores catiônicos foram, separadamente, misturados ao ácido cítrico

(AC), previamente dissolvido em água destilada ($\sim 0,1$ g/mol), na razão molar de 1:3 para o alumínio e estrôncio. As soluções resultantes foram mantidas sob agitação até a completa dissolução dos cátions. Em seguida foi adicionado o boro na solução do alumínio e o Eu e Dy na solução do estrôncio. Posteriormente foi acrescentado o etilenoglicol (EG) em ambas as soluções, na razão em massa AC:EG = 3:2, lembrando que todo esse processo foi realizado em temperatura ambiente. Após a dissolução dos reagentes, as soluções foram misturadas e com a completa homogeneização, a temperatura foi elevada para 120°C para que o excesso de água fosse removido. Durante todo o processo de síntese a solução foi mantida sob agitação.

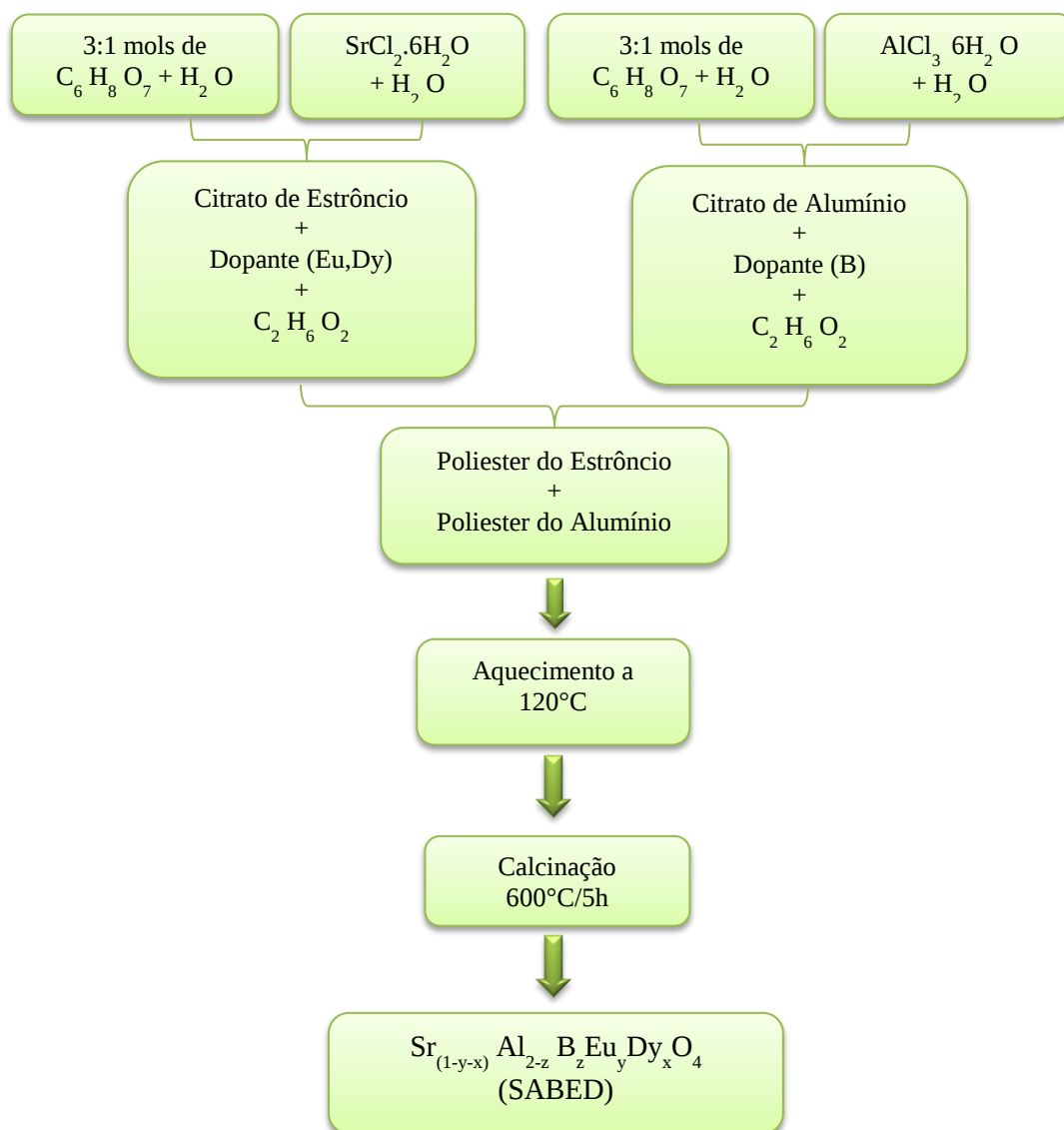


Figura 4.1 - Fluxograma do processo de síntese do $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}_y,\text{Dy}_z$ (SABED) pelo método de Pechini.

Uma vez finalizada esta primeira etapa da síntese, a solução foi pré-calcinada a 600°C/5h seguindo uma rampa de 2°C/min, a fim de promover a quebra da cadeia polimérica. Após a pré-calцинаção foi realizada a desagregação do pó obtido em um almofariz de ágata e posteriormente a sinterização a laser em condições de processamento que serão discutidas a frente.

Para a determinação da temperatura de calcinação e conhecimento dos eventos térmicos envolvidos durante o processo de síntese, foram realizadas medidas de DTA/TG das soluções precursoras após secagem a 100 °C/24h (Fig. 4.2).

O processo de decomposição foi dividido em três estágios principais para todas as concentrações exibidas. No primeiro estágio, da temperatura ambiente a 450 °C, ocorre uma perda de massa de aproximadamente 49% acompanhada de dois eventos exotérmicos devido a reações de combustão e eliminação de componentes orgânicos para todas as composições mostradas na Fig. 4.2, esses eventos mostram-se mais intensos na Fig. 4.2(c) em que o boro foi adicionado a matriz. O segundo estágio foi definido entre 450 °C e 600 °C para todas as composições mostradas na Fig. 4.2, no qual é observada uma perda de massa de ~ 35%, acompanhada por um acentuado pico exotérmico, característico do processo Pechini. Este pico ocorre devido, principalmente, a reações de combustão e logo em seguida a cristalização [TAI e LESSING, 1992; QIU Xu e QIAO, 2007; SILVA, 2006]. No terceiro estágio, a partir de 600 °C, é possível ver um pequeno pico exotérmico em torno de 930 °C que foi atribuído a cristalização de fases secundárias nas composições produzidas[SOUZA, 2014], esse pico é mais acentuado na Figura 4.2(a). Como pode ser visto, as três composições em que se faz a variação da concentração do boro, assim como a forma que o mesmo é inserido na matriz, exibem comportamento semelhante. As demais composições estudadas apresentaram o mesmo comportamento e por esse motivo não serão apresentados aqui.

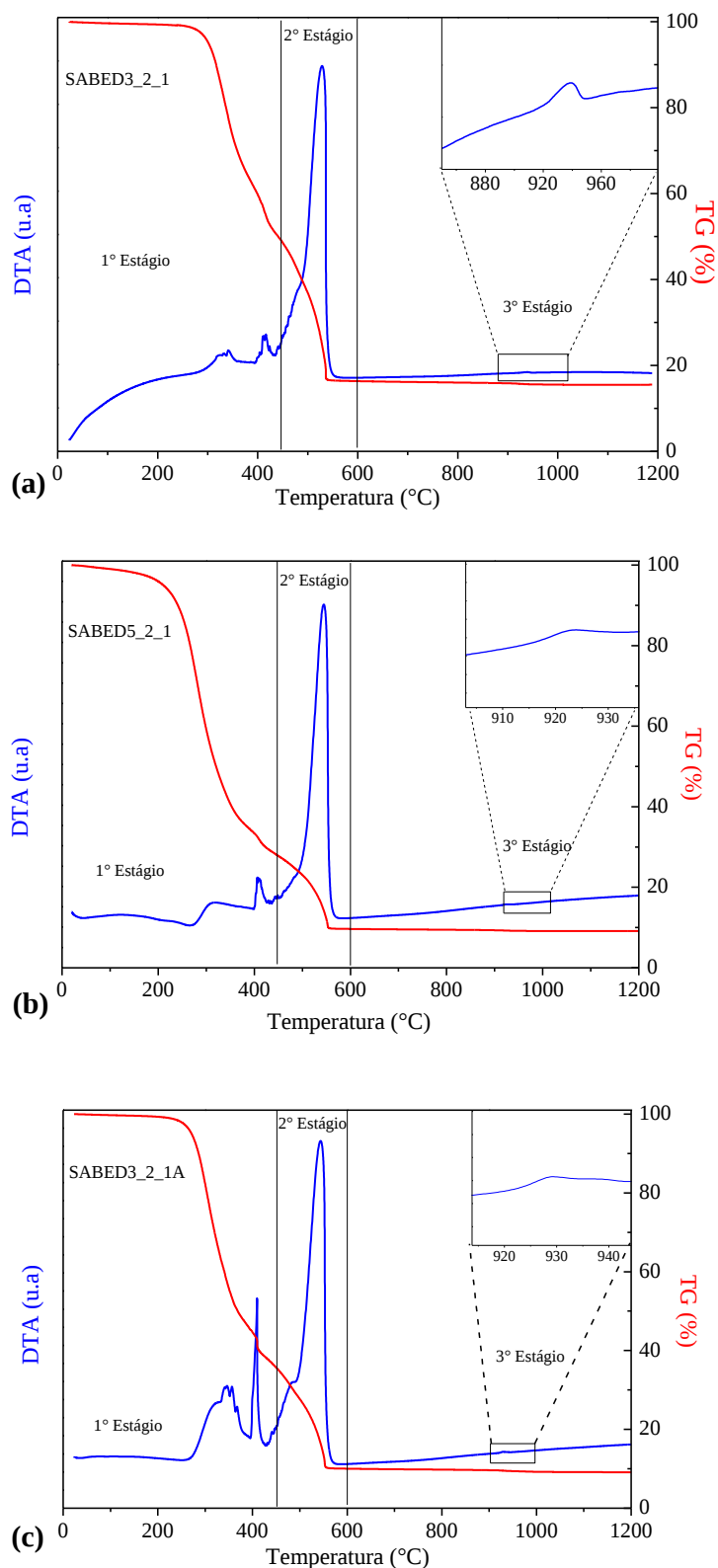


Figura 4.2 - Curvas de DTA/TG para as soluções precursoras: (a) $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_{1,94}\text{B}_{0,06}\text{O}_4$: $\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$ (SABED3_2_1); (b) $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_{1,9}\text{B}_{0,1}\text{O}_4$: $\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$ (SABED5_2_1) e (c) $\text{Sr}_{0,97}\text{Al}_2\text{B}_{0,03}\text{O}_4$: $\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01}$ (SABED3_2_1A), após a secagem a 100 °C/24h.

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas de raios X para três amostras produzidas e pré-calcinadas a 600 °C/5h. É possível ver que nesta condição as amostras

ainda apresentam um comportamento amorfo, caracterizada pela banda larga e picos com baixa intensidade. Os pós pré-calcinados nesta condição foram usado posteriormente para a sinterização a laser.

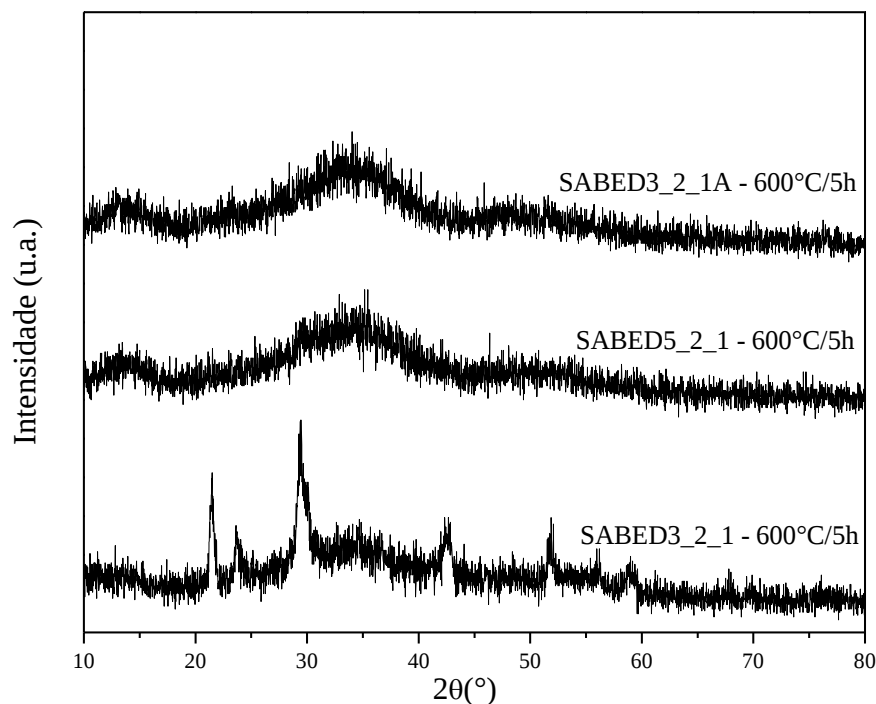


Figura 4.3 - Difratoograma de raio X para os pós calcinados a 600°C/5h para as composições SABED3_2_1, SABED5_2_1 e SABED3_2_1A.

4.2. Sinterização

O principal objetivo da sinterização é obter um corpo cerâmico com maior resistência mecânica e em alguns casos, a maior densidade relativa possível. No caso particular deste trabalho, outro importante fenômeno que pode ocorrer durante o processo de sinterização é a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} . Haja vista que o íon Eu^{2+} é o responsável pela luminescência nos materiais estudados neste trabalho. Vale lembrar que os resultados desta seção sempre visam, além do melhoramento da microestrutura cerâmica, a intensificação do efeito ótico do material. É importante frisar que na maioria dos trabalhos apresentados na literatura, a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} se dá através de

uma atmosfera redutora durante todo o processo de aquecimento. Nesse trabalho, por sua vez, a redução ocorre através da utilização do laser de CO₂ em atmosfera aberta.

Como a radiação do laser de CO₂ possui uma penetração ótica de poucos microns sobre materiais óxidos, a espessura da amostra se torna um parâmetro importante na sinterização. Baseando-se nessas informações e em resultados de sinterização em outros materiais, um dos principais parâmetros analisados foi à espessura das cerâmicas à verde (antes da sinterização). O controle deste parâmetro foi realizado com a pesagem do pó a ser prensado e mantendo-se a pressão de compactação do pó constante em 90 Kgf/cm².

Na Figura 4.4 são apresentadas imagens de MEV para o SABED3_2_1 com densidade de potência de $(1,86 \pm 0,05)$ W/mm², lembrando que esta condição de sinterização é a mesma condição utilizada nas amostras do SAED apresentada na Seção 2.4. É possível observar que as amostras SABED3_2_1 há uma melhor densificação do material quando comparadas com as amostras do SAED. As amostras SABED3_2_1apresentadas na Figura 4.4, não apresentam trincas ou poros em sua superfície, porém, é possível observar que a cerâmica ainda apresenta uma morfologia de grão disforme sugerindo assim, que densidade de potência de $(1,86 \pm 0,05)$ W/mm² utilizada no processo de sinterização não foi suficiente para a formação da microestrutura de amostra. No entanto, as amostras nestas condições quando irradiadas sob luz ultravioleta ou visível já apresentaram uma luminescência na cor verde (detalhe na Figura 4.4b), de alta intensidade. Sendo o indício de que ocorreu o processo de redução do európio.

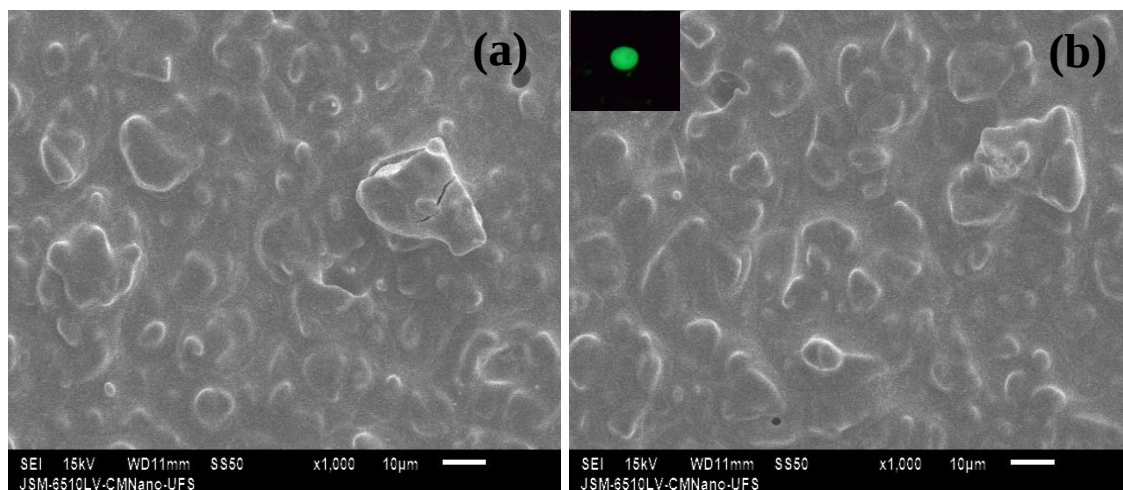


Figura 4.4 - Microestrutura das cerâmicas do SABED3_2_1 sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(1,86 \pm 0,05) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda.

Dessa forma, o primeiro procedimento adotado foi aumentar a potência utilizada no processo de sinterização e variar a distância entre a lente e a amostra. Assim, foram feitas imagens de MEV para o SABED3_2_1 em que foi utilizada uma densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$. Na Figura 4.5 são apresentadas imagens de MEV das regiões de centro (Figura 4.5a) e borda (Figura 4.5b) da cerâmica para essa nova condição de sinterização.

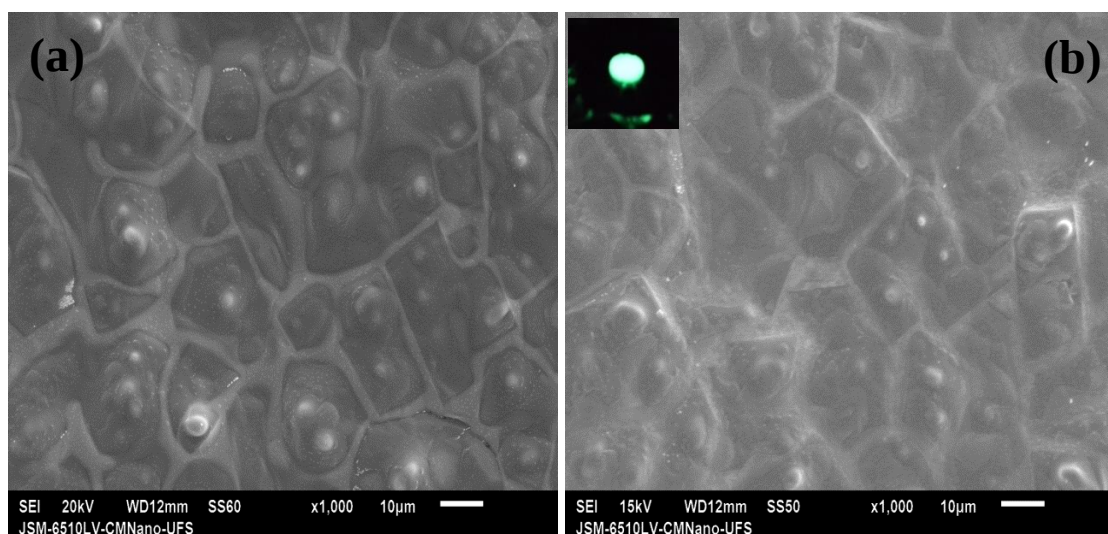


Figura 4.5 - Microestrutura das cerâmicas de SABED3_2_1 sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30s. (a) centro; (b) borda.

Pelas imagens é possível observar que há uma boa homogeneidade entre o centro e a borda da cerâmica. Além disso, as amostras estão bem densas, com grãos bem definidos e contorno de grão espesso. As cerâmicas não apresentam trincas ou poros em sua superfície, sendo esse um resultado bastante significativo para o trabalho. Em detalhe na Figura 4.5b é apresentada uma fotografia da cerâmica SABED3_2_1 depois de cessada a irradiação, claramente pode ser vista a emissão verde característica do Eu^{2+} .

Foram feitas imagens da fratura das cerâmicas do SABED3_2_1 com o intuito de verificar como estava a microestrutura da amostra em seu interior. Na Figura 4.6 estão representadas imagens de fratura do centro (Fig. 4.6a) e da borda (Fig. 4.6b) da cerâmica de SABED3_2_1. Em ambas as regiões é possível ver a presença de poros internos. Esses poros são criados durante a sinterização devido ao aprisionamento dos gases no interior dos corpos cerâmicos que são de difícil remoção.

Durante o desenvolvimento do trabalho foram feitos diversos ensaios visando diminuir a heterogeneidade entre o centro e a borda das cerâmicas. Dentre os vários testes, foi confeccionada uma base do mesmo material a ser sinterizado com um rebaixo no centro suficiente para acomodar a amostra, reduzindo consideravelmente o gradiente de temperatura nas amostras estudadas. Esta simples mudança trouxe vários benefícios para o trabalho, como o melhoramento nas microestruturas das cerâmicas e possibilidade na redução da potência utilizada para a sinterização, uma vez que menos calor é perdido para o meio externo. Desta maneira foi possível otimizar o processo de sinterização. Este procedimento foi adotado para toda a sequência do trabalho. Na Figura 4.7 é possível visualizar uma das bases produzida para a sinterização das cerâmicas.

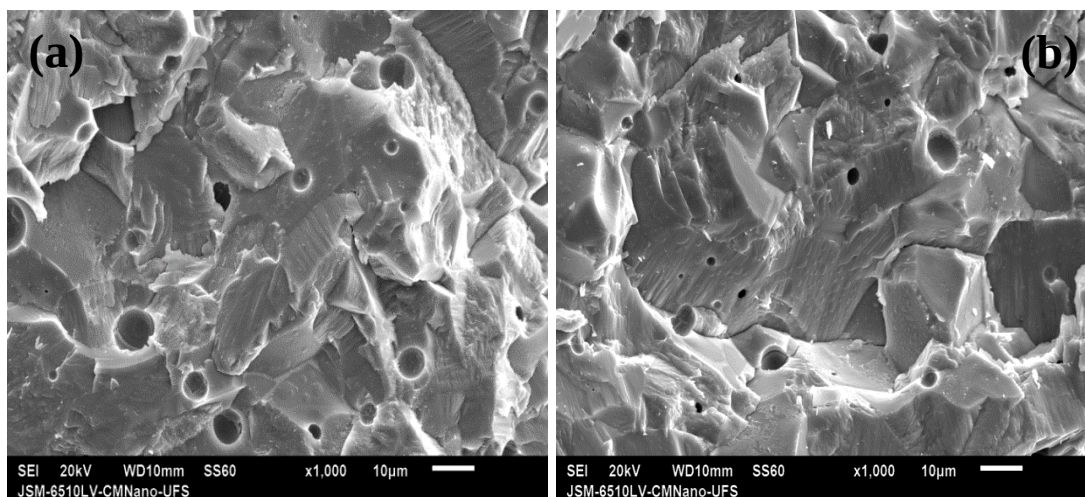


Figura 4.6 - Imagens de MEV de cerâmicas do SABED3_2_1 sinterizadas numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30 s, (a) região central da fratura, (b) borda da fratura.

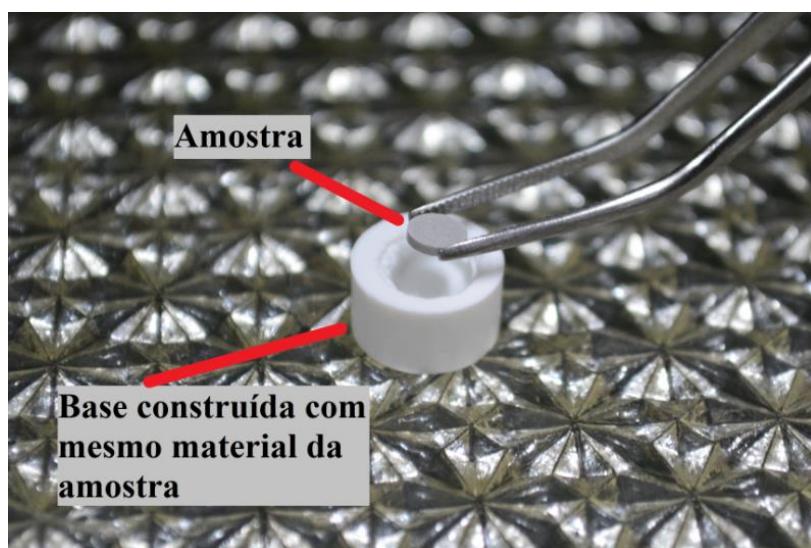


Figura 4.7 - Base utilizada no processo de sinterização das amostras do SABED3_2_1 constituída do mesmo material da amostra.

Foram feitos alguns testes de sinterização com o objetivo de identificar a melhor condição de sinterização para o material estudado. Na tabela 4.2 é possível ver os testes realizados nas amostras com o objetivo de encontrar a melhor condição de sinterização. Os principais requisitos utilizados para facilitar a escolha da melhor condição foram a intensidade luminescente das amostras a olho nu, o tempo que as mesmas ficam emitindo depois de cessada a excitação sobre a amostra, e as características superficiais, tais como trincas.

Tabela 4.2 - Testes utilizados na amostra SABED3_2_1 para diferentes densidades de potência e suas respectivas incertezas respectivas incertezas.

Distancia da lente à amostra (cm)	Densidade de potência (W/mm²)
16,0	(1,86 ± 0,05)
16,0	(2 ± 0,03)
16,0	(1,98 ± 0,03)
14,5	(1,86 ± 0,05)
14,5	(2 ± 0,03)
14,5	(1,98 ± 0,03)

A melhor condição de sinterização encontrada e que leva em consideração as premissas citadas anteriormente foi numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm e densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ com tempo de patamar de 30 s. Desta forma, essa condição foi adotada para a sinterização de todas as outras amostras estudadas neste trabalho. Na Figura 4.8 são apresentadas imagens de MEV do centro e da borda das cerâmicas sinterizadas a laser para as composições em que mantivemos fixa a concentração de boro e variando-se a concentração de Eu e Dy. Outra informação relevante é que o boro foi inserido na matriz do SrAl_2O_4 por substituição, ou seja, foi retirado certa quantidade de alumínio e substituído por boro nas proporções estequiométricas indicadas na tabela 4.1.

Como pode ser visto, todas as cerâmicas apresentam boa homogeneidade entre o centro e a borda, alta densidade relativa e grão e contorno de grãos bem definidos. Ainda na Figura 4.8 é possível ver que a composição SABED3_1_1 apresenta uma melhor microestrutura. Outra informação relevante que pode ser extraída destas imagens é que à medida que aumentamos a concentração de Eu e Dy aparentemente há uma maior densificação do material.

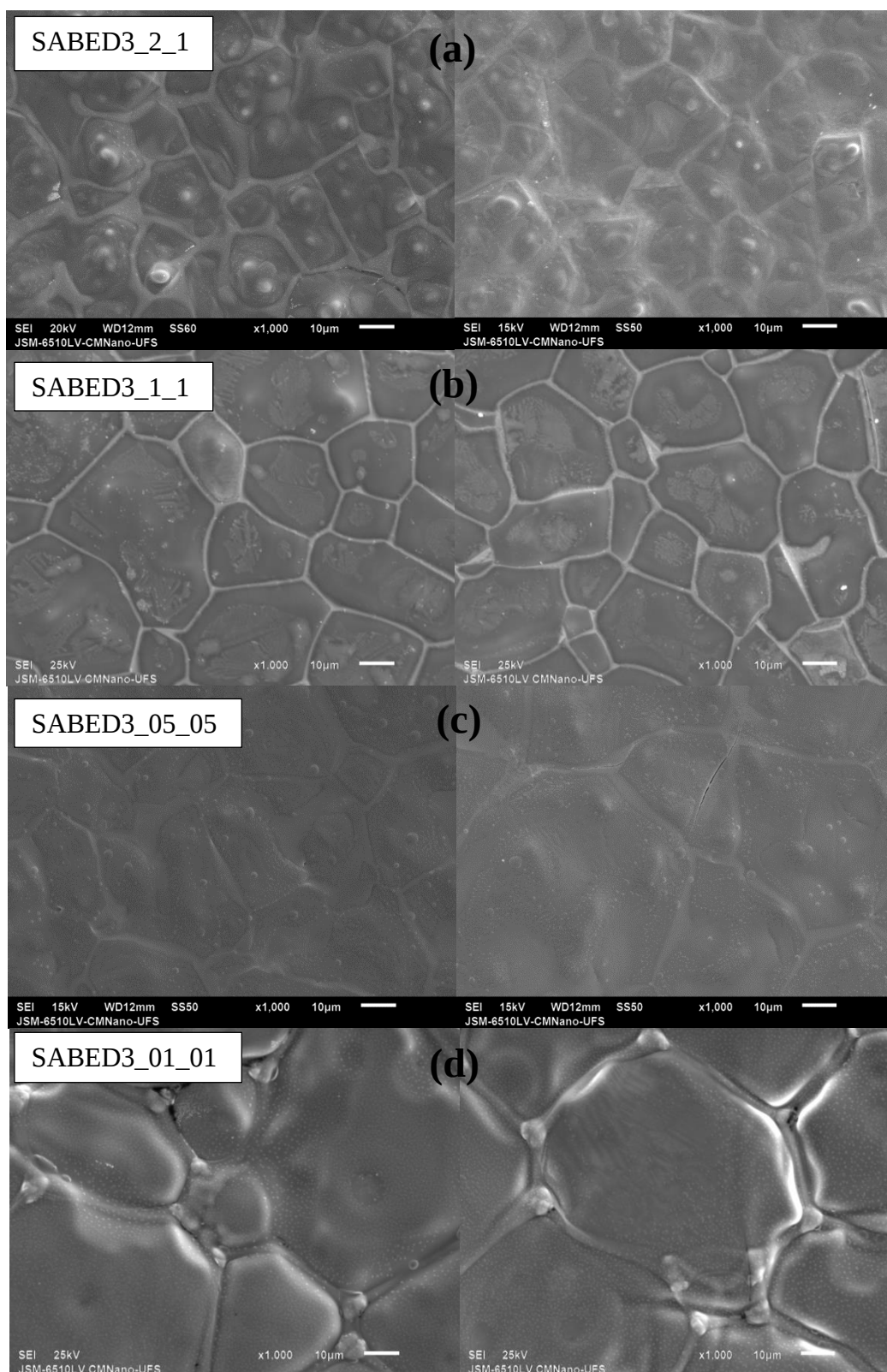


Figura 4.8 - Imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30 s. Em detalhe temos a concentração de B, Eu e Dy respectivamente, a esquerda da figura tem-se o centro e a direita a borda da amostra.

Com o intuito de observar as alterações geradas pela forma de inserção do boro na matriz do SrAl_2O_4 , foram produzidas composições em que o boro é inserido na matriz pelo método de substituição e composições em o mesmo é inserido na matriz por adição, como foi visualizado na Tabela 4.1. Na Figura 4.9 são mostradas imagens do centro e borda das cerâmicas em que se variou a concentração de boro assim como a forma que o mesmo é inserido na matriz e manteve-se fixa a concentração de Eu e Dy.

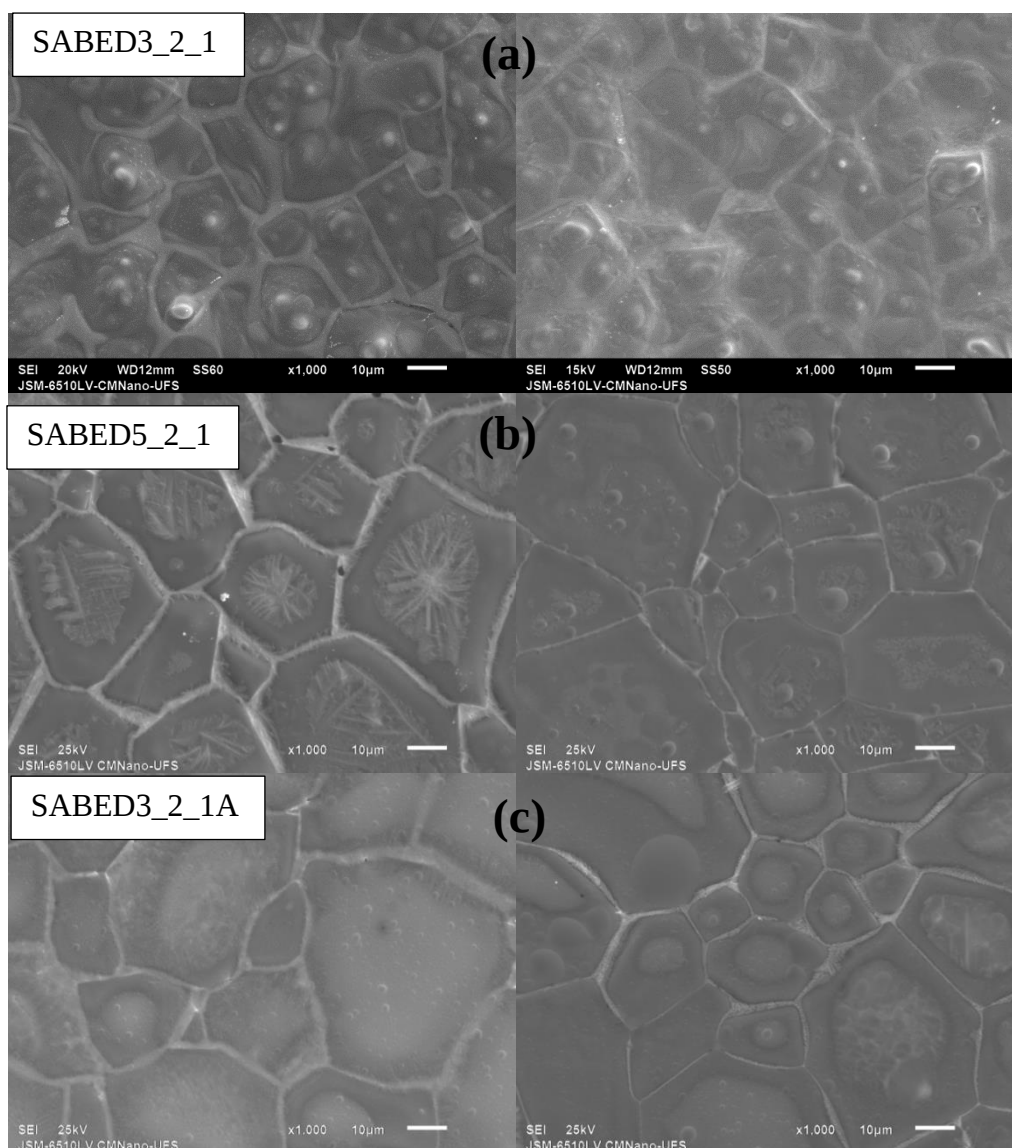


Figura 4.9 - Imagens de MEV das cerâmicas sinterizadas a laser numa distancia da lente a amostra de 14,5 cm com densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ e tempo de patamar de 30 s. Em detalhe temos a concentração de B, Eu e Dy respectivamente, a esquerda da figura tem-se o centro e a direita a borda da amostra.

Pela Figura 4.9 é possível ver que independente da forma que o B é inserido na matriz do SrAl_2O_4 , as cerâmicas apresentam boa homogeneidade entre o centro e a borda, além disso, as mesmas não apresentam trincas ou poros em sua superfície. A composição SABED3_2_1A apresenta uma melhor microestrutura quando comparada com as composições em que o B foi substituído na matriz, SABED3_2_1 e SABED5_2_1.

Na Figura 4.10 são exibidas fotografias das cerâmicas para todas as composições estudadas antes (Fig. 4.10a) e após (Fig. 4.10b) a irradiação com luz UV. Claramente há emissão no verde em todas as amostras, emissão esta característica da presença do Eu^{2+} . Também pode ser visto que as amostras apresentam diferentes intensidades na emissão luminescente. Estas diferenças serão discutidas na seção 4.4. A emissão de todas as amostras é visível a olho nu.

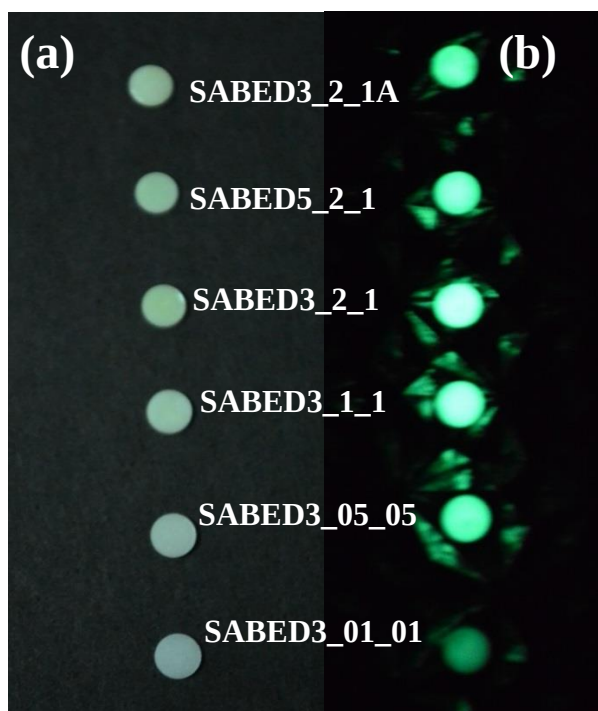


Figura 4.10 - Cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4: \text{Eu}_y, \text{Dy}_z$ (a) sem a irradiação UV, (b) depois de cessada a irradiação UV.

Na Figura 4.11 são apresentados os difratogramas de raios X para todas as composições estudadas. Visualiza-se que, além da fase desejada, há a presença de duas

fases espúrias, uma delas identificada como sendo aluminato de európio (EuAlO_3) ou aluminato de disprósio (DyAlO_3) e outra que não foi identificada. É possível ver também que a fase espúria não identificada aparece apenas para as composições SABED3_01_01 e SABED3_05_05. Souza [SOUSA, 2014] observou a presença da fase secundária aluminato de európio (e/ou disprósio) em todas as amostras de aluminato de estrôncio com diferentes concentrações de Eu e Dy, porém sem o B. Matsuzawa et al. [MATSUZAWA *et al.*, 1996] relata a presença desta segunda fase para concentrações de dopante a partir de 5 mol%. Enquanto que Cordoncillo et al. [CORDONCILLO *et al.*, 2009] observaram esta segunda fase para a concentração de 7 mol% de európio.

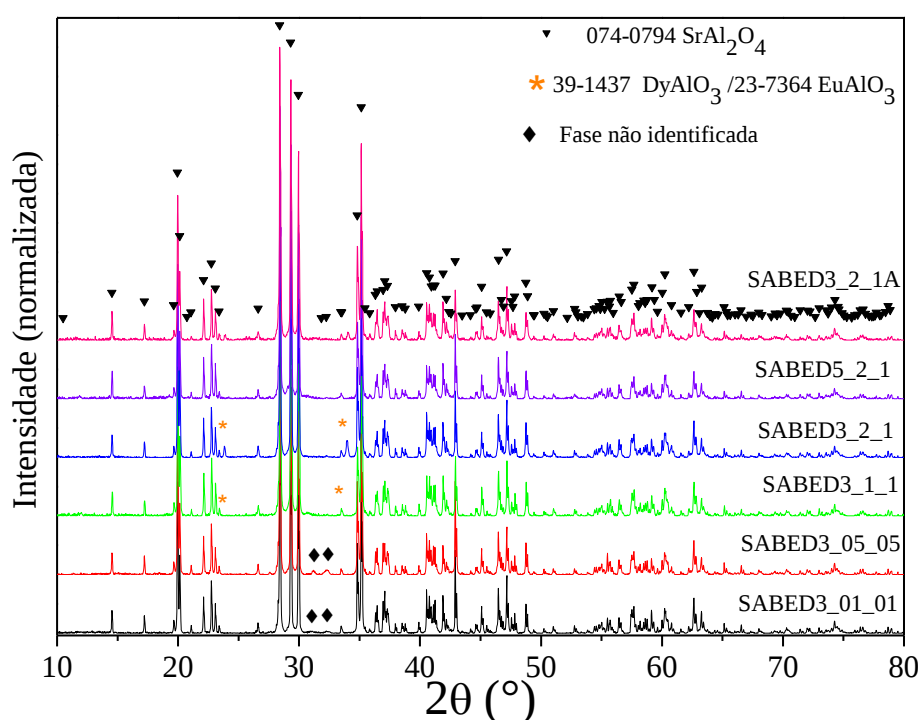


Figura 4.11 - Difratomogramas de raios X das cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y , Dy_z para todas as composições estudadas sinterizadas a laser.

Adicionalmente, observando o difratograma de raios X de diversos trabalhos presentes na literatura é possível ver a presença do aluminato de európio (e/ou disprósio) mesmo quando os autores avaliaram o material produzido como fase única. Isto pode ser visto claramente no trabalho de Lin [LIN *et al.*, 2000] cuja fase espúria é

observada quando o pó é dopado com 0,5 mol% de európio e 1 mol% de disprósio, calcinado a 1200 °C. A influência não só da fase do aluminato de európio (ou disprósio) como também da fase não identifica nas propriedades óticas será analisada na sequência do trabalho.

4.3. Análise Estrutural do SrAl_2O_4

Como foi discutido na Seção 2.4, o aluminato de estrôncio (SrAl_2O_4) apresenta duas estruturas cristalográficas: a estrutura monoclinica à baixa temperatura e a estrutura hexagonal à alta temperatura, com transição reversível entre as duas fases em torno de 650°C [ITO, *et al.*, 1977]. O método Rietveld pode ser utilizado para diversas análises, uma delas é a quantificação de fase [PAIVA, 2007]. A escolha das amostras para o refinamento se deu com o objetivo de averiguar não só o fato da existência do boro no SAED como também se a maneira que o boro é inserido na matriz do SrAl_2O_4 pode influenciar na existência das fases monoclinica e hexagonal do material estudado.

Assim, foi feito refinamento pelo método de Rietveld através do software DBWS nas amostras sinterizadas a laser para as seguintes composições: SABED3_2_1, SABED5_2_1 e SABED3_2_1A. Na Figura 4.12 são ilustrados os difratogramas de raios X ajustados pelo método de Rietveld para as composições mencionadas anteriormente. Além disso, na Tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de qualidade R_p , R_{wp} e S obtidos através do refinamento para cada composição mencionada.

Tabela 4.3 - Parâmetros de qualidade obtidos através do refinamento de Rietveld para amostras do $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$: Eu_y, Dy_z.

Composição	R_p	R_{wp}	S
SABED3_2_1	8.63%	13.75%	1.05
SABED5_2_1	8.99%	14.26%	1.08
SABED3_2_1A	8.97%	12.88%	1.01

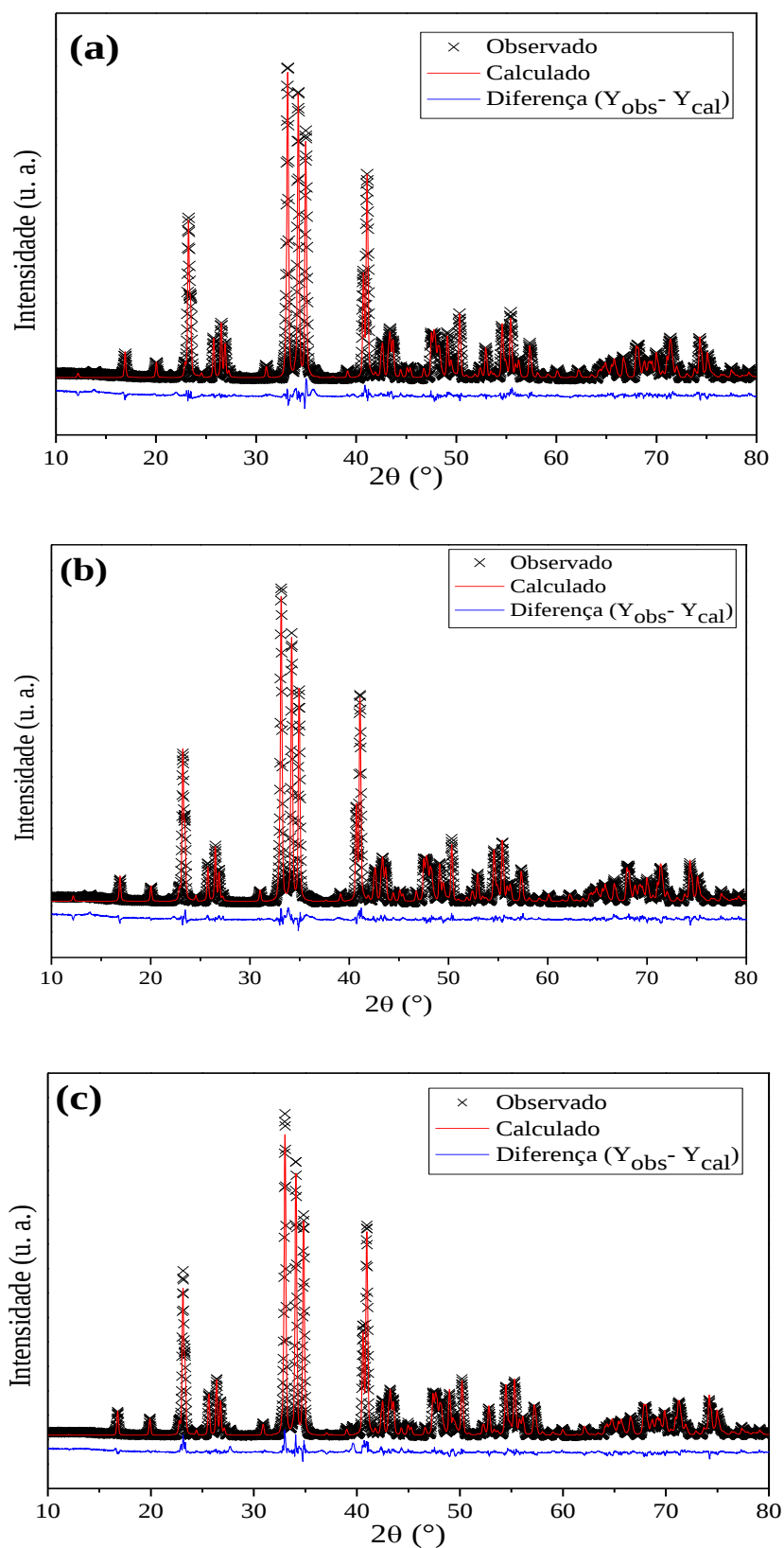


Figura 4.12 - Difrátogramas de raios X de cerâmicas sinterizadas a laser ajustados pelo método de Rietveld utilizando o programa DBWS para as amostras (a) SABED3_2_1, (b) SABED5_2_1; (c) SABED3_2_1 A.

Nestes refinamentos foi sugerido que o B ocupa o sítio do Al, e não foram considerados os dopantes Eu e Dy. Além disso, não há diferença considerável para a amostra em que o boro inserido por substituição (Fig. 4.12a e 4.12b) com relação a amostra em que o boro foi adicionado (Fig. 4.12c) à matriz do SrAl_2O_4 . É possível notar que o parâmetro S (principal parâmetro de qualidade) está bem próximo de 1,0, significando que foi obtido um bom ajuste entre os dados experimentais e o refinado, pois o R_{wp} já atingiu o limite esperado para aqueles dados de difração medidos.

Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros de célula da ficha cristalográfica ICSD 26466 (estrutura monoclinica) e resultados obtidos pelo refinamento. Em todos os casos considerou-se uma combinação das fases monoclinica e hexagonal no refinamento, porém não havia convergência dos parâmetros, sugerindo, portanto, a presença somente da fase monoclinica. Como pode ser visualizado na Tabela 4.4, os parâmetros de célula estão em ótima concordância com os dados teóricos da ficha cristalográfica ICSD 26466 (estrutura monoclinica).

Tabela 4.4 - Parâmetros de células teóricos obtidos por meio do refinamento de Rietveld .

<i>Amostra</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>V</i>	<i>ρ</i>
ICSD	8.447	8.816	5.163	90	93.42	90	383.80	3,53
SABED3_2_1	8.430	8.807	5.152	90	93.41	90	381.89	3,57
SABED5_2_1	8.430	8.806	5.152	90	93.40	90	381.89	3.56
SABED3_2_1A	8.432	8.808	5.153	90	93.41	90	382.09	3.57

4.3.1. Espectros de emissão/ excitação fotoluminescente

Os espectros de emissão e excitação fotoluminescentes foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro com lâmpada de Xenônio de 450 W e com monocromadores de excitação e emissão com grade dupla. A partir destas medidas foi possível montar um gráfico tridimensional de Emissão versus Excitação versus Intensidade luminescente para as cerâmicas sinterizadas a laser. Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentados

espectros 3D para todas as composições estudadas. Todos os espectros foram corrigidos pela intensidade da lâmpada.

Pode-se observar a presença de emissão entre 450 nm e 600 nm para uma excitação compreendida entre 250 nm e 450 nm. A partir dos espectros apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14 é possível observar que em todas as composições estudadas há a presença da banda larga de emissão característica do Eu^{2+} [KUANG, LIU e LEI, 2006; ZHANG, 2005; BLASSE e BRILL, 1998], indicando que realmente houve a redução do Eu^{3+} para o Eu^{2+} . É importante deixar claro que a redução do Eu^{3+} só ocorre depois do processo de sinterização. Comumente na literatura esse tratamento é feito sob uma atmosfera redutora, porém, nesse trabalho o processo foi realizado em atmosfera ambiente.

O processo de redução do Eu^{3+} ocorreu durante o processo de sinterização a laser sob atmosfera aberta. A banda larga de emissão centrada em 512 nm deve-se ao fato do estado eletrônico d do Eu^{2+} não possuir uma blindagem eletrônica por orbitais mais externos completamente preenchidos, como acontece para os níveis f . Isto o torna mais suscetível à influência do campo cristalino dos átomos vizinhos. Nos espectros (Fig. 4.13 e 4.14) também é possível observar a presença de uma leve emissão em torno de 600 nm, a qual é atribuída à presença do Eu^{3+} . Porém, esse fato será melhor investigado mais adiante. Na (Figura 4.15) é possível ver uma curva de nível para o SABED3_2_1 mostrando com maior clareza a região de máxima emissão da cerâmica.

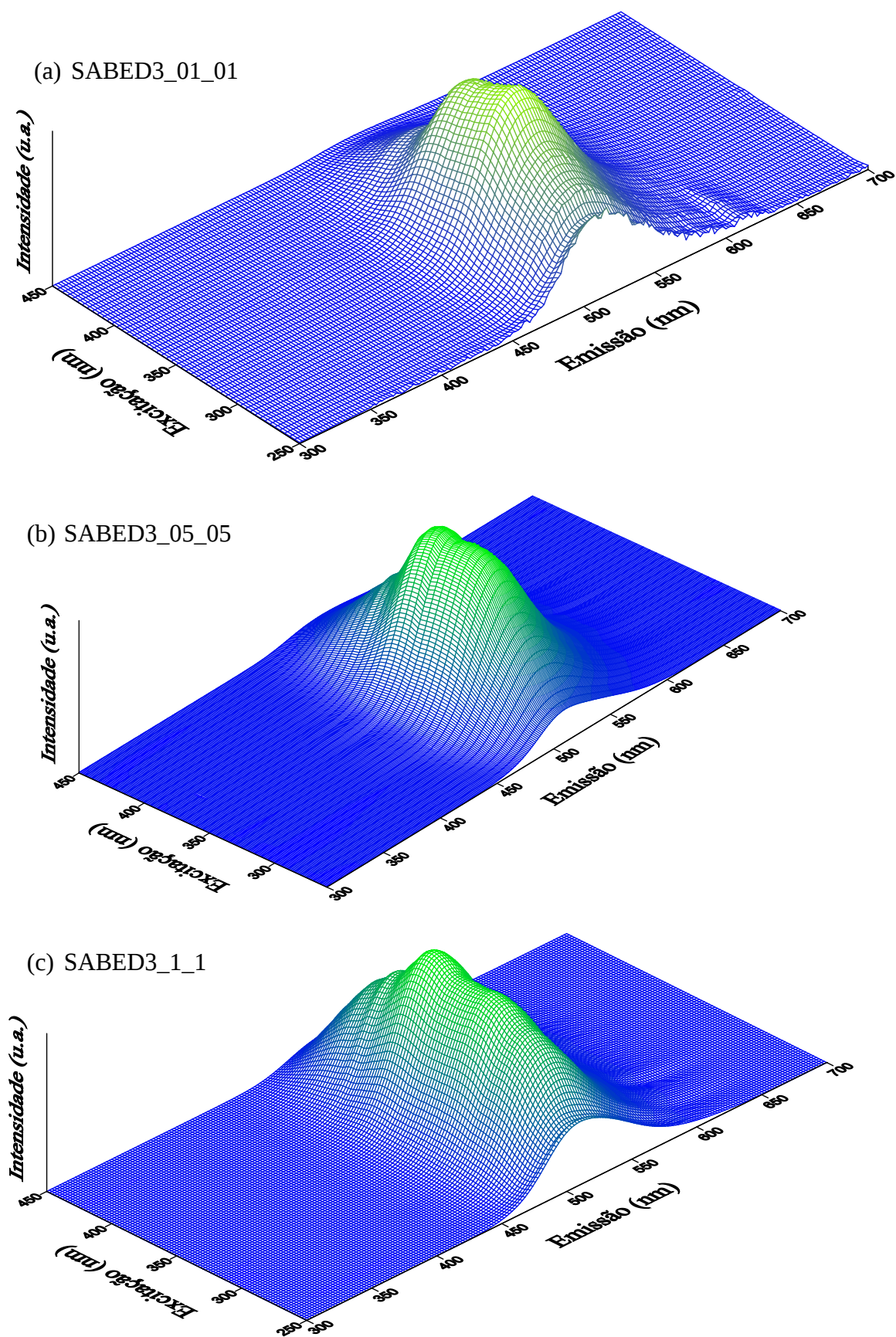
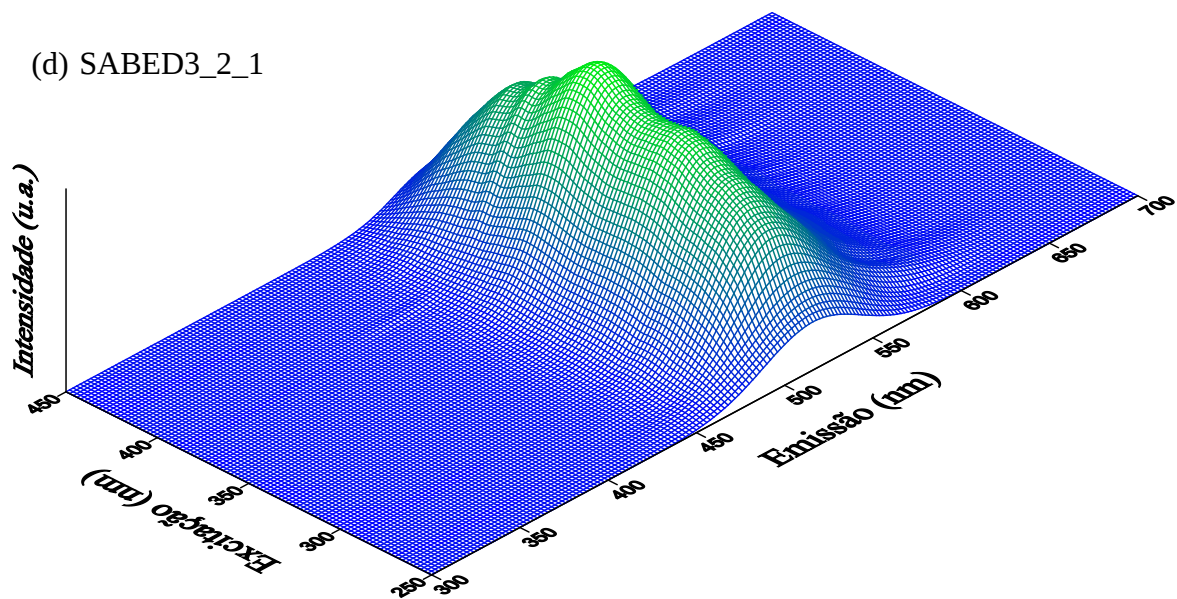
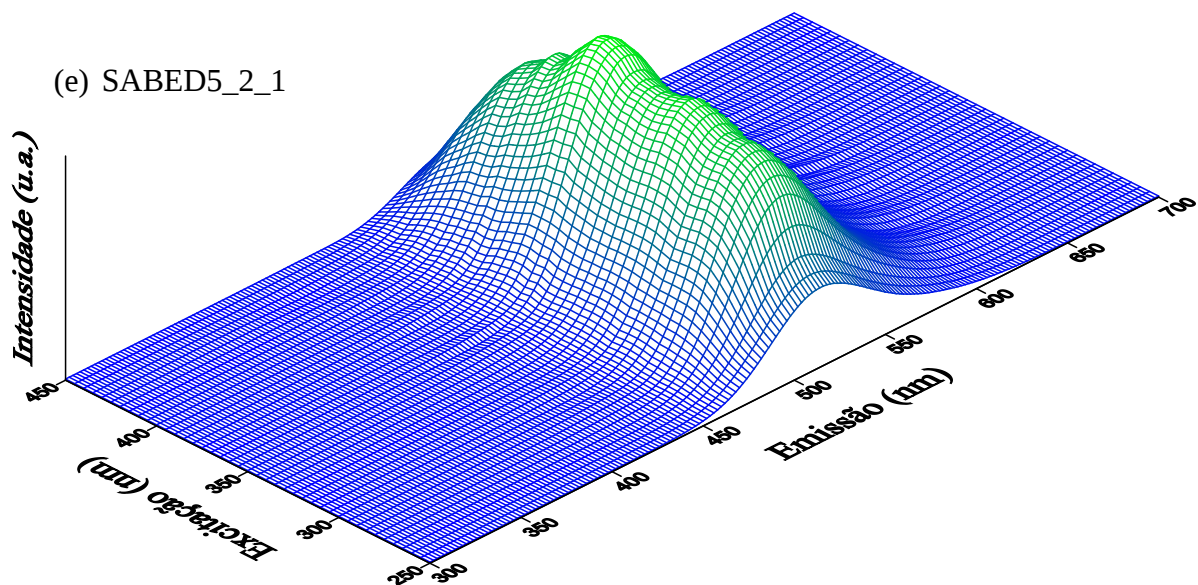


Figura 4.13 - Espectros de excitação versus emissão versus intensidade luminescente para as cerâmicas de SABED sinterizadas a laser. a) SABED3_01_01; b) SABED3_05_05; c) SABED3_1_1.

(d) SABED3_2_1



(e) SABED5_2_1



(f) SABED3_2_1A

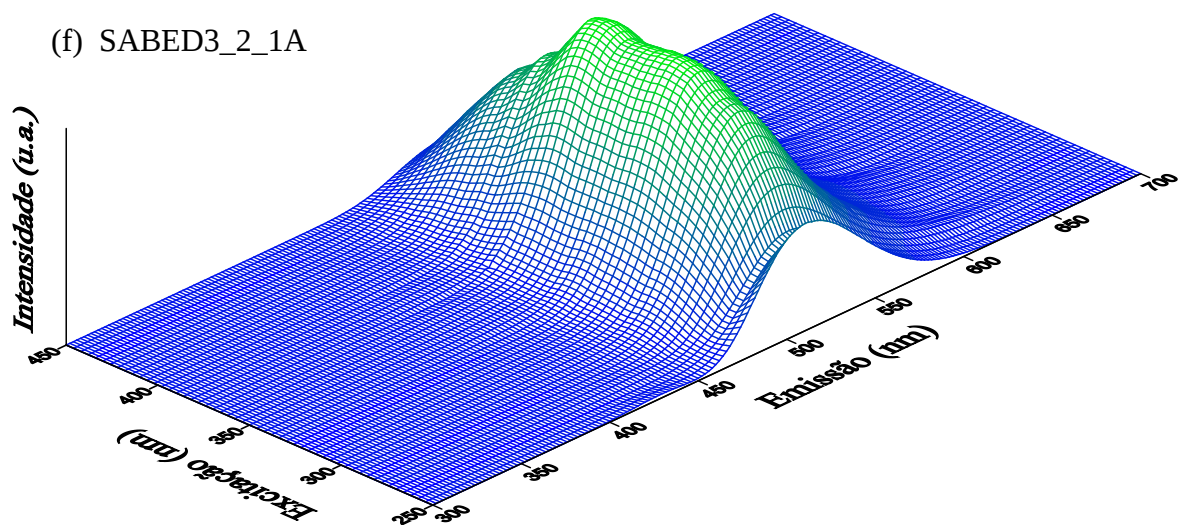


Figura 4.14 - Espectros de excitação versus emissão versus intensidade luminescente para as cerâmicas de SABED sinterizadas a laser. d) SABED3_2_1; e) SABED5_2_1; f) SABED3_2_1A.

Utilizando as curvas de nível dos espectros de emissão/excitação, foi possível determinar os pontos de máxima emissão e excitação para cada composição estudada. Na Tabela 4.5 são apresentados esses valores. Como se pode observar, o ponto de emissão máxima para todas as composições estudadas ocorreu em 512 nm, porém para comprimentos de onda de excitação diferentes. É observado um pequeno deslocamento para maiores comprimentos de onda de máxima excitação com o aumento da concentração dos dopantes.

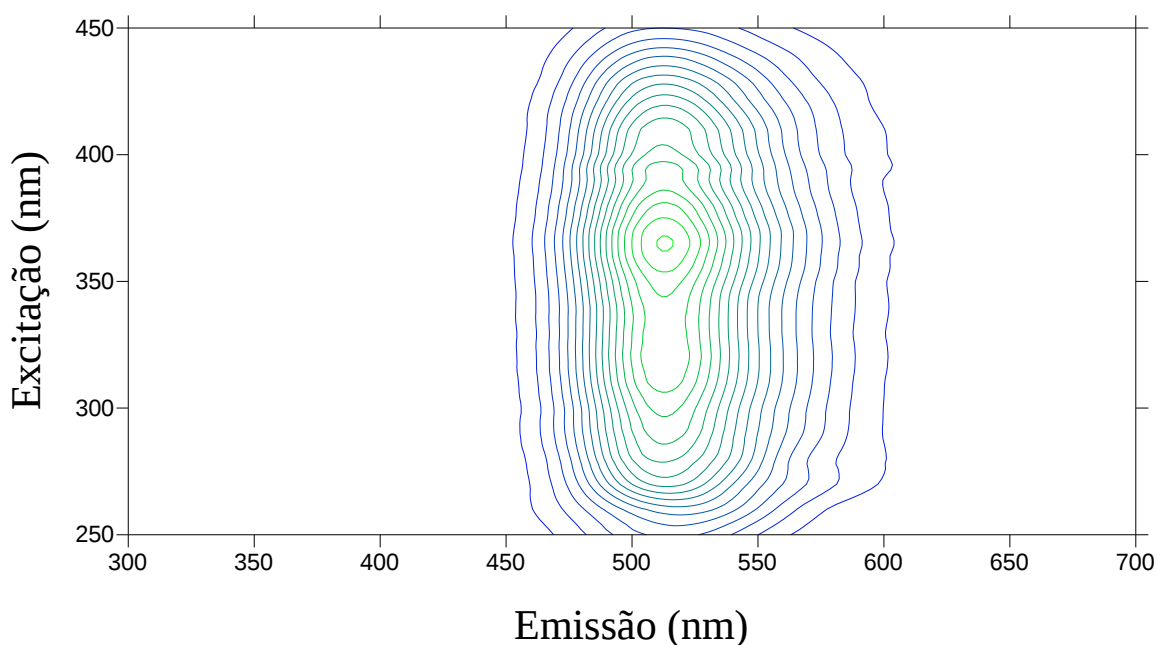


Figura 4.15 - Curva de nível do espectro SABED3_2_1 mostrando as regiões de excitação e emissão do material.

Tabela 4.5 - Comprimentos de onda de emissão e excitação máximas das composições produzidas.

Composição	Excitação	Emissão máxima
SABED3_01_01	320nm	512nm
SABED3_05_05	360nm	512nm
SABED3_1_1	365nm	512nm
SABED3_2_1	365nm	512nm
SABED5_2_1	365nm	512nm
SABED3_2_1A	365nm	512nm

Na Figura 4.16a são apresentados os espectros de excitação normalizados para as amostras em manteve-se fixa a concentração de boro e variou-se a concentração de Eu e Dy. É possível ver claramente que à medida que as concentrações de Eu e Dy aumentam há um deslocamento da máxima excitação para comprimentos de onda maiores, seguido de um alargamento do espectro e o surgimento de duas novas bandas. A primeira com máximo em 320 nm e a segunda com máximo em 395 nm.

Para a composição em que temos a menor concentração de Eu e Dy (SABED3_01_01), é possível ver que o sinal da banda em 320 nm é relativamente mais intenso quando comparado com as demais bandas observadas. Resultado semelhante foi observado por Souza para o aluminato de estrôncio sem boro [SOUZA, 2014], porém ainda não há uma explicação para tal fenômeno.

Na Figura 4.16b são apresentados os espectros de excitação para as amostras nas quais variou-se não só a concentração do boro como também a forma que o mesmo é inserido na matriz do SrAl_2O_4 , e mantendo-se fixa a concentração de Eu e Dy. É possível ver um pequeno estreitamento e mudança na intensidade relativa entre as bandas no espectro da amostra SABED3_2_1A. Não foi observada alteração significativa entre as amostras com concentrações diferentes de boro.

A presença da banda em 395 nm também foi observada por Wu *et al.* [WU *et al.*, 2006] estudando o efeito da concentração de európio no aluminato de estrôncio. Entretanto os autores não relatam modificações no espectro de excitação, que pode estar associado ao fato deles só terem estudado o SrAl_2O_4 para elevadas concentrações de dopantes (acima de 1 mol %).

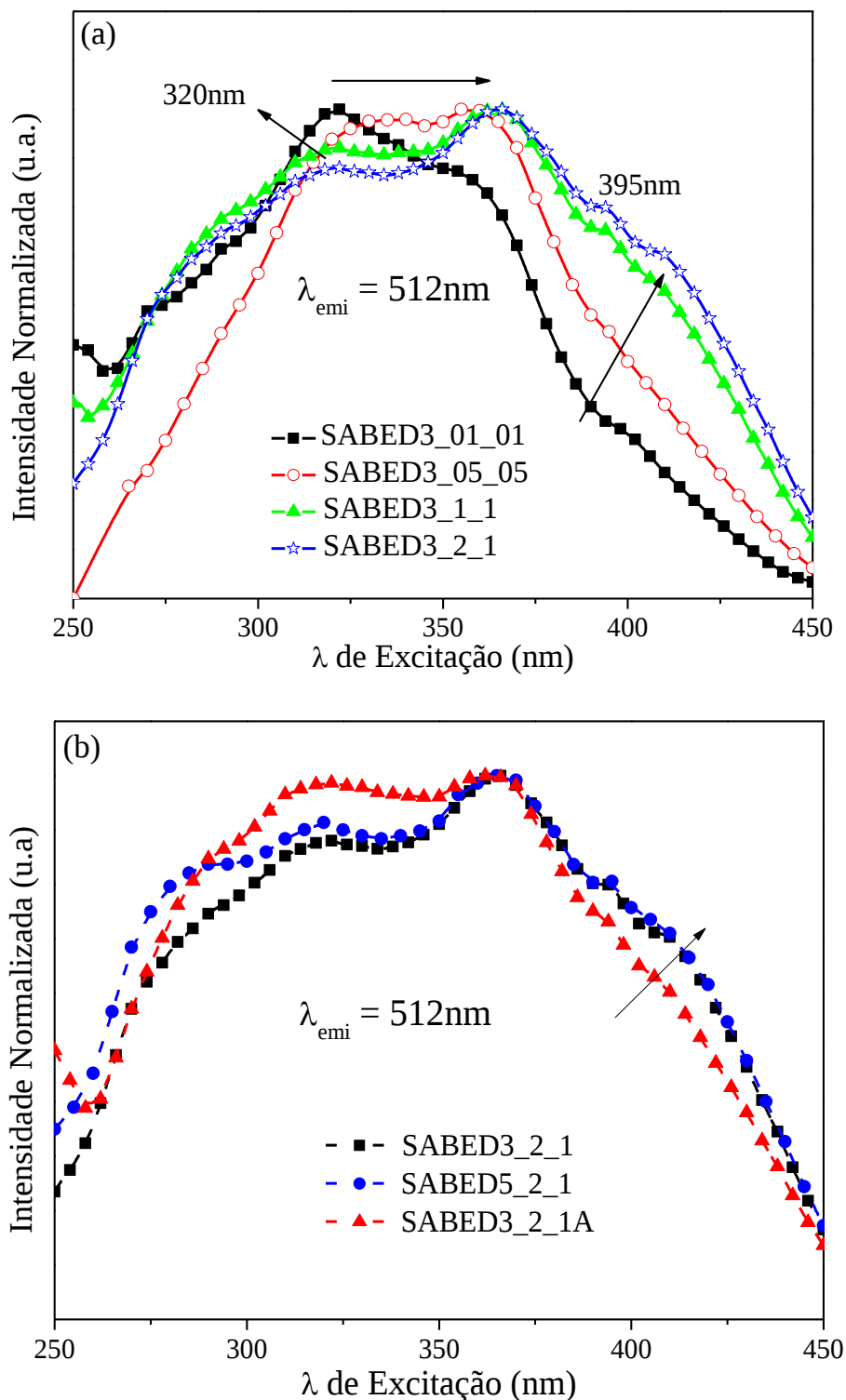


Figura 4.16 - Espectro de excitação das cerâmicas de SrAl₂O₄ sinterizadas a laser com emissão em 512nm; (a) Amostras em que a concentração de boro foi mantida fixa e variou-se a concentração de Eu e Dy, as setas indicam o deslocamento das bandas; (b) Amostras em que variou-se a concentração do boro e manteve-se fixa a concentração de Eu e Dy.

Apesar das diferenças no espectro de excitação, os espectros de emissão (Fig. 17) para todas as amostras não apresentam modificações significativas. As curvas

apresentam uma banda larga centrada em 512 nm característica da emissão do Eu^{2+} , cuja luminescência se deve à transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ [CHEN *et al.*, 2011]. Apesar do surgimento da fase do aluminato de európio (ou disprósio, que não está bem estabelecida) nas amostras SABED3_2_1 e SABED3_2_1A e da fase espúria nas cerâmicas com menor concentração de Eu e Dy, é possível ver que não há alteração significativa no espectro de emissão. Dessa forma a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} é uma consequência das condições de processamento empregada, como citado na seção anterior.

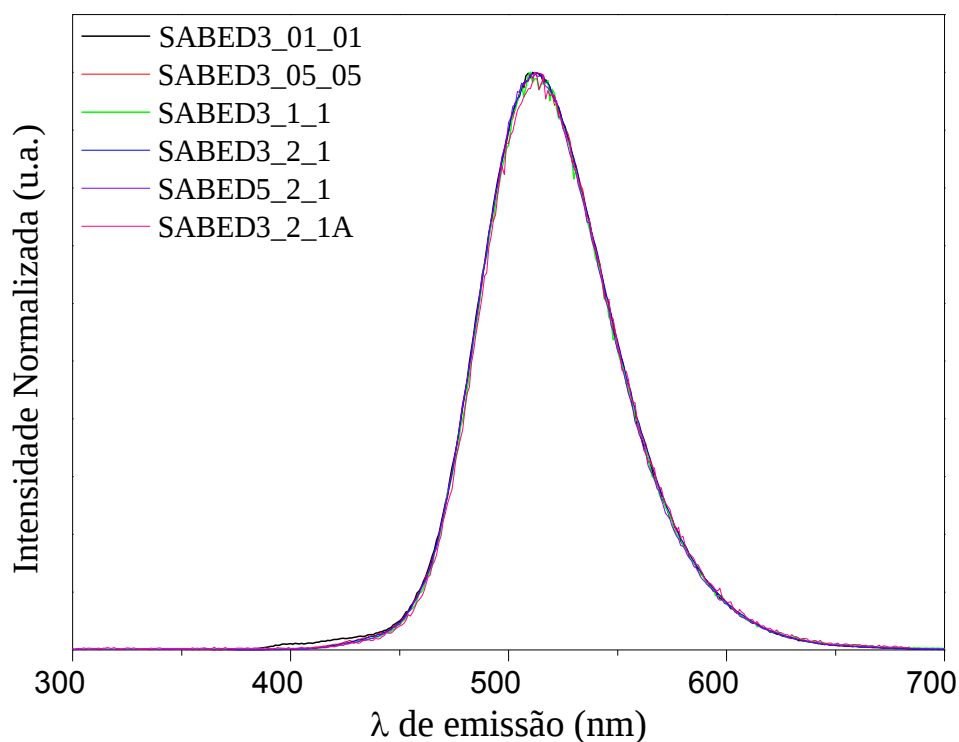


Figura 4.17 - Espectros de emissão de todas as amostras produzidas com excitação no comprimento de onda de máxima emissão, conforme Tabela 4.4.

Com o intuito de melhor avaliar a existência do Eu^{3+} nas amostras produzidas, foi analisada a região de excitação preferencial deste íon. Assim, o comprimento de onda escolhido, segundo relatos da literatura, foi de 280 nm [NIITYKOSKI, 2004; ROIG, 2008]. Na Figura 4.18 são apresentados os espectros de emissão para todas as amostras com excitação em 280nm. É possível observar a presença da emissão típica do

Eu^{3+} para todas as composições estudadas, porém com baixa intensidade relativa à emissão do Eu^{2+} . É possível ver também que a amostra que apresenta a maior intensidade relativa do Eu^{3+} é a que possui menor concentração de Eu e Dy (SABED3_01_01). Esse resultado corrobora com trabalhos encontrados na literatura em que a emissão do Eu^{3+} é mais nítida para amostras com baixas concentrações de Eu [NIITTYKOSKI, 2004; ROIG, 2008].

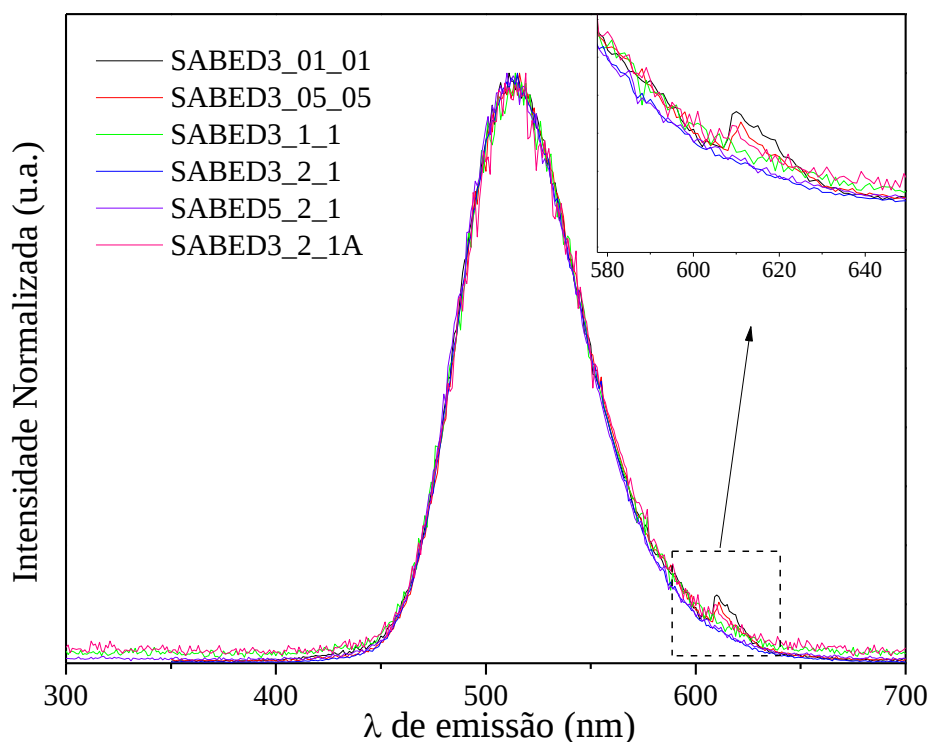


Figura 4.18 - Espectros de emissão para todas as composições com excitação em 280 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} .

Fazendo uma comparação do espectro de emissão do Eu^{3+} entre amostras SAED_01_01 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ sem B) e SABED3_01_01 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ com adição de 3mol % de B), pode ser visto que o boro atua significativamente para a redução da emissão relativa do Eu^{3+} com relação ao Eu^{2+} (Fig. 4.19). Adicionalmente, no SAED_01_01 é possível ver com maior nitidez as transições $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ do Eu^{3+} [COTTON, 2006] enquanto que no SABED3_01_01 apenas a transição $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ em aproximadamente 615nm é nítida.

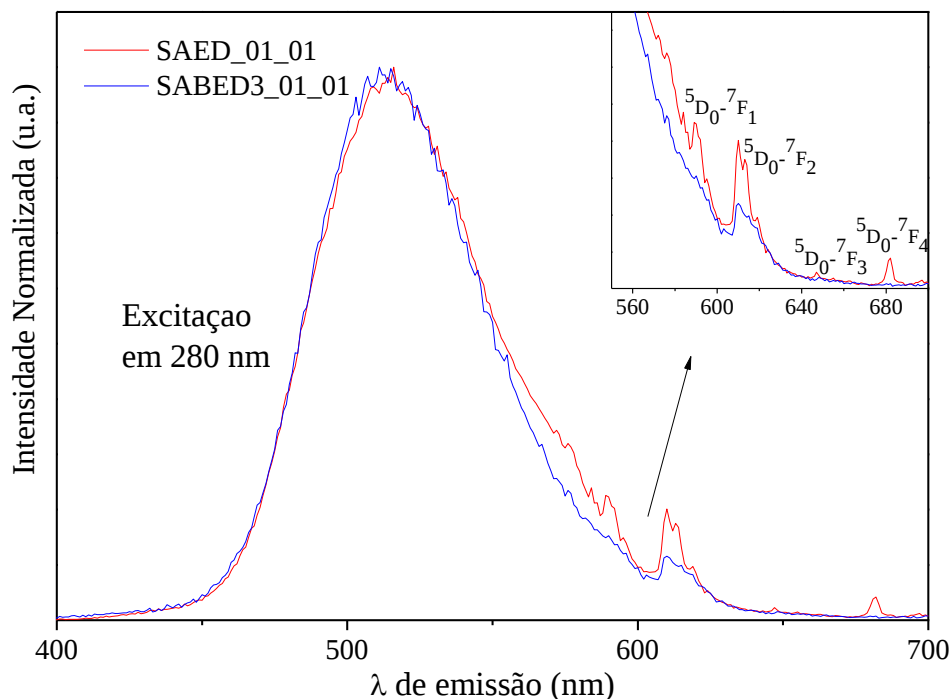


Figura 4.19 - Espectros de emissão para o SAED_01_01 e SABED3_01_01 com excitação em 280 nm, destacando a emissão característica do Eu^{3+} .

4.3.2. Tempo de luminescência

Para realização das medidas de tempo de luminescência, as amostras foram excitadas no comprimento de onda de máxima excitação de acordo com a Tabela 4.4 Seção 4.3, e monitorada a emissão integral, sem selecionar qualquer comprimento de onda específico. O tempo de excitação utilizado foi de 120 s para todas as amostras.

Na Figura 4.20 são apresentadas curvas de decaimento luminescente para todas as composições produzidas. Na mesma figura é exibido também a linha de base (escuro) que corresponde ao sinal elétrico do sistema sem nenhuma emissão de luz. Claramente pode ser visto que a emissão persiste por até 10 min nas amostras com maior concentração de Eu e Dy e diminui com a redução da concentração destes dopantes. Comparando as duas amostras nas quais o B foi inserido de forma diferente (SABED3_2_1 e SABED3_2_1A) pode-se ver que na amostra SABED3_2_1A o tempo de emissão é reduzido consideravelmente.

Para a análise dos resultados foram feitos diversos ajustes teóricos das curvas, supondo decaimentos exponenciais (decaimento de primeira ordem) com a soma de até quatro exponenciais, porém não foi obtido um bom ajuste. Esta verificação sugere que o mecanismo de decaimento luminescente pode não obedecer a um decaimento exponencial, ou seja, a uma cinética de primeira ordem ou ainda ser caracterizado por mais de quatro processos.

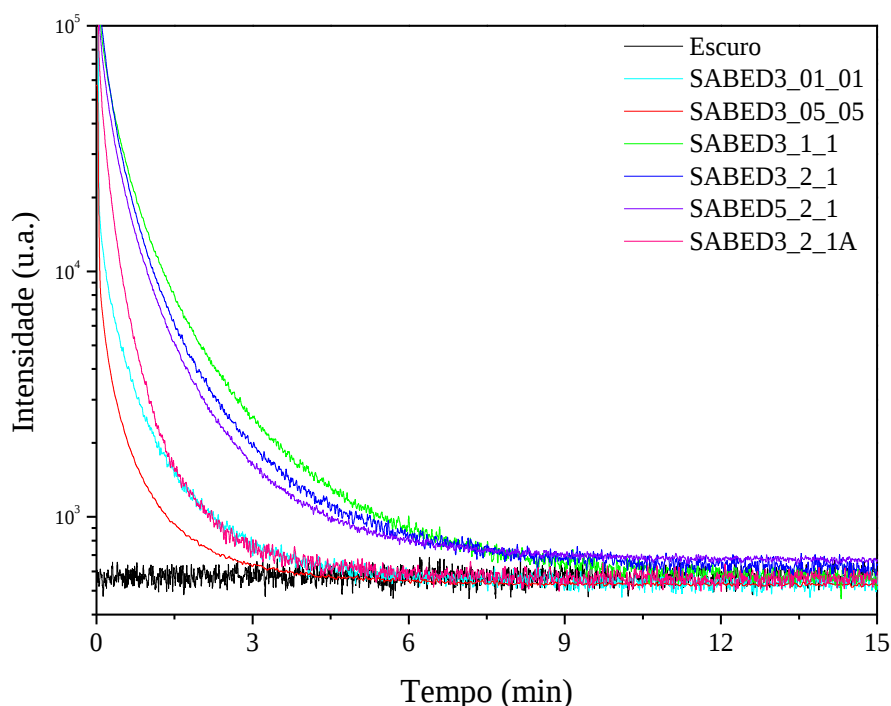


Figura 4.20 - Curvas de decaimento luminescentes para todas as composições produzidas e sinterizadas a laser.

Como dito anteriormente, existem conflitos na literatura com relação à função do boro na matriz do SrAl_2O_4 e suas propriedades luminescentes. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura defende a ideia de que o boro pode melhorar a luminescência dos aluminatos de maneira visível a olho nu, porém o mesmo diminui o tempo de persistência dos aluminatos [NIITYKOSKI *et al.*, 2004; NAG e KUTTY, 2003]. Esta suposição encontrada na literatura é fortalecida neste trabalho. Sabe-se que os íons dopantes e codopantes podem interferir significativamente nesse tipo de propriedade óptica. Alguns trabalhos na literatura supõem que o boro pode interferir nos

níveis e quantidade de armadilhas dentro do material, fazendo com que se tenham amostras com um curto decaimento luminescente. Porém, será necessário um estudo mais detalhado para que esse fato venha ser realmente comprovado.

4.3.3. Transmitância

Na Figura 4.21 são apresentados curvas de transmissão ótica (Transmitância difusa medida com esfera integradora) para todas as composições estudadas. É importante frisar que todas as amostras foram sinterizadas a laser e em seguida passaram por um processo de polimento com lixas de vários granulometrias com finalização num disco diamantado para a realização da medida. As cerâmicas medidas possuíam espessura de 0,45 mm.

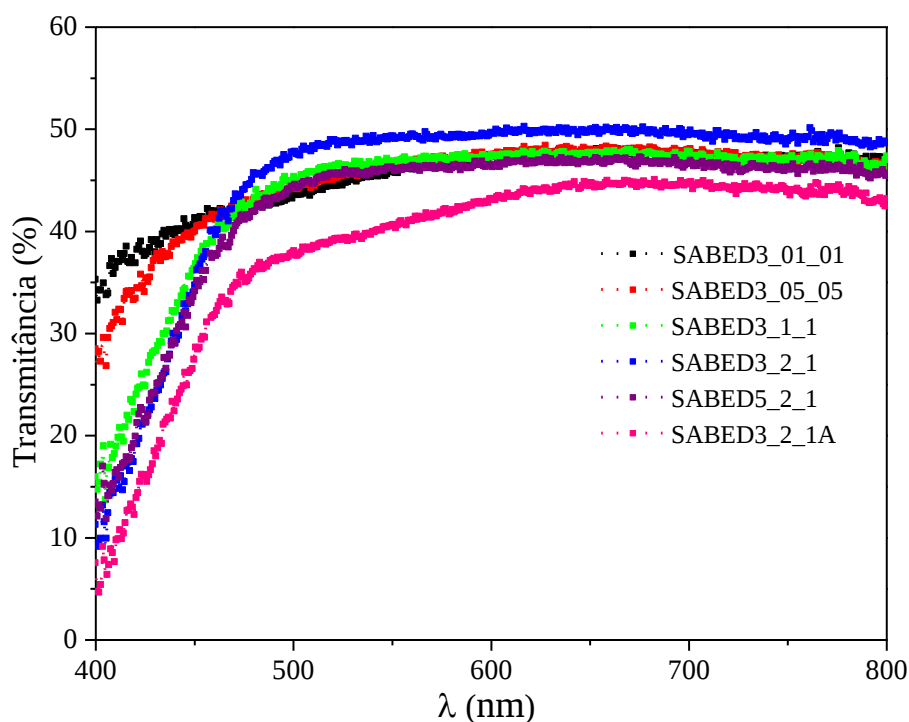


Figura 4.21 - Curvas de transmissão ótica de todas as cerâmicas estudadas no presente trabalho.

Como pode ser visto a amostra que apresenta uma maior transmitância é a SABED3_2_1, em torno de 50 % numa faixa de 500 nm a 800 nm. Enquanto que a amostra SABED3_2_1A apresentou menor transmissão, em torno de 37 %. Portanto,

claramente a forma como o boro é inserido na matriz do SrAl_2O_4 (por substituição ou adição) influencia diretamente na transparência das amostras. Para efeito de comparação, é apresentada na Figura 4.22 a curva de transmissão óptica do SAED_2_1.

Como pode ser visto a amostra com boro apresenta transmitância óptica em torno de 50 %, sendo este valor superior a transmitância do SAED_2_1 que é em torno de 35 %. Portanto, podemos concluir que a inserção do boro altera consideravelmente as propriedades ópticas do aluminato de estrôncio, inclusive melhorando a transparência das cerâmicas sinterizadas a laser em comparação com o mesmo material, porém sem a inserção do boro.

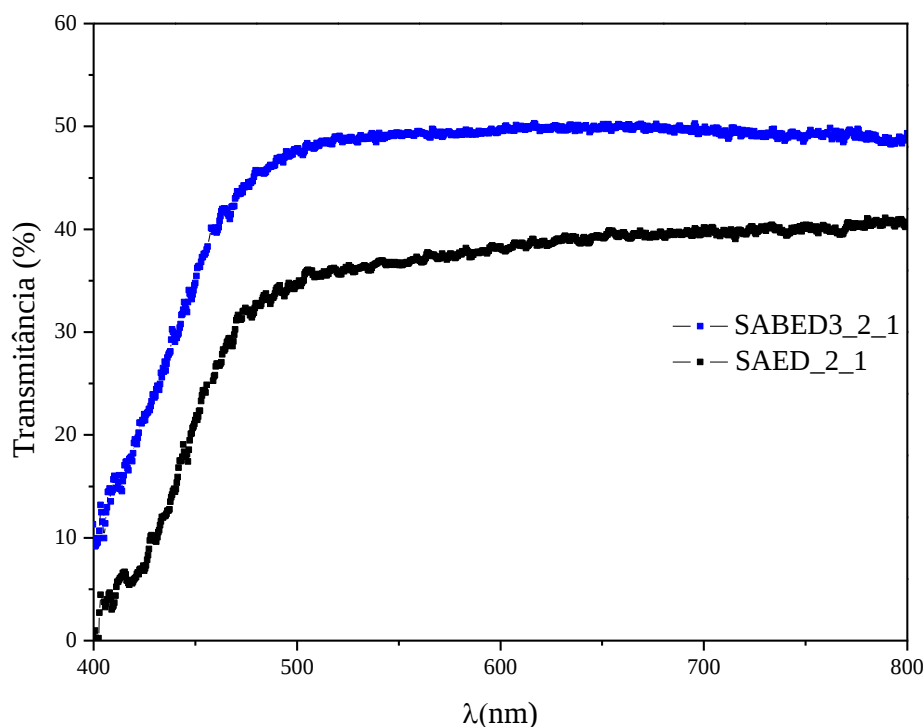


Figura 4.22 - Curvas de transmissão óptica para o SABED3_2_1 e SAED_2_1.

5. Conclusões

Neste trabalho pôde-se aproximar uma rota para a produção de pós de aluminato de estrôncio dopados com boro, európio e disprósio ($\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}_y,\text{Dy}_z$) baseando-se no método dos percussores poliméricos. Por meio das análises das curvas de DTA/TG concluiu-se que na temperatura de 600 °C são encerrados os principais eventos térmicos de combustão e decomposição de matéria orgânica, tornando esta temperatura uma temperatura ideal para a pré-calcinação das amostras produzidas.

Todas as composições sinterizadas a laser apresentam a fase desejada SrAl_2O_4 com estrutura monoclinica, porém, nas composições com menor concentração de Eu e Dy (SABED3_01_01 e SABED3_05_05) existe uma fase secundária não identificada até o presente momento. Nas composições SABED3_2_1 e SABED3_2_1A observou-se a presença de uma pequena quantidade da fase DyAlO_3 ou EuAlO_3 , cuja existência é comumente relatada na literatura.

Foram feitos diversos testes de sinterização com o objetivo de encontrar a melhor condição para as amostras produzidas, estabelecendo parâmetros ideais para a confecção de amostras como diâmetro, espessura e a taxa de aquecimento. Pode-se concluir que o diâmetro ideal para a obtenção de amostras com alto grau de homogeneidade é de 4 mm x 1mm, a uma densidade de potência de $(2 \pm 0,03) \text{ W/mm}^2$ com tempo de patamar de 30 segundos. Com a utilização de uma base constituída do mesmo material a ser sinterizado foi possível diminuir o gradiente de temperatura entre o centro e a borda das cerâmicas, obtendo amostras com grãos e contornos de grão bem definidos, boa homogeneidade de tamanho, livre de trincas e baixa porosidade.

Por meio do refinamento Rietveld dos difratogramas de Raios X foi identificada somente a fase monoclinica, que de acordo com a literatura é a fase ideal para o aluminato de estrôncio apresentar a luminescência persistente. É importante lembrar que tentou-se refinar também a fase hexagonal, juntamente com a monoclinica, porém não

havia convergência dos dados. Este resultado e conclusão são importantes porque há bastante divergência na literatura sobre a obtenção do aluminato de estrôncio somente na fase monoclinica. Adicionalmente, foram refinadas as composições nas quais havia variação na concentração de boro e também na forma na qual o boro foi inserido no SrAl_2O_4 . Foi observado que a presença do boro ou a forma que o mesmo é inserido no material não interfere de forma significativa na quantificação da fase ou nos parâmetros de célula.

Todas as amostras sinterizadas a laser apresentam bandas largas de emissão característica do Eu^{2+} , centradas em 512 nm, com excitação no intervalo de 250 nm a 450 nm. Notou-se que existe um deslocamento da máxima excitação, para comprimentos de onda maiores, seguido de um alargamento no espectro de excitação, com o aumento das concentrações de Eu e Dy. Analisando a região de emissão do íon Eu^{3+} , com excitação em 280 nm, observou-se que a presença do boro inibe a formação do Eu^{3+} , favorecendo dessa forma a presença do Eu^{2+} , crucial para a luminescência persistente.

Além disso, com exceção da amostra SABED3_2_1A, na qual o boro foi inserido por adição na matriz do SrAl_2O_4 , todas as amostras apresentaram boa intensidade luminescente, visível a olho nu por até 10 min. Comparando com o aluminato de estrôncio sem boro (SAED), as amostras produzidas neste trabalho apresentaram baixo tempo de luminescência. Este resultado já era esperado e é reportado em vários trabalhos na literatura, que afirmam que a presença do boro na matriz do aluminato de estrôncio pode interferir nos níveis de armadilhas e na quantidade das mesmas, resultando assim em amostras com baixo tempo de luminescência, porém, com maior intensidade luminescente visível a olho nu. Adicionalmente, a inserção de boro melhorou consideravelmente a transparência óptica das cerâmicas produzidas, quando comparada com amostras sinterizadas

convencionalmente ou com amostras sem a adição de boro. Portanto, pode-se concluir que a adição de boro influenciou de forma significativa na transmitância do SrAl_2O_4 .

Por fim, pode-se concluir que a técnica de sinterização a laser é eficiente para a produção de amostras cerâmicas (*bulk*) de aluminato de estrôncio dopadas com B, Eu e Dy, produzindo cerâmicas com boa transparência (em torno de 50 %), alta intensidade luminescente visível a olho nu por até 10 min e com emissão característica do Eu^{2+} com processamento em atmosfera aberta.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Apesar dos resultados apresentados neste trabalho serem bastante satisfatórios para a sinterização a laser e propriedade fosforescente de cerâmicas de $\text{Sr}_{1-y-z}\text{B}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4:\text{Eu}_y,\text{Dy}_z$, alguns pontos são sugeridos para otimização dos resultados.

Na sinterização a laser, visando o aumento da transparência, é importante diminuir a porosidade interna. Para isso planeja-se realizar a sinterização em vácuo e inserir etapas no processo de compactação do pó para diminuir a aglomeração das partículas. Com isso acredita-se que seja possível melhorar de forma significativa a transmitância ótica das cerâmicas.

Com relação às características estruturais, é importante fazer o refinamento Rietveld das demais composições produzidas e realizar estudos de espectroscopia Raman para auxiliar no estudo da coexistência das fases monoclinica e hexagonal.

Para o conhecimento das propriedades ópticas serão realizados estudos de termoluminescência em baixa e alta temperatura, com o objetivo de auxiliar no estudo dos defeitos gerados e assim permitir a construção de um modelo para o mecanismo de fosforescência. Também torna-se necessário estudos de XAS no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, visando a determinação da valência do Eu e do sítio de ocupação do B e do Eu.

Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A., “*Química e Tecnologias das Terras Raras*”, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, (1994).
- AITASALO, T.; DEREN, P.; HOLSA, J.; JUNGNER, H.; KRUPA, J.C.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITYKOSKI, J.; STREK, W., “*Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions*”, *Journal of Solid State Chemistry*, 171, , (2003). p 114–122.
- ANTONIO, S. G., “*Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio Ni_{1-δ}CoδFe₂O₄ preparado por Reação de Combustão*”, dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais, Araraquara, (2006).
- ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. “*Solid State Physics*”. Philadelphia: Brooks Cole, (1976).
- BAGNATO, V. S., “*Os Fundamentos da Luz Laser*”, *Física na Escola*, v. 2, (2001). p 4-9.
- BARSOUM, M. W., “*Fundamentals of Ceramics*”, The Mc Graw-Hill Companies Inc., (1997).
- BEM, D. B., “*Thermal, Structural and Luminescent Properties of Long After-Glow MA_xO_y: Eu²⁺, Dy³⁺ (M: Sr, Ba) Phosphors*”. Department of Physics, Faculty of Natural and Agricultural Sciences. Republic of South Africa, PhD theses, (2010).
- BINNEMANS, K., “*Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*,” *Chemical Review*, vol. 109, (2009). p 4283 – 4374.
- BLASSE, G.; BRILL, A., “*Fluorescence of Eu²⁺ active alkaline – earth aluminates*”, *Philips Res. Rep.*, Vol. 23, (1968). 201 p.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B., “*Luminescent Materials*”, Berlin, Springer-Verlag, (1994).
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M., “*Introdução à difração de raios-X em cristais*”, Universidade Federal do Ceará, (2000).
- BRITO, H. F.; HÖLSA, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; and RODRIGUES, L. C. V., “*Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work*”, *Opt. Mater. Express*, v. 2, n. 4, (2012). p. 371-381.
- BRITO, H. F.; LASTUSAARI, M.; e HÖLSÄ, J., “*Persistent luminescence of Eu²⁺ and Dy³⁺ doped barium aluminate (BaAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺) materials*”. *Optical Materials*, 31(12), 1815–1818. doi:10.1016/j.optmat.2008.12.035, (2009).
- CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S., “*Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*”, World Scientific, New Jersey, USA, (1997).
- CHIANG, Y; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D., “*Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, (1997).
- CHEN, J.; GU, F.; and LI, C., “*Influence of Precalcination and Boron-Doping on the Initial Photoluminescent Properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy Phosphors*”, *Crystal Growth & Design*, V. 8, No 9, , (2008). p 3175-3179.

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

CLABAU, F., "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*, (2005), Vol. 17, 3904-3912.

CORDONCILLO, E.; LOPEZ, B. J.; MARTÍNEZ, M.; SANJUÁN, M. L.; ESCRIBANO, P., "New insights in the structure-luminescence relationship of $\text{Eu: SrAl}_2\text{O}_4$ ", *Journal of Alloys and Compounds*, v. **484**, p. 693 – 697, (2009).

CULLITY, B. D. "Elements of X Ray Diffraction", 2^a ed. Estados Unidos da América: Addison – Wesley Publishing Company Inc., (1978).

DOREMBOS, P., "Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds", *J. Electrochem. Soc.*, **152** (7), H107-H110 (2005).

DRAKE, G.W.F. "Springer handbook of atomic, molecular, and optical physics", vol. 1, Springer, (2006).1504 p.

EECKHOUT, K. V., SMET, P. F., and POELMAN, D., "Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review", *Materials*, v. **3**, (2010). p 2536-2566.

ESCRIBANO, P.; MARCHAL, M.; SANJUAN, M. L.; ALONSO-GUTIERREZ, P.; JULIANA, B.; CORDONCILLO, E., "Low temperature synthesis of SrAl_2O_4 by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization", *J. Solid State Chem.*, v. **178**, (2005). p. 1978–1987.

FUGISAWA, F. P., "Estudos sobre interações da 2,3,5,6-tetra (α -piridil) pirazina (tappz) com európio e efeitos na luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3$ ", dissertação de mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, São Paulo, (2008).

FUKUDA, K.; FUKUSHIMA, K., *Crystal structure of hexagonal SrAl_2O_4 at 1073 K*, *J. Solid State Chem.*, v. **178**, (2005).p 2709-2714.

GERMAN, R. M., *Sintering: Theory and Practice*, New York, John Wiley & Sons, (1996).

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A., *Chemistry of the Elements*. New York, Elsevier, (1997).

HARANATH, D., SHANKER V., CHANDER, H.; and SHARMA, P., *Optimization of boric acid content in developing efficient blue emitting, long persistent phosphor*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* V. **38**, (2005). p. 371–375.

HERNÁNDEZ, M.T., GONZÁLEZ, M., "Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating", *J.Eur. Ceram.Soc.*, n° **22**, (2002). p. 2861–2868.

HOLSA, J., "The Electrochemical Society Interface"., **42**, (2009).

HÖLSÄ, J. *Persistent luminescence beats the afterglow: 400 years of persistent luminescence*. *The Electrochemical Society Interface*, v. **18**, n.4, p. 42-45, (2009).

ITO, S.; BANNO, S.; SUZUKI, K.; INAGAKI, M., *Phase-transition in SrAl_2O_4* , *Zeitschrift für Physikalische Chemie - Frankfurt*, **105** (3-4), (1977). p. 173-178.

- JESUS, F. A. A., SILVA, R. S., MACEDO, Z. S., "Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramic scintillators by the polymeric precursor method", J Therm. Anal. Calorim, v. **100**, (2010). p. 537-541.
- JUNGNER, AND J. HÖLSA, "The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material", Eur. J. Mineral., 24, 885–890 (2012).
- KAIYA, K.; TAKAHASHI, N.; NAKAMURA, T.; MATSUZAWA, T.; SMITH, G.; RIEDI, P., EPR studies of europium(II)-doped strontium aluminate phosphors, J. Lumin., 1073, (2000). p. 87-89:
- KANG, S. J. L., "Sintering, densification, grain growth & microstructure", Oxford, Elsevier, (2005).
- KUANG, J.; LIU, Y.; LEI, B., "Effect of RE^{3+} as a co-dopant in long-lasting phosphorescence $\text{CdSiO}_3: \text{Mn}^{2+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$)", Journal of Luminescence, (2006), Vol. 118, p. 33-38.
- LANGE, H., "Luminescent Europium Activated Strontium Aluminate", U S. Patent nº. 3, (1966). p. 294 699.
- LASTUSAARI, M., LAAMANEN, T., MALKAMÄKI, M., K. O. ESKOLA, A. KOTLOV, S. CARLSON, E. WELTER, H. F. BRITO, M. BETTINELLI, H. MONTEIRO, M. A. F., "Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados pelos Métodos Cerâmicos, Combustão e Pechini", Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, (2005).
- LAWES, G., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis". London: John Wiley & Sons, (1987).
- LIN, Y.; ZHANG, Z.; ZHANG, F.; Z. TANG; CHEN, Q., "Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy needle-like phosphor and its optical properties", Mater. Chem. Phys., v. **65**, (2000). p. 103–106.
- MACHADO, F. S., "Análise de espectroscopia de fotoluminescência de nanotubos de carbono em filmes de sílica e em solução de NaDDBS", dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, (2010).
- MACEDO, Z. S., "Sinterização a laser e caracterização física dos compostos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ", tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, (2003).
- MACEDO, Z. S., SILVA, R. S., VALERIO, M. E. G., "Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices", J. Am. Ceram. Soc., 87(6), 1076, (2004).
- MALISKA, A. M., Microscopia eletrônica de varredura, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, (2004).
- MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B., In: Canevarolo Junior., S. V., "Técnicas de caracterização de polímeros", São Paulo: Artliber, p. 209-228, (2004).
- MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, N.; and MURAYAMA, Y., A New Long "Phosphorescent Phosphor with High Brightness", J. Electrochem. Soc., 143 (5), 2670, (1996).
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., "Terras raras: aplicações industriais e biológicas", Química Nova, vol. 28, n. 1, (2005). p. 111-117.
- MCKEEVER, S. W. S., "Thermoluminescence of solids", Cambridge, Cambridge University Press, (1985).

- MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R.; SWART, H. C., "Photoluminescence and phosphorescence properties of $\text{MAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500°C ", *Physica B*, v. 404, (2009). p. 4440–4444.
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., "Análise Térmica de Materiais", Artliber Editora Ltda, R, São Paulo, (2009).
- NAG, A.; KUTTY, E T.R.N., "Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ ", *Journal of Alloys and Compounds* 354, (2003). p. 221–231.
- NAKAMURA, T.; KAIYA, K.; TAKAHASHI, T.; MATSUZAWA, T.; OHTA, M.; ROWLANDS, C.; SMITH G. M.; RIEDI, P.C.; "High frequency EPR investigations of gadolinium(III)-doped strontium aluminates", *Chem. Phys.*, v. 3, (2001). p. 1721 – 1723.
- NAZAROV, M.; NAZIDA, A.; CALYN, S. C. M.; AZIZ, N. M. A.; and AHMAD-FAUZI, M. N., *Low-temperature luminescence of nanosized $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$* , *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, v. 11 (N1-2), (2012).
- NIITTYKOSKI, J., AITASALO, T., HOLSA, J., JUNGNER, H., LASTUSAARI, M., PARKKINEN, M., TUKIA, M., *Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu^{2+} doped strontium aluminates*, *Journal of Alloys and Compounds* 374 , (2004). p. 108–111.
- OLIVEIRA, Y. A. R., *Estudo sistemático de parâmetros de campo cristalino em complexos de íons Eu^{3+}* , Dissertação de mestrado, Núcleo de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, (2012).
- OREA, A. C., "Modelo termodinâmico para o aquecimento, a Laser, e suas aplicações ao processamento de materiais", tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, (1994).
- PAIVA SANTOS, C.O. "Aplicações do método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen", Instituto de Química, UNESP, São Paulo, (2009).
- PECHINI, M., *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor*. U.S. Patent. nº 3, (1967). p.330 – 697.
- PEREIRA, F. M. M., "Estudo das Propriedades Dielétricas e Magnéticas da Hexaferrita tipo M ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) para usos em Dispositivos Eletrônicos", tese de doutorado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, (2009).
- PINTO, R.C.; "Aula 5: Goniofotômetros e determinação de fluxo luminoso", Curso de Fotometria on-line Lumière/ IEE, Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE/USP), (2004).
- QIU, X.; Xu, Y.; QIAO, X., "Synthesis of SrAl_2O_4 from a mixed-metal citrate precursor", *Mater. Lett.*, v. 61, (2007). p. 2731–2734.
- READY, J.; FARSON, F., "LIA handbook of laser materials processing", Laser Institute of America, (2001).
- RIETVELD, H. M., "Line profiles of neutron powder – diffraction peaks for structure refinement", *Acta. Cryst.*, Copenhagen, Vol. 22, 151 – 152, (1967).
- RIETVELD, H. M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, (1969). p. 65 -71.

RIVERO, N.; CARDOSO, A.; PÉRES, G.; SELLANES, M.; “*Medida de Flujo Luminoso en Esfera de Ulbricht. Estudio de Incertidumbres*”. Intercomparación con Cálculo por Integración, 8º Encuentro de especialistas en Energía, Potencia, Instrumentación y Medidas, (2010).

ROIG, A. P., “*Síntesis y procesamiento de materiales inorgánicos por láser*”, tese de doutorado, Instituto de Ciência de Materiais, Universidade de Valência, (2008).

RONDA, C., “*Luminescence: From Theory to Applications*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31402-7, (2008).

RONDA, C.; SRIVASTAVA, A., *Luminescence science and display materials*. Acesso em 08 de Setembro de 2014, disponível em http://www.electrochem.org/dl/interface/spr/spr06/spr06_p55-57.pdf, (2006).

SANTOS, C., “*Influência das Fases Hexagonal e Monoclínica do SrAl_2O_4 nas Propriedades Ópticas de Nanopós Dopados Com Dy e Eu*”, dissertação de mestrado, NPGFI – UFS, São Cristóvão, (2012).

SCHULZE, R. A.; MUELLER-BUSCHBAUM, Z. H., “*Compound formation $\text{MEO-M}_2\text{O}_3$ 4 structure of monoclinic SrAl_2O_4* ”, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 475 (4), (1981). p.205-210.

SILVA, R. S., BERNARDI, M. I. B., HERNANDES, A. C., “*Synthesis of non-agglomerated $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method*”, *J Sol-Gel Sci Techn*, nº 42, (2007). p. 173–179.

SILVA, R. S.; and HERNANDES, A. C., “*Laser Sintering of BaTiO_3 Ceramics obtained from Nanometric Powders*”, *Materials Science Forum*, Vols. 514-516, (2006). p. 1216-1220.

SILVA, R. S., *Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sinterizadas a laser*. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, (2006), Tese de Doutorado.

SMET, P.F.; POELMAN, D.; HEHLEN, M.P. “*Focus issue introduction: persistent phosphors*”, *Optical Materials Express*, v. 2, n. 4, (2012). p. 452-454.

SOUZA, M. A., “*Sinterização em duas etapas do Pós Ultra Finos de Alumina*”, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa-PR, (2011).

SOUZA, N. R. S., SILVA, R. S., “*Síntese e sinterização a laser de cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$* ”, *Scientia Plena*, nº 8, 034809, (2012).

SOUZA, N. R. S., “*Sinterização a laser e caracterização óptica de cerâmicas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$* ”, Dissertação de mestrado, Núcleo de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, (2014).

STEFANI, R., RODRIGUES, L. C. V., CARVALHO, C. A. A., FELINTO, M. C. F. C., WANG, J.; SU, Q.; WANG, S., “*Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{:Mn}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$* ”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2005), Vol. 66, p. 1171-1176.

TAI, L.W.; LESSING, P. A., “*Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors*”, *J. Mater. Res.*, v. 7, p. 502–510, (1992).

TEOTÔNIO, E.E.S. “*Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonados de terras raras com ligantes amidas*”, tese de doutorado, Instituto de Química da USP, (2004).

VALEUR, B., “*Molecular Fluorescence: Principles and Applications*”, Wiley; Verlag (1994).

VISCOVINI, R. C., “*Lasers de CO₂ estabilizados em frequência e espectroscopia de alta resolução do 13D3OD*”, tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, (2000).

WANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, P.; HONG, Z.; FAN, X.; QIAN, G., *Preparation of Eu²⁺ and Dy³⁺ co-activated CaAl₂Si₂O₈-based phosphor and its optical properties*, Materials Letters, Vol. 58, (2004). p. 3308-3311.

WENDLANDT, W. W., *Thermal analysis*, 3 ed. New York: John Wiley & Sons, (1986). 1 p.

WILHELM, B.; ROMANO, V.; and WEBER, H. P., *Reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in Al-Codoped Silica Glasses Fabricated by the Sol-Gel Technique and CO₂-Laser Processing*, J. Sol-Gel Sci. Technol., v. 32, (2004). p. 259–262.

WIGLUSZ, R.J.; GRZYB, T.; WATRAS, A.; DEREN, P. J.; LIS, S.; STREK, W., “*An impact of sintering temperature and doping level on structural and spectral properties of Eu-doped strontium aluminium oxide*”, J. Rare Earths, v. 29, (2011). 1105 p.

WU, Z.C.; SHI, J.X.; WANG, J.; WU, H.; SU, Q.; GONG, M.L., “*Synthesis and luminescent properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺ green-emitting phosphor for white LEDs*”, Materials Letters, v. 60, (2006). p. 3499–3501.

WYBOURNE, G. B., “*Spectroscopic Properties of Rare Earths*”. New York. London. Sydney, John Wiley & Sons, (1965).

YOUNG R. A., MACKIE P. E., VON DREELE R. B., “*Application of the pattern – fitting structure – refinement method to X-ray powder diffraction patterns*”, J. Appl. Crystallogr., Copenhagen, v. 10, (1977). p. 262 – 269.

YOUNG, R. A., “*The Rietveld Method*”, United States of American: Oxford University Press/UCr, Oxford, (1996). 32 p.

ZHANG, B. G., “*Photoluminescence of (Eu²⁺, Dy³⁺) co-doped silicate long lasting phosphors*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vols. 144-147, (2005). p. 861-863.