UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

JOSÉ MIRANDA DE CARVALHO JUNIOR

**Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos
dopados com Ti e Ce³⁺ para aplicação em luminescência
persistente e iluminação de estado sólido**

Versão da tese corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

14/08/2015

JOSÉ MIRANDA DE CARVALHO JUNIOR

**Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos
dopados com Ti e Ce³⁺ para aplicação em luminescência
persistente e iluminação de estado sólido**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo

2015

*Aos meus pais,
por estarem sempre presentes,
principalmente nas horas difíceis.*

*Ao Professor Hermi, pelos valiosos
ensinamentos sobre a ciência natural e sobre a vida,
desde o início da minha caminhada científica.*

Agradecimentos

Aos meus pais José e Gilcinéa, aos meus irmãos Juliana, Ricardo, Alessandro e Marco, por todo o carinho e apoio.

Aos meus amigos Lucas, João Messias, Danilo, Felipe, Daniel e Bibi pelo companheirismo e apoio no momento final do doutorado.

A todos meus saudosos amigos da incrível turma de 2007 do Instituto de Química da USP, entre eles, João, Janaína, Eli, Mikhael, Alfredo, Gabriel, Daniel, Leonardo, Tessa, entre outros que passaram grande parte da minha jornada na USP comigo. E aos amigos da USP, que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu estar aqui, entre eles, Henrique (Butu) e Rafael.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito por todos os ensinamentos sobre ciência e vida, amizade e convivência durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Jorma Hölsä, pelas discussões científicas e contribuições significativas no trabalho.

Ao Prof. Ram Seshadri por me conceder a oportunidade única de realizar o estágio de doutoramento sanduíche na Universidade da Califórnia – Santa Bárbara, pelos ensinamentos, orientação e pelo espírito científico inspirador.

Ao Prof. Dr. Oscar Malta pela contribuição no trabalho e pelos ensinamentos passados sobre luminescência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida. Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI) e Projeto bi-lateral Brasil-Finlândia PHOTONIKKA, pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Lucas Rodrigues, por ter me introduzido na pesquisa da luminescência persistente e pelos quase oito anos de trabalho e amizade.

A Prof^ª. Dr^ª. Maria Cláudia Felinto pela amizade, pelas medidas de difração de raios X e pelas importantes correções no trabalho.

Aos Profs. Henrique Eisi Toma e Márcia Fantini pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos Profs. Sidnery Ribeiro, Marian Davolos, Hennrique Eisi Toma, Rômulo Augusto Ando e Hermi Felinto de Brito pela presença na banca de defesa e pelas sugestões e discussões científicas que contribuíram para o enriquecimento do trabalho.

Ao Dr. Mika Lastusaari pela convivência na Finlândia e pelas contribuições nas análises estruturais e de EXAFS.

Ao Prof. Dr. Luiz Nunes pelos experimentos de espectroscopia utilizando Laser e pelas discussões nos artigos.

Ao Prof. Shiguelo Watanabe, à Dra. Roseli Gennari pelas medidas de termoluminescência.

Aos laboratórios de luz Síncrotron HASYLAB, MAXLAB e LNLS pelos experimentos e espectroscopia de absorção de raios X e de excitação na região do UV–UV vácuo.

Ao Dr. Aleksei Kotlov (HASYLAB), Dra. Anna Levinsky, Júnior Maurício, Veronica, Douglas e Dean (LNLS) pelo suporte nos experimentos com radiação Síncrotron.

Aos amigos do Laboratório dos elementos do bloco-f: Prof^ª Ana, Prof. Kai, Prof. Danilo, Cassio, Heliomar, Ivan, Tiago, Latif, Israel, Ian, Leonnam, Akemi, César, Maria Eugênia, Miguel e Otávio pelas discussões, descontrações e ótima convivência durante todos esses anos.

Ao técnico César Guizzo pelo suporte.

Aos amigos do Laboratório de química de materiais e química analítica da Universidade de Turku, Finlândia, Tero e Hellen, pela companhia e momentos de descontração.

Aos meus amigos espalhados ao redor do mundo pelos ótimos momentos na minha vida, entre eles Dimitar, Lucie e Nathan.

*“Quem olha para fora, sonha.
Quem olha para dentro, desperta.”*

Carl Jung

RESUMO

Carvalho J.M. **Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido.** 217p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os materiais luminescentes convencionais produzidos industrialmente e aplicados em dispositivos fotônicos são baseados em matrizes inorgânicas contendo íons terras raras (TR). Entretanto, devido à grande flutuação de preço nas matérias primas de óxido de terras raras, se torna necessário a busca por materiais alternativos. Dessa forma, materiais luminescentes baseado em matrizes inorgânicas dopadas com íons Ti^{n+} foram preparadas. Os materiais luminescentes de ZrO_2 não dopado e dopado com íons Ti^{n+} e TR^{3+} foram preparados pelo método sol-gel com diferentes razões $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}]$ (TBZ: butóxido de zircônio) e calcinado a diferentes temperaturas (500, 600, 800 e 1000 °C). Além disso, o método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas foi utilizado para preparar a série de oxissulfetos de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$; TR: La, Gd e Y) e Lu_2O_3 dopados com íons Ti e Mg, bem como o material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado com íons Ce^{3+} . Os materiais foram caracterizados estruturalmente pela técnica de difração de raios X pelo método do pó, seguida do refinamento pelo método de *Rietveld* para extração dos parâmetros estruturais. Diferentes composições de fase tetragonal (*t*-) e monoclinica (*m*-) de ZrO_2 foram obtidas com a variação dos parâmetros de síntese. Os resultados indicaram que a fase cristalina influencia diretamente nas propriedades ópticas dos materiais. As fases tetragonal e monoclinica da matriz de ZrO_2 , exibem cores de emissão azul e verde, respectivamente. Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizados para caracterizar os nanocristais que possuem tamanho de partícula média de 50 nm. Os estados de valência dos íons TR dopados nos materiais de ZrO_2 foram analisados

utilizando a técnica de XANES, enquanto que a valência do íon Ti foi sondada pela técnica de EPR. A espectroscopia XANES por radiação Síncrotron foi utilizada para estudar a variação de valência dos íons Pr e Tb dopados na matriz de ZrO_2 quando co-dopadas com íons Gd^{3+} que favorecem a formação de vacâncias de oxido, que possibilitam a redução $\text{TR}^{\text{IV}} \rightarrow \text{TR}^{3+}$. Os materiais de ZrO_2 foram estudados espectroscopicamente com a finalidade de inferir que a luminescência da matriz é oriunda de íons Ti^{3+} presentes como impurezas na rede cristalina. Todos os materiais dopados com íons Ti apresentaram bandas de emissão largas e intensas de cores sintonizáveis desde o azul até vermelho, devido aos diferentes deslocamento das bandas relacionadas aos níveis $3d^1$ do íon Ti^{3+} em diferentes ambientes químicos. Os íons S^{2-} promovem um deslocamento das bandas de emissão para região do vermelho. Também foi investigado o fenômeno da luminescência persistente dos materiais dopados com íons Ti e estudado a influência da co-dopagem de íons geradores de vacâncias de oxido na duração da luminescência persistente. Os dados permitiram o desenvolvimento de mecanismos da luminescência persistente em função das matrizes e íons dopantes. Também, o fósforo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ foi montado a base de um polímero óptico de silicone e utilizando um LED de GaN de alta potência. O dispositivo de iluminação de estado sólido gera luz branca de alta intensidade com rendimentos quânticos (Φ) da ordem de 80%. Por fim, os processos fotoluminescentes do íon Ti^{n+} e Ce^{3+} dopado em diferentes matrizes proporcionaram a ampliação da gama de materiais inorgânicos para conversão de energia, que contribui para a pesquisa em materiais economicamente viáveis e sustentáveis

Palavras chaves: Estudo espectroscópico, Zircônia, Titânio, Terras raras, LEDs, Luminescência persistente, Síntese por micro-ondas e sol-gel.

ABSTRACT

Carvalho J.M. **Synthesis and spectroscopic investigation of new phosphors doped with Ti and Ce ions for persistent luminescence and solid-state lighting applications.** 220p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The most commercially available luminescent materials to be applied in devices are based on inorganic matrices containing rare earth ions (RE). However, due to the large price fluctuation of rare earth oxides, it is necessary to search for new alternative materials. Therefore, luminescent materials based on inorganic matrices doped with titanium ions were prepared. The undoped and Ti and RE³⁺ doped ZrO₂ materials were prepared by sol-gel method and calcined at different temperatures (500, 600, 800 and 1000 ° C). Besides, the dielectric heating method assisted by microwave radiation was used to prepare the rare earth series of oxysulfides (TR₂O₂S; RT: La, Gd and Y) and Lu₂O₃ doped with Ti and Mg ions, as well as the Ce³⁺ doped Y₃Al₅O₁₂ phosphors. The materials were structurally characterized by X-ray powder diffraction technique along with the Rietveld refinement method for extracting structural parameters. It was possible to obtain different crystalline phase composition of tetragonal and monoclinic ZrO₂ by varying the synthetic parameters. The experimental data show that the crystalline structure affects the photonic properties in a direct way. For example, the tetragonal and monoclinic ZrO₂ phases show blue and green emission, respectively. The transmission electron microscopy indicated that the nanocrystals have 50 nm of average size. The valence states of the RE ions were analyzed using XANES technique, whereas the valence of the Ti ion was probed by the EPR technique. The Synchrotron Radiation XANES spectroscopy was used to study the valence changes of Pr and Tb doped in ZrO₂ matrix when co-doped with Gd³⁺ ions that favors the formation of oxide vacancies, leading to the reduction RE^{IV} → RE³⁺. The ZrO₂ materials were studied spectroscopically and it was possible to infer that the luminescence of

the ZrO_2 matrix is derived from Ti^{3+} ions present as impurities in its crystal lattice. All materials doped with Ti ions showed intense broad emission bands with tunable colors from blue to red due to different splitting of $3d^1$ energy levels of the Ti^{3+} ion in different chemical environments. The chemical environments containing S^{2-} ions promote a redshift of the emission bands. All Ti doped materials showed the phenomenon of persistent luminescence and the role of co-dopants were investigated as well. Based on these optical results, the mechanisms of the persistent luminescence were developed. Also, the luminescent $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ material obtained by the rapid microwave proved to be suitable for mounting a solid state lighting device having quantum yields (Φ) of 80%. The device was assembled to an optical base polymer of silicone and using a high-power GaN LED, generating high intensity white light. Finally, the photoluminescent processes of the Ti and Ce^{3+} ions doped in different matrices provided the expansion of the range of inorganic materials for energy conversion, which can contribute to the research on more economically viable and sustainable materials.

Keywords: Spectroscopic study, Zirconia, Titanium, Rare Earths, LEDs, Persistent luminescence, Rapid microwave synthesis, Sol-gel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência em materiais inorgânicos isolantes. Os estados fundamentais e excitados do íon ativador são representados por A e A*, respectivamente. Os processos não-radiativos (NR) e radiativos (R) são representados pelas setas verde e azul, respectivamente.....	35
Figura 1.2.	Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência em materiais inorgânicos isolantes assistido por um sensibilizador. Os estados fundamentais e excitados do íon sensibilizador são representados por S e S*, respectivamente. Os processos radiativos (R), não-radiativos (NR) e de transferência de energia (TE) são representados pelas setas azul, verde e roxas, respectivamente.....	36
Figura 1.3.	Diagrama esquemático simplificado de um processo de luminescência persistente com a participação de um <i>trap</i> de energia.....	37
Figura 1.4.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr.....	40
Figura 1.5.	Desenho esquemático de uma célula unitária genérica ilustrando os defeitos de Schottky e Frenkel (Retirado de: www.amazingsolids.wordpress.com)...	44
Figura 1.6.	Mecanismo da luminescência persistente do sistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ proposto por Aitasalo [71].....	47
Figura 1.7.	Célula unitária de um cristal de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ obtido com o programa VESTA [84].....	50
Figura 3.1.	Diagrama esquemático detalhado do processo sol-gel.....	63
Figura 3.2.	Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado na preparação de materiais sólidos assistido por radiação micro-ondas.....	66
Figura 3.3.	Relação entre temperatura e potência para o carbono granular após 10 minutos de exposição à radiação micro-ondas de frequência 2,45 GHz.....	72

Figura 4.1.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais de ZrO_2 como preparados, obtidos com diferentes razões W.....	82
Figura 4.2.	Curvas termogravimétricas dos géis de ZrO_2 preparados com diferentes taxas de hidrólise (W: $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}]$). A rampa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min e o fluxo de ar sintético 50 mL/min.....	83
Figura 4.3.	Curvas de calorimetria diferencial de varredura (vermelho) e termogravimétrica (azul) do gel precursor de ZrO_2 , obtido pelo método sol-gel com taxa de hidrólise W: 3.....	84
Figura 4.4.	Difratogramas de raios X para os géis de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise (W = $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}]$).....	85
Figura 4.5.	Difratogramas de raios X para os materiais de ZrO_2 não dopados obtidos pelo método sol-gel obtidos com diferentes taxas de hidrólise (W) e calcinados a 600 (esquerda), 800 (centro) e 1000 °C (direita).....	87
Figura 4.6.	Tamanho médio de cristalitos calculados pela fórmula de Scherrer para os materiais obtidos com diferentes W e calcinados nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.....	90
Figura 4.7.	Imagens de MEV para os materiais precursores ZrO_2 obtidos com W = 3 (a, b) e 6 (c, d) com diferentes magnificações.....	91
Figura 4.8.	Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 500 °C.....	96
Figura 4.9.	Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 600 °C.....	99
Figura 4.10.	Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 800 °C.....	101
Figura 4.11.	Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 1000 °C.....	103

Figura 4.12.	Proporção de fase monoclinica de ZrO_2 não dopada obtido pelo método sol-gel em diferentes taxas de hidrólise (W) e temperaturas de calcinação.....	104
Figura 4.13.	Tamanho médio de cristalito obtido pelo método de Rietveld para as diferentes fases refinadas, para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise e calcinados nas temperaturas de 500, 600, 800 e 1000 °C.....	106
Figura 4.14.	Parâmetros de rede (<i>a</i>) calculados para os materiais ZrO_2 calcinados a 500 (acima, esquerda), 600 (acima, direita), 800 (abaixo, esquerda) e 1000 °C (abaixo, direita). O cálculo dos parâmetros de rede foi efetuado para as fases tetragonal e monoclinica e comparado com o parâmetro de rede do material <i>bulk</i> (linha vermelha).....	107
Figura 4.15.	Diagrama esquemático de transformação de fases da zircônia pelo método sol-gel. Todos os polimorfos representados se encontram em temperatura e pressão ambientes.....	109
Figura 4.16.	Difratogramas de raios-X para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com Ti e Lu, obtidos pelo método sol-gel com taxa de hidrólise W:3 e calcinados a 1000 °C. As barras verticais indicam os padrões PDF para as fases monoclinica e tetragonal.....	113
Figura 4.17.	Espectro XANES por radiação sincrotron para os óxidos Ti_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 dopado com íons Ti (0,5 mol-%) e calcinados a 1000 °C por 5h.....	115
Figura 4.18.	Espectros EPR para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopado com íons Ti e Lu^{3+} (0,5 mol-%), obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 1000 °C por 5h.....	118
Figura 4.19.	Difratogramas de raios X, incluindo refinamentos de <i>Rietveld</i> para os materiais $\text{Zr}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0,01}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel.....	119

Figura 4.20.	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para os materiais $Zr_{0.99-x}Gd_xPr_{0.01}O_2$ x_{Gd} :0,01 (acima esquerda), 0,05 (abaixo esquerda) and 0,10 (abaixo direita). A curva de distribuição de tamanhos de partículas (acima direita) é relativo a concentração x_{Gd} : 0,01.....	121
Figura 4.21.	Espectros XANES dos materiais $Zr_{0.99-x}Gd_xPr_{0.01}O_2$ (esquerda) e $Zr_{0.99-x}Gd_xTb_{0.01}O_2$ (direita) obtido pelo método sol-gel diferentes concentrações de Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,00, 0,01, 0,05 e 0,10).....	122
Figura 4.22.	Difratograma de raios X para o material $Lu_2O_3:Ti,Mg$ obtido pelo método de micro-ondas (esquerda). Representação dos dados: experimental (x), refinamento de <i>Rietveld</i> (em vermelho), diferença entre o dado experimental e o calculado (em azul) e linhas Bragg para C- Lu_2O_3 (barras verdes). Célula unitária calculada obtida com o programa VESTA (direita).....	125
Figura 4.23.	Imagens de MEV do material $Lu_2O_3:Ti,Mg$ em diferentes magnificações para diferentes concentrações de dopantes: a) 1,5 mol-% de Ti e 4,5 mol-% de Mg e b) 0,1 mol-% de Ti e 1,5 mol-% de Mg.....	127
Figura 4.24.	Difração de raios X por radiação sincrotron para os materiais $TR_2O_2S:Ti,Mg$, obtidos pelo método de micro-ondas.....	128
Figura 4.25.	Difratogramas de raios X para o material $TR_2O_2S:Ti,Mg$ (TR: La, esquerda; Gd, centro; Y, direita) obtido pelo método de micro-ondas. O dado experimental (x), o refinamento de <i>Rietveld</i> (em vermelho), diferença entre o dado experimental e o calculado (em azul) e as linhas Bragg para TR_2O_2S (barras verdes) são apresentados.....	129
Figura 4.26.	Micrografias MEV do material $TR_2O_2S:Ti,Mg$ (TR: La, esquerda; Gd, centro; Y, direita).....	131

Figura 4.27.	Difração de raios X por radiação síncrotron para o material $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ obtido com 5 % (m/m) de BaF_2 como fluxo. Os pontos representam dados, a curva laranja o ajuste calculado total, onde $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$. As curvas azul e rosa mostram o difratograma calculado individuais para os cristais de YAG e c - BaF_2 , respectivamente. A diferença entre o dado experimental e calculado também é apresentado (curva preta).....	132
Figura 4.28.	Difratograma de raios X por radiação síncrotron para o fluxo BaF_2 nas diferentes concentrações utilizadas na preparação de YAG:Ce.....	133
Figura 4.29.	Parâmetros de rede para estrutura cúbica do $Y_3Al_5O_{12}$ dopado com Ce^{3+} (esquerda) e do BaF_2 (direita) em função de concentração de BaF_2 na obtenção dos materiais. O ajuste linear para análise da lei de <i>Vegard</i> das soluções sólidas é apresentado. A figura inserida (inserida) representa as estruturas do YAG:Ce e BaF_2 ilustrando a difusão do íon Ce^{3+} nas estruturas	134
Figura 4.30.	Tensão estrutural microcristalina isotrópica calculada pelo pacote GSAS utilizando o método de <i>Rietveld</i> para os cristais de BaF_2 (quadrados) e YAG (triângulos).....	136
Figura 4.31.	Microscopias dos materiais preparados utilizando diferentes fluxos: (a) BaF_2 , (b) NaF e (c) sem fluxo.....	137
Figura 4.32.	Massa calculada de BaF_2 restante no produto final após o procedimento de sinterização rápida de micro-ondas e a comparação com a massa utilizada no precursor dos fósforos.....	138
Figura 4.33.	Difratograma de raios X para o sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$ com menor tempo de reação demonstrando espécies fluoradas que servem de intermediários na formação da partícula.....	139
Figura 5.1.	Representação do diagrama de coordenadas configuracionais para um centro luminescente, admitindo um potencial harmônico [1]. Os termos g e e indicam os estados fundamental e excitado, respectivamente. O eixo x indica as coordenadas atômicas (R) e o eixo y a energia (E).....	147

Figura 5.2.	Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600, 800 e 1000 °C.....	152
Figura 5.3.	Espectros de emissão deconvoluídos os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600 (esquerda), 800 (centro) e 1000 °C (direita).....	153
Figura 5.4.	Espectros de excitação deconvoluídos os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600 (acima), 800 (centro) e 1000 °C (abaixo).....	154
Figura 5.5.	Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise e calcinados a 800 °C.....	155
Figura 5.6.	Espectros de emissão em função da temperatura, para os materiais de ZrO_2 com 11 % (linha de cima) e 52% (linha de baixo) de fase monoclinica.....	156
Figure 5.7.	Intensidade integrada de emissão luminescente em função da temperatura para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes proporções de fase. A fonte de excitação é a linha em 320 nm do laser de HgCd em potência constante.....	157
Figura 5.8.	Espectros de emissão em função da temperatura para o material $t\text{-ZrO}_2$ (cima, esquerda) e $m\text{-ZrO}_2$ (baixo, esquerda) na faixa temperaturas de 122 a 398 K, com intervalo de medidas de 25 K. Os ajustes utilizando a expressão clássica para o decaimento da luminescência em função da temperatura [18] é mostrado para o material $t\text{-ZrO}_2$ (cima, direita) e $m\text{-ZrO}_2$ (baixo, direita).....	158
Figura 5.9.	Fotos dos materiais de ZrO_2 excitados com lâmpada manual em 254 nm demonstrando a dependência estrutural e de temperatura da luminescência. O diagrama de cromaticidade mostra o mesmo efeito para os materiais em geral.....	160

Figura 5.10.	Espectros de emissão normalizados dos materiais de ZrO_2 não-dopado e dopados com Lu e Ti. A figura inserida mostra a intensidade relativa.....	162
Figura 5.11.	Espectros de excitação normalizados dos materiais de ZrO_2 não-dopado e dopados com Lu e Ti. A figura inserida mostra a intensidade relativa.....	163
Figura 5.12.	Diagrama de coordenadas configuracionais para os materiais de <i>t</i> - e <i>m</i> - ZrO_2 obtidos através dos dados espectroscópicos experimentais de fotoluminescência.....	166
Figura 5.13.	Espectros de emissão para os materiais de ZrO_2 dopados com Pr (esquerda) e Tb (direita) e co-dopados com concentrações crescentes de Gd^{3+} . As figuras inseridas mostram a intensidade normalizada de cada caso.....	167
Figura 5.14.	Espectros de excitação para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva vermelha) e dopados com íon Pr (curva preta) e Ti (curva azul).....	169
Figura 5.15.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} sobrepostos com a banda de estado excitado do íon Ti^{3+} na matriz de ZrO_2 .	170
Figura 5.16.	Espectros de emissão (298 K) para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), sob excitação na região do UV vácuo (90 nm).....	171
Figura 5.17.	Espectros de emissão a baixa temperatura (10 K) para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), sob excitação na região do UV vácuo (90 nm).....	172
Figura 5.18.	Espectros de excitação para o material de ZrO_2 não dopado, com emissão centrada em 500 nm, registrado a 300 K (curva vermelha) e 10 (K). O espectro de excitação registrado a baixa temperatura (10 K), para emissão centrada em 400 nm, é mostrado também (curva pontilhada).....	174

Figura 5.19.	Espectros de emissão persistente para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), com tempo de irradiação de 2 minutos e <i>delay</i> de medida de 1 minuto.....	176
Figura 5.20.	Isoterma de decaimento da luminescência para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), com tempo de irradiação de 2 minutos.....	178
Figura 5.21.	Isotermas de decaimento da luminescência para os materiais de ZrO_2 não dopado (quadrados) e dopado com íons Lu^{3+} (círculos) e Ti (triângulos), com ajustes para cinética de segunda ordem.....	179
Figura 5.22.	Curvas de emissão termoluminescente para os materiais de ZrO_2 não dopado (esquerda) e dopado com íons Ti (centro) e Lu^{3+} (direita), com deconvoluções seguindo uma cinética de segunda ordem.....	180
Figura 5.23.	Mecanismo de luminescência persistente para o material de ZrO_2 dopado com íons Ti.....	182
Figura 5.24.	Espectros de excitação (esquerda superior) e emissão (direita superior) dos materiais de Lu_2O_3 co-dopados com íons Ti e Mg^{2+} . Espectro de emissão deconvoluído em componentes Gaussianas para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ (esquerda inferior). Perfil de intensidade dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ em função da concentração de Ti (direita inferior).....	185
Figura 5.25.	Espectro de emissão de luminescência persistente registrado após 30 segundos cessado a irradiação, para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$	187
Figura 5.26.	Curvas de emissão termoluminescente, juntamente com a deconvolução com a energia relativa dos <i>traps</i> , para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$	188
Figura 5.27.	Mecanismo de luminescência persistente para o material de Lu_2O_3 dopado com íons Ti e Mg^{2+}	190
Figura 5.28.	Contorno relativo a excitação 3d dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopados (parte superior esquerda, centro e direita). Espectros de emissão relativo ao máximo de excitação no mapa 3d, para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopados (parte superior esquerda, centro e direita).....	191

Figura 5.29.	Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais material $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (TR: La (preto), Gd (azul) e Y (vermelho)).....	194
Figura 5.30.	Decaimento do estado excitado com ajuste exponencial (linhas vermelhas) dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (TR: La (preto), Gd (azul) e Y (laranja)).....	196
Figura 5.31.	Esquema de níveis de energia para o Ti^{3+} em simetrias octaédricas, e trigonais. Poliedro de coordenação de simetria C_{3v} presente nos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$	197
Figura 5.32.	Isotermas de decaimento da luminescência persistente para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR: La (curva preta), Gd (azul) e Y (vermelha)) co-dopados com íon Ti e Mg^{2+} . Curvas de emissão termoluminescente, para o material $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR: La (curva preta), Gd (azul) e Y (vermelha)) co-dopados com íon Ti e Mg^{2+}	198
Figura 5.33.	Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+}	199
Figura 5.34.	Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+}	200
Figura 5.35.	Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+}	201
Figura 5.36.	Dados de fotoluminescência dos materiais $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ sintetizados com BaF_2 como fluxo (esquerda). Rendimento quântico absoluto da emissão do íon Ce^{3+} para as diferentes concentrações de BaF_2 utilizadas na preparação do fósforo (esquerda).....	203
Figura 5.37.	Montagem de um dispositivo de iluminação de estado sólido com utilizando um LED azul (450 nm) de 5 W de potência, recoberto com capa de silicone contendo o fósforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ disperso. A parte superior da figura mostra o LED desligado com (esquerda) e sem a presença (direita) da capa de silicone, enquanto que a parte inferior mostra a situação com o LED ligado.....	204

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Carga, número de coordenação (N.C.) e raio iônico dos estados de oxidação mais comuns do titânio.....	42
Tabela 3.1.	Substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais luminescentes e suas procedências.....	67
Tabela 3.2.	Parâmetros de síntese empregados para obtenção do material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}^{2+}$ preparado pelo método de micro-ondas.....	70
Tabela 3.3.	Parâmetros de síntese empregados para obtenção dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}^{2+}$ preparados pelo método de micro-ondas.....	73
Tabela 3.4.	Parâmetros de síntese empregados para obtenção do material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ preparado pelo método assistido por micro-ondas.....	74
Tabela 4.1.	Cálculo de porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes hidrólise (W) e calcinados a 600, 800 e 1000 °C.....	89
Tabela 4.2.	Dados cristalográficos e de porcentagem das fases <i>tetragonal</i> (t-) e <i>monoclínica</i> (m-) calculados pelo método de <i>Rietveld</i> para os materiais de ZrO_2 calcinados a 500 °C.....	95
Tabela 4.3.	Dados cristalográficos e de porcentagem das fases <i>tetragonal</i> (t-) e <i>monoclínica</i> (m-) calculados pelo método de <i>Rietveld</i> para os materiais de ZrO_2 calcinados a 600 °C.....	98
Tabela 4.4.	Dados cristalográficos e de porcentagem das fases <i>tetragonal</i> (t-) e <i>monoclínica</i> (m-) calculados pelo método de <i>Rietveld</i> para os materiais de ZrO_2 calcinados a 800 °C.....	100
Tabela 4.5.	Dados cristalográficos e de porcentagem das fases <i>tetragonal</i> (t-) e <i>monoclínica</i> (m-) calculados pelo método de <i>Rietveld</i> para os materiais de ZrO_2 calcinados a 1000 °C.....	102

Tabela 4.6.	Parâmetros de rede e proporção de fase calculados pelo método <i>Rietveld</i> dos nanomateriais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0.01}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel.....	120
Tabela 4.7.	Dados cristalográficos extraídos do refinamento de <i>Rietveld</i> para os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$, preparados pelo método de micro-ondas.....	126
Tabela 4.8.	Dados cristalográficos extraídos do refinamento de <i>Rietveld</i> dos difratogramas de raios X por radiação Síncrotron (LNLS) para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}$, preparados pelo método de micro-ondas.....	130
Tabela 5.1.	Parâmetros de ajuste das curvas de emissão termoluminescente para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com Ti e Lu.....	181

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	28
1.1. Preparação de materiais pelo método cerâmico.....	30
1.2. Preparação de materiais pelos métodos sol-gel e assistido por micro-ondas.....	32
1.3. Materiais luminescentes.....	34
1.4. Espectroscopia de fotoluminescência.....	38
1.4.1. Terras raras.....	38
1.4.2. Metal de transição: Titânio.....	41
1.5. Defeitos em sólidos cristalinos.....	43
1.6. Luminescência persistente.....	45
1.6.1. Mecanismos da luminescência persistente.....	47
1.7 LEDs.....	48
1.7.1. Fósforos para aplicação em iluminação de estado sólido.....	50
1.8. Referências.....	51
2. OBJETIVOS.....	58
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1. Preparação dos materiais: método sol-gel.....	60
3.2. Preparação dos materiais: método assistido por radiação micro ondas.....	64
3.3. Reagentes.....	67
3.4. Preparação de nanomateriais de ZrO ₂ dopados com Ti e TR ³⁺ (TR: Pr, Gd, Tb e Lu).....	68

3.4.1.	Preparação dos materiais de ZrO ₂ dopados com Lu e Ti.....	69
3.4.2.	Preparação dos materiais Zr _{0,99-x} Gd _x TR _{0,01} O ₂ (TR: Pr ou Tb).....	69
3.5.	Preparação de Lu ₂ O ₃ co-dopados com íons Ti e Mg ²⁺	70
3.6.	Preparação de estado sólido assistida por radiação micro-ondas de TR ₂ O ₂ S (TR: La, Gd e Y) co-dopados com íons Ti e Mg ²⁺	73
3.7.	Preparação de Y ₃ Al ₅ O ₁₂ dopados com íons Ce ³⁺	74
3.8.	Parte instrumental.....	74
3.9.	Referências.....	77
4.	CARACTERIZAÇÃO	79
4.1.	Relações de estrutura-propriedade dos materiais baseados em ZrO ₂	79
4.2.	Materiais de ZrO ₂ não dopados obtidos pelo método de sol-gel.....	80
4.2.1.	Caracterização dos géis de ZrO ₂ e de seus produtos calcinação.....	80
4.2.2.	Estudo estrutural dos materiais de ZrO ₂ – Método de <i>Rietveld</i>	92
4.3.	Materiais de ZrO ₂ dopados com íons Ti e terras raras.....	110
4.3.1.	Materiais de ZrO ₂ dopado com íons Ti e Lu.....	111
4.3.1.1.	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) dos materiais de ZrO ₂ dopado com íons Ti e Lu.....	115
4.3.2.	ZrO ₂ dopado com íons TR ³⁺ (Pr, Gd e Tb).....	118
4.4.	Matrizes de óxido e oxissulfeto dopadas com íons titânio.....	123
4.4.1.	Matriz de Lu ₂ O ₃ dopado com íons Ti e Mg ²⁺	124
4.4.2.	Matriz de TR ₂ O ₂ S dopadas com íons Ti e Mg ²⁺	127
4.5.	Materiais para iluminação de estado sólido (PC-LEDs).....	131
4.5.1.	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ dopada com íons Ce ³⁺	131
4.6.	Referências.....	140

5. PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES.....	145
5.1. Processo luminescente da matriz ZrO_2	149
5.1.1. Influência do método sol-gel nas propriedades ópticas de ZrO_2	151
5.1.2. Fotoluminescência em função da temperatura de materiais de ZrO_2	155
5.1.3. Propriedades fotoluminescentes dos materiais em função da dopagem de íons Ti e Lu^{3+} na matriz ZrO_2	161
5.1.4. Fotoluminescência dos materiais de ZrO_2 dopados com íons TR.....	167
5.1.5. Fotoluminescência na região do UV-Vácuo para os materiais de ZrO_2	170
5.1.6. Estudo da luminescência persistente dos materiais de ZrO_2	175
5.2. Processos fotoluminescentes dos materiais de óxidos e oxissulfetos dopados com íons Ti e Mg^{2+}	183
5.2.1. Fotoluminescência dos materiais de Lu_2O_3 dopados com Ti e Mg^{2+}	184
5.2.2. Luminescência persistente de Lu_2O_3 dopado com Ti e Mg^{2+}	187
5.2.3. Fotoluminescência dos materiais de $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ dopados com Ti e Mg^{2+}	190
5.3. Materiais luminescentes aplicáveis em LEDs.....	195
5.3.1. Fotoluminescência do material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$	199
5.4. Referências.....	203
6. CONCLUSÕES.....	208
6.1. Perspectivas.....	210

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais luminescentes eficientes para aplicação em diversas áreas está se tornando cada dia mais intensa. Os materiais luminescentes, também chamados de fósforos, estão presentes na vida moderna em praticamente todos os dispositivos eletrônicos e de sistema de iluminação. Especificamente para iluminação, fósforos tais quais $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [1,2] são de importância comercial para uso em novos dispositivos de iluminação utilizando lâmpadas eficientes de LEDs. Nos materiais de luminescência persistente, o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ [3,4] é o fósforo padrão mais utilizado comercialmente, por exemplo, para iluminação de emergência e outros dispositivos que utilizam propriedades fotônica.

Entretanto, devido ao monopólio chinês na extração e refinamento dos precursores de óxidos de terras raras, os preços de muitos materiais luminescentes sofreram bruscas alterações. Dessa forma, é importante que surjam novas pesquisas e alternativas nesta área, no sentido de se obter também fósforos livres de terras raras, utilizando precursores de metais de transição abundantes e de fácil extração, separação e refinamento [5]. Por esse motivo, a luminescência oriunda de íons metálicos d, tais quais Ti [6–8], Mn [9–12], e Cr [13], está em grande evidência atualmente.

Dentre eles, os materiais dopados com íons titânio possuem muitas propriedades singulares, tais quais banda larga de emissão, sintonização de cores de emissão que dependem da matriz hospedeira e, portanto, do campo cristalino em torno do íon metálico central. Ademais, os compostos precursores de Ti possuem alta abundância natural e são de fácil extração e separação, levando a um baixo custo final [14].

O elemento titânio possui propriedades eletroquímicas complexas com diferentes valores de estados de oxidação (+2, +3 e +4). Em materiais luminescentes contendo titânio é possível encontrar os seguintes estados de valência: a) Ti^{2+} ($3d^2$) que emite preferencialmente na região do infravermelho [15,16], b) Ti^{3+} ($3d^1$) com emissão em uma grande faixa espectral que

compreende do visível ao infravermelho próximo [17–19] e c) Ti^{IV} ($3d^0$) com emissão característica em matrizes de óxidos atribuída a banda de transferência de carga ligante metal (LMCT) [20–22].

Vale destacar que não existem muitos dados na literatura sobre a relação entre as diferentes valências do titânio em um cristal, bem como metodologias para a quantificação das espécies. O potencial de redução do $\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ é apenas -0,56 eV e seus raios iônicos diferem também muito pouco (~10%) [23] e, portanto, é esperado que esses materiais apresentem mais de um tipo valência. Estudos espectroscópicos de materiais dopados com íons titânio evidenciaram também a existência de transferência de carga entre os íons Ti^{IV} e Ti^{3+} [24,25], bem como a formação de pares $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{\text{IV}}$ [8,26].

Na síntese dos materiais luminescentes são utilizados diferentes métodos de preparação, tais como: cerâmico [27,28], Pechinni [29], sol-gel [30], co-precipitação [28], combustão [31] e aqueles com aquecimento assistido por micro-ondas [32–34]. Alguns métodos de preparação dos materiais luminescentes são dispendiosos e longos. Por exemplo, o método sol-gel é indicado para se obter materiais luminescentes com grande área superficial e em forma de nanocristais. O método sol-gel apresenta também a vantagem de trabalhar com precursores em solução, produzindo materiais muito homogêneos e, além disso, geralmente necessita de tratamento térmico posterior para se obter o material final na forma de pó.

As reações de estado sólido assistidas por micro-ondas, que dependem de aquecimento dielétrico, têm atraído a atenção de cientistas de materiais desde a década de 1980 [35]. A preparação por micro-ondas de uma variedade de materiais tem sido possível, pois este método oferece velocidades de reação muito altas, além da oportunidade de utilizar os fornos de micro-ondas doméstico de baixo custo. O método de micro-ondas gera produtos com muito boa homogeneidade e uma área superficial relativamente elevada, devido a um gradiente baixo de temperatura durante o aquecimento e tempo de reação muito curto. A preparação por

aquecimento assistido por micro-ondas é também uma forma reconhecida de reduzir significativamente o consumo de energia e os custos de produção.

No presente trabalho, a preparação por método sol-gel e micro-ondas será discutida como um método rápido e conveniente de obtenção de fósforos de óxidos e oxissulfetos dopados com íons Ti, além de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, para aplicação em LEDs. Esse trabalho é focado em sondar a valência dos íons Ti dopados em diferentes materiais, tais como ZrO_2 , Lu_2O_3 e $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$ (R: La, Gd e Y) e o seu respectivo estudo estrutural e espectroscópico. A relação de estrutura-propriedade será abordada com intuito de se obter materiais luminescentes eficientes com aplicação em luminescência persistente. Técnicas de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia na região do UV Vácuo (VUV) por radiação Síncrotron foram utilizadas para caracterização dos materiais. A técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi empregada para o estudo de valência dos materiais. Além disso, o material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ foi estudado com intuito de se obter um dispositivo de luz branca baseado em LEDs.

1.1. Preparação de materiais pelo método cerâmico

Nas últimas décadas, pesquisas na área de química do estado sólido vêm se expandindo rapidamente, abastecidas particularmente pelo descobrimento dos supercondutores óxidos de alta temperatura, em 1986 [36], e pela busca de novos materiais. Portanto, foi possível observar um esforço imenso da comunidade científica para o desenvolvimento de novas tecnologias tais como: nanomateriais, estruturas micro- e mesoporosos, células a combustível, em magnetorresistência gigante, *etc.*

O interesse nas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e mecânicas no desenvolvimento de novos materiais (estado sólido) levou ao surgimento de uma grande variedade de métodos de preparação: cerâmico, sol-gel, Pechini, combustão, co-precipitação,

etc. [30,31,37]. O método utilizado para cada material em particular depende, não apenas de sua composição final, mas também da sua estrutura e morfologia.

Alguns dos métodos de preparação podem ser particularmente úteis para a produção de materiais, por exemplo, que não são estáveis em condições ambientes. Por outro lado, outros métodos podem ser utilizados para favorecer a formação de estados de oxidação não convencionais, como o BaAl_2O_4 dopado com íons európio, que na aplicação em luminescência persistente se apresenta na forma divalente (Eu^{2+}) [38,39]. Já em aplicações industriais é importante que o método não gere custos energéticos elevados ao utilizar, por exemplo, altas temperaturas e várias etapas de síntese. Além disso, na preparação de materiais é necessário utilizar quantidades estequiométricas, compostos precursores puros, e utilizar uma metodologia que garanta que a reação seja completa porque as impurezas podem trazer produtos indesejados.

O método mais utilizado na preparação de materiais é o método cerâmico (método do estado sólido) [40], que consiste no aquecimento resistivo em altas temperaturas de dois ou mais sólidos inorgânicos não voláteis. Este método é largamente utilizado, tanto na indústria quanto no laboratório de pesquisa. Este método pode ser utilizado para sintetizar uma variedade de materiais, como óxidos complexos [41], sulfetos [42], nitretos [43], aluminossilicatos [3] *etc.* Por exemplo, a preparação do fósforo $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, que é largamente utilizado como material de luminescência persistente, consiste no aquecimento resistivo direto dos precursores BaCO_3 , Al_2O_3 e Eu_2O_3 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h:

O procedimento consiste em homogeneizar quantidades estequiométricas dos precursores em almofariz e pistilo para garantir tamanhos de partícula uniforme, e em seguida levar os precursores para tratamento térmico por diversas horas.

Apesar do seu largo uso, o método cerâmico possui desvantagens pois utiliza altas temperaturas, tipicamente de 800 a $2000\text{ }^\circ\text{C}$ durante várias horas (~ 24 h) e, portanto, gera

grande gasto energético. Isto se deve ao fato de que o número de coordenação em sólidos complexos é normalmente alto (entre 6 e 12), pois depende do tamanho e da carga do íon. Isto demanda alto balanço energético para superar a energia de rede inicial do cátion e difundir para outros sítios. Além disso, a fase cristalina desejada pode ser instável e se decompor a altas temperaturas. As reações de estado sólido podem ser muito lentas e o aumento de temperatura acelera a taxa de reação por incrementar a taxa de difusão dos íons [28].

As reações de estado sólido ocorrem na interface de dois sólidos, uma vez que as camadas superficiais reagiram, o processo continua à medida que os reagentes difundem nas estruturas (*bulk*) para a superfície. Porém, mesmo em temperaturas elevadas, na difusão sempre ocorre a etapa limitante. Portanto, é importante que os precursores tenham sido triturados minuciosamente para aumentar sua área de contato [28].

O uso do método cerâmico em temperaturas até 2300 K é usualmente realizadas em fornos resistivos. Acima dessa temperatura são necessários outros métodos de aquecimento. Um dos métodos para se atingir altas temperaturas (até 3300 K) é submeter a mistura de precursores a um arco elétrico e em temperaturas ainda maiores (até 4300) podem ser alcançadas irradiando as amostras com laser de CO₂. Os cadinhos utilizados para reações de estado sólido devem suportar altas temperaturas e serem suficientemente inertes para não reagirem com o produto. Os cadinhos mais utilizados são fabricados à base de sílica (temperatura de operação: 1430 K), alumina (2200 K), zircônia (2300 K) ou magnésia (2700 K). Também, cadinhos metálicos de tântalo e tungstênio são utilizados em alguns procedimentos especiais de síntese [28].

1.2. Preparação de materiais pelos métodos *sol-gel* e assistido por micro-ondas

O método *sol-gel* [30] surgiu como uma alternativa de processamento de materiais em estado sólido pela obtenção de produtos com tamanhos de partículas reduzido. O princípio

físico por trás do processo *sol-gel* está baseado nos coloides. Um coloide é um sistema no qual a fase dispersa no solvente é tão pequena ($\sim 1\text{-}1000$ nm) que as forças gravitacionais são negligenciáveis e suas interações são dominadas por forças de pequeno alcance, tais quais forças de van der Waals [44]. Neste contexto, o *sol* é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido. No processo *sol-gel* os precursores para a preparação do coloide consistem em um metal ou metaloide cercado de vários ligantes. Os precursores são hidrolisados e sofrem condensação a um ponto crítico de viscosidade para formar um *gel*. Por outro lado, o *gel* consiste de uma retículo tridimensional que aprisiona o solvente em sua estrutura porosa. As vantagens do método *sol-gel* estão na preparação de materiais homogêneos e de composição controlada, além de partículas com tamanhos reduzidos (10-1000 nm). O método *sol-gel* será discutido em detalhes no capítulo parte experimental.

Recentemente, o método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas tem sido usado também para sintetizar materiais no estado sólido [34]. Os primeiros experimentos de síntese de estado sólido foram realizados utilizando fornos micro-ondas domésticos modificados [28,45]. Nos dias de hoje, fornos mais especializados foram desenvolvidos para um melhor controle dos parâmetros de síntese, entretanto, tais fornos apresentam alto custo.

No aquecimento assistido por micro-ondas em sólido ou líquido, as moléculas ou íons não estão rotando livremente e, conseqüentemente, o calor gerado não se dá pela alteração dos níveis rotacionais das moléculas, como em um gás. O campo elétrico oscilante pode agir de duas formas por meio do aquecimento por condução ou dielétrico. No caso do aquecimento por condução, as partículas carregadas se movem devido ao campo elétrico oscilante incidente. A resistência dos íons ou moléculas a esse movimento gera calor no sistema. Se o meio não possui partículas ou íons que se movem livremente, então o campo elétrico oscilante incidente age no

alinhamento dos dipolos elétricos das espécies presentes e o processo é chamado de aquecimento dielétrico.

O campo elétrico da radiação micro-ondas, assim como toda radiação eletromagnética, é oscilante. Dessa forma, os dipolos elétricos de sistemas sólidos mudam sua orientação com uma defasagem, devido a efeitos de rede cristalina ou interações de curta distância, de acordo com um tempo específico τ . Se o campo elétrico oscilante muda a orientação do dipolo lentamente, o tempo de oscilação é muito maior que τ , e pouco calor será transferido para o ambiente. Entretanto, se a radiação micro-ondas possui frequência de mesma ordem de magnitude de τ , o realinhamento do dipolo sofre apenas uma pequena defasagem com o campo elétrico oscilante, e o sólido pode absorver a radiação, que é convertida em calor. A constante dielétrica (ϵ) que determina a extensão do realinhamento do dipolo, e a perda dielétrica (δ) que determina quão eficientemente a radiação absorvida é transformada em calor, são os parâmetros que governam o processo.

Para utilização de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas na síntese de materiais em estado sólido é necessário que inicialmente pelo menos uma espécie absorva a radiação micro-ondas [32,46]. A velocidade de reação de estado sólido assistida por micro-ondas aumenta com a taxa de difusão dos íons, atuando como uma etapa limitante. Portanto, a reação de estado sólido por aquecimento dielétrico pode gerar altas temperaturas (~2500 K), conduzindo a uma diminuição no tempo de síntese de várias horas para alguns minutos.

1.3. Materiais luminescentes

A definição de luminescência contida na lei de Stokes “*Quando a radiação incide em um material, uma parte de sua energia pode ser absorvida e reemitida como luz de maior comprimento de onda*” é parcialmente completa. Esta considera apenas os fenômenos onde a radiação é a fonte de excitação, como a fotoluminescência (excitação na região UV-VIS),

radioluminescência (excitação por radiação γ , β , raios X) e catodoluminescência (excitação por raios de elétrons). Além da excitação por radiação, a luminescência pode ser gerada por energia de reações químicas (quimioluminescência), energia mecânica (triboluminescência), campos elétricos (eletroluminescência), energia proveniente de processos bioquímicos (bioluminescência) e até mesmo por ondas sonoras (sonoluminescência) [47].

A **Figura 1.1** esquematiza um processo de fotoluminescência geral em um cristal inorgânico. O sistema consiste de uma matriz cristalina hospedeira e um centro luminescente, chamado de íon ativador (A). O processo de luminescência ocorre excitando o íon ativador para o seu estado excitado (A^*). Tal excitação é feita através de radiação apropriada (normalmente UV-Vis). O estado excitado retorna ao estado fundamental liberando energia na forma de luz. Outros processos chamados não-radiativos (NR) competem frente ao processo radiativo utilizando a energia do estado excitado para excitar vibrações da rede cristalina, ou seja, a energia é perdida na forma de calor. Para se obter materiais luminescentes eficientes é necessário suprimir os processos não-radiativos.

Figura 1.1. Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência em materiais inorgânicos isolantes. Os estados fundamentais e excitados do íon ativador são representados por A e A^* , respectivamente. Os processos não-radiativos (NR) e radiativos (R) são representados pelas setas verde e azul, respectivamente.

Em alguns casos o processo de luminescência pode incluir também um íon sensibilizador (S) que absorve a energia e transfere para o íon ativador que decai radiativamente emitindo luz, como demonstrado na **Figura 1.2**. As taxas de transferências de energia (TE) entre S^* e A^* são determinantes para a eficiência do processo.

Para compostos de coordenação, dois caminhos do estado excitado para o fundamental são considerados: i) transição singleto-singleto ($S_1 \rightarrow S_0$) do ligante, chamada *fluorescência*, onde a emissão espontânea ocorre sem a mudança de spin ($\Delta S = 0$), tendo tempo de transição por volta de 10^{-8} s e ii) Transição tripleto-singleto do ligante que ocorre de um estado excitado tripleto para um estado fundamental singleto ($T_1 \rightarrow S_0$). Tal transição é proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) e o fenômeno é chamado *fosforescência*, com tempos de vida da ordem de milissegundos.

Figura 1.2. Diagrama esquemático de um processo geral de luminescência em materiais inorgânicos sensibilizados. Os estados fundamentais e excitados do íon sensibilizador são representados por S e S^* , respectivamente. Os processos radiativos (R), não-radiativos (NR) e de transferência de energia (TE) são representados pelas setas azul, verde e roxas, respectivamente.

Os materiais que apresentam o fenômeno de luminescência persistente emitem luz durante minutos, ou até horas, mesmo depois de cessada a irradiação. Este fenômeno é diferente daquele de fosforescência porque conta com a presença de armadilhas (*traps*) que aprisionam

os elétrons, que só conseguem ser promovidos mediante a energia térmica (kT). Esses tipos de armadilhas são basicamente oriundos de defeitos no material, como por exemplo, vacâncias. Os defeitos estruturais de materiais em estado sólido serão discutidos em detalhes na seção 1.4. A **Figura 1.3** esquematiza um processo luminescente persistente, onde um defeito estrutural participa do processo. O fenômeno pode ser resumido por três etapas: (1) absorção de luz, (2) armadilhamento do elétron (armazenamento de energia) e (3) emissão de luz após a absorção de energia térmica.

Figura 1.3. Diagrama esquemático simplificado de um processo de luminescência persistente com a participação de um *trap* de energia.

Pelo fato do elétron necessitar de energia térmica (kT) para se libertar do trap, a luminescência persistente é um fenômeno dependente da temperatura, e também é conhecida como luminescência termo-estimulada. Termodinamicamente, pode-se demonstrar que o tempo de vida da luminescência, a uma temperatura T é dado por:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (1.1)$$

Onde s é chamado fator pré-exponencial e E é a energia associada à armadilha, chamada profundidade do *trap*.

A respeito do mecanismo do processo, ainda existem muitas contradições e diferentes modelos. Para materiais co-dopados com íons Eu^{2+} e TR^{3+} ($\text{TR} = \text{Nd}$ e Dy) o mecanismo da luminescência persistente está bem estabelecido. Outros mecanismos para materiais dopados apenas com íons terras raras trivalentes estão em franco desenvolvimento [48,49]. Porém, pouco se sabe ainda do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons Ti. Um estudo mais aprofundado foi feito com intuito de propor um mecanismo plausível para a luminescência persistente em materiais dopados com Ti [14,24].

1.4. Espectroscopia de fotoluminescência

1.4.1. Terras raras

Os elementos terras raras (TR) compreendem os elementos lantanídeos (Ln : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) além dos elementos Sc e Y. Esses 17 elementos pertencem ao grupo 3B da tabela periódica e suas propriedades químicas são muito semelhantes. O termo terra rara deriva, principalmente, da dificuldade de sua separação, considerando que os elementos terras raras menos abundantes na crosta terrestre Tm (0,5 ppm) e Lu (0,8 ppm) são mais abundantes que elementos como Ag (0,07 ppm) e Bi (0,008 ppm) [50,51].

Nos íons terras raras, o estado de oxidação predominante é o estado trivalente (Ln^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+}), entretanto, também podem ser encontrados os estados divalente (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalente (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}). A configuração eletrônica dos íons Ln^{3+} é representada por $[\text{Xe}]4f^n$, que apresenta um aumento gradual no número de elétrons n com o aumento do número atômico, variando de $4f^1$ a $4f^{14}$, do íon Ce^{3+} ao Lu^{3+} .

A blindagem exercida pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ sobre os orbitais $4f^n$ exerce um efeito direto na estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} , conduzindo ao desdobramento dos subníveis $^{2S+1}L_J$ em torno de 200 cm^{-1} muito menor comparado com aqueles das configurações dos elementos de transição 3d ($\sim 15000\text{ cm}^{-1}$), 4d ($\sim 20000\text{ cm}^{-1}$) e 5d ($\sim 25000\text{ cm}^{-1}$) [52]. Esta propriedade espectroscópica confere um caráter atômico às transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} . O pequeno desdobramento dos subníveis implica em bandas de absorção e emissão estreitas características de seus níveis de energia, com fraco efeito nefelauxético. A presença de bandas finas oriundas de transições intraconfiguracionais dos íons TR^{3+} , devido a fraca influência do campo ligante, facilita a interpretação dos dados espectrais de absorção e de emissão tornando estes íons potenciais sondas espectroscópicas (**Figura 1.4**).

As transições 4f-4f dos íons TR^{3+} são proibidas pela regra de Laporte, a qual permite transições por dipolo elétrico entre estados de paridade oposta ($\Delta\ell = \pm 1$). No caso das transições 4f-4f ($\Delta\ell = 0$) não se observa bandas de absorção e de emissão para o íon livre e sistemas que têm centro de simetria. Contudo, essa regra pode ser relaxada quando o íon terra rara encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Portanto, o tempo de vida de emissão das transições intraconfiguracionais é consideravelmente longo (da ordem de milissegundos). Nesse caso, ocorre uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$) pela componente ímpar do campo ligante, sendo as transições 4f-4f permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [53].

Figura 1.4. Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr.

Os íons TRs também apresentam as transições interconfiguracionais $4f^{N-1}-5d$. Por exemplo, os íons terras raras divalentes (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e os íons TR^{3+} que tem tendência a oxidar, como Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} , apresentam essas transições na região do UV-Vis [51]. Vale ressaltar que as transições interconfiguracionais $4f-5d$ são permitidas pela regra de

Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$) e, conseqüentemente, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida muito curtos, variando da ordem de ns (Ce^{3+}), μs (Eu^{2+} e Tb^{3+}).

Como os orbitais 5d sofrem maior influência do campo ligante, seus espectros apresentam bandas largas e sofrem forte efeito nefelauxético. Portanto, a diferença de energia entre os níveis fundamentais e os níveis $4f^{n-1}$ -5d dos íons terras raras dopados em uma determinada matriz hospedeira segue sempre a mesma tendência, independente da material [54].

Assim como as transições $4f^{n-1}$ -5d, as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT: *Ligand to Metal Charge Transfer*) também são permitidas, possuindo altas intensidades de absorção e emissão. A faixa de energia para essas transições encontra-se na região do UV-Vis para os íons terras raras tetravalentes (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}) e para os íons trivalentes que possuem tendência a reduzir, como Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Por exemplo, os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 possuem coloração intensa devido a presença das transições LMCT dos íons Pr^{IV} e Tb^{IV} na região do visível.

1.4.2. Metal de transição: Titânio

O elemento Ti apresenta configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ e, portanto, seus elétrons de valência encontram-se nas subcamadas 3d e 4s. O estado tetravalente ($[\text{Ar}] 3d^0$) é o mais estável e comum, entretanto esse elemento é observado também nas formas trivalente ($[\text{Ar}] 3d^1$) e divalente ($[\text{Ar}] 3d^2$). Os íons titânio comumente adotam sítios de coordenação octaédrico em complexos, entretanto é possível observar complexo TiCl_4 de estrutura tetraédrica. O íon Ti^{IV} possui alto grau de covalência das ligações químicas devido ao alto estado de oxidação. O óxido mais importante é o TiO_2 , que existe em 3 diferentes polimorfos: anatase, brookita e rutilo [55–57]. Todos os óxidos são sólidos brancos e diamagnéticos, embora alguns minerais (*e.g.* rutilo) podem apresentar coloração escura. Os óxidos de titânio adotam estruturas em cadeia onde o Ti é rodeado por seis átomos ligantes de oxigênio em um arranjo octaédrico que é ligado a outro

octaedro. Os titanatos usualmente se referem aos compostos de titânio (IV), como representado pela perovskita BaTiO_3 [58].

Uma variedade de óxidos de titânio reduzidos é conhecida. Ti_3O_5 , que possui espécies $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-Ti}^{3+}$, é um semicondutor de cor púrpura, produzido a partir de TiO_2 em fornos de alta-temperatura com fluxo de H_2 . O óxido Ti_2O_3 possui apenas espécies Ti^{3+} e apresenta coloração escura devido a defeitos presentes na rede cristalina do óxido não-estequiométrico [59]. Em todos os casos, o íon Ti^{3+} em um ambiente químico composto de átomos de oxigênio assume preferencialmente número de coordenação 6 em sítios octaédricos.

Tabela 1.1. Carga, número de coordenação (N.C.) e raio iônico dos estados de oxidação mais comuns do titânio.

Carga	N.C.	Raio Iônico (Å)
2+	6	0,86
3+	6	0,67
4+	4	0,42
	5	0,51
	6	0,61
	8	0,74

O estudo sobre espectroscopia eletrônica de íons Ti^{3+} ($3d^1$) é de importância histórica desde que Ilse e Hartmann interpretaram pela primeira vez a banda de absorção de baixa intensidade ($\sim 20100 \text{ cm}^{-1}$), que ocorre em soluções aquosas de Ti^{3+} (hexaaquotitânio (III)) como sendo oriunda da transição ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$. Todos os compostos octaédricos de Ti^{3+} possuem uma banda de absorção nessa região e apresentam coloração roxa. Os complexos hexacoordenados de Ti^{3+} de simetria mais baixa que O_h apresentam desdobramento dos níveis ${}^2\text{E}_g$, de magnitude comparável aos complexos O_h que sofrem o “efeito Jahn-Teller”. As propriedades fotoluminescentes dos íons Ti^{3+} em matrizes inorgânicas são bem conhecidas para alguns materiais. Um dos materiais mais estudados é $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ (Ti-safira) utilizado em lasers de pulso

ultracurto e emissão sintonizável de 650 a 1100 nm. A emissão característica do material Ti-safira é também oriunda dos íons Ti^{3+} , presentes na matriz de Al_2O_3 , atribuída a transição $^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$.

Os íons Ti^{IV} ($3d^0$) não apresentam elétrons *d* e, portanto, não são opticamente ativos. Entretanto, é possível observar materiais inorgânicos dopados com Ti^{IV} que apresentam luminescência de alta intensidade devido a transições de transferência de carga. Nesses materiais, a fotoluminescência, usualmente na região do azul, origina-se da transferência de carga de orbitais 2p dos íons oxigênicos circunvizinhos para os orbitais externos vazios 3d do Ti^{IV} , na unidade poliédrica $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{O}^-\text{-Ti}^{3+}$, e com emissão subsequente oriunda da transição $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$.

A caracterização da valência dos íons Ti em matrizes inorgânicas não é uma tarefa fácil. A utilização de técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), é geralmente inconclusiva devido a complicada estrutura de pré-borda K. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostra-se mais promissora, porém com dificuldades experimentais de diferenciar o íon Ti^{IV} do Ti^{3+} , devido a energia de ligação dos elétrons serem bem próximas. Somado a essa dificuldade, o potencial de redução do Ti^{IV} pode ser tão baixo quanto 0,3 V, o que faz com que, em termos práticos, toda matriz possua ambos estados de valência. Em materiais dopados com titânio, fatores como raio iônico, carga e formação de defeitos têm que ser levados em consideração quando se quer inferir a valência do íon na matriz hospedeira (**Tabela 1.1**) [23].

1.5. Defeitos em sólidos cristalinos

Vários tipos de defeitos em materiais são conhecidos na literatura [60]. Neste trabalho serão abordados os defeitos pontuais (vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais) e

eletrônicos (buracos e elétrons). A notação usada para os defeitos será a notação de Kröger-Vink [60].

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos como extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais inicialmente, sem a presença de elementos externos ou dopantes. Os defeitos intrínsecos são termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. Nos defeitos Frenkel, um átomo da rede cristalina, normalmente o menor e de menor número de coordenação, passa para uma posição intersticial. Nos defeitos Schottky ocorre a formação de um par de vacâncias catiônica e aniônica. Todos os materiais cristalinos possuem defeitos pontuais intrínsecos, para qualquer temperatura maior que o zero absoluto ($T > 0 \text{ K}$). Isto advém da entropia inerente a esses materiais, que faz com que a energia total do sistema seja menor quando a desordem é maior.

amazingsolids.wordpress.com

Figura 1.5. Desenho esquemático de uma célula unitária genérica ilustrando os defeitos de Schottky e Frenkel (Retirado de: amazingsolids.wordpress.com).

Na dopagem de um material ocorre a inclusão intencional de impurezas, que podem gerar defeitos pontuais nos materiais. Quando os íons dopantes possuem a mesma valência dos íons substituídos não se formam defeitos pontuais, apenas uma solução sólida de densidade maior ou menor, dependendo da massa do substituinte. Por outro lado, quando há diferença nas valências dos íons dopantes e substituídos, é necessário que haja uma compensação de carga afim do sistema manter a eletroneutralidade. As **equações 1.1 a 1.3** mostram as compensações de carga prováveis quando se dopa o MgO em Lu₂O₃. A primeira possibilidade é a entrada de dois íons Mg²⁺ em dois sítios de Lu³⁺ com uma carga relativa negativa (Mg_{Lu}') e a formação de uma vacância de oxigênio com duas cargas relativas positivas ($V_O^{\bullet\bullet}$) (**Equação 1.1**). A segunda possibilidade é a entrada de três íons Mg²⁺ nos interstícios ($Mg_i^{\bullet\bullet}$) formando duas vacâncias de Lu³⁺ (V_{Lu}'''). Por fim, pode haver também a entrada de dois íons Mg²⁺ nos sítios de Lu³⁺ e um Mg²⁺ no interstício.

1.6. Luminescência persistente

A luminescência persistente é um fenômeno no qual um material emite luz por um período de tempo que pode variar de minutos a várias horas após cessada a irradiação. A excitação utilizada pode estar na região do visível, ultravioleta, raios X ou radiação gama. A luminescência persistente é muitas vezes erroneamente confundida com a fosforescência devido ao tempo de duração, entretanto, trata-se de dois fenômenos distintos. Enquanto que na fosforescência de materiais orgânicos o tempo longo de emissão ocorre devido à transição

proibida por spin ($\Delta S \neq 0$) de um estado tripleto para um estado singleto, o mesmo não se pode dizer para o fenômeno da luminescência persistente. A longa duração da emissão nos materiais com luminescência persistente se deve ao armazenamento da energia de excitação em armadilhas (*traps*), sendo liberada com o ganho de energia térmica. Portanto, a luminescência persistente é um tipo de luminescência termoestimulada [49]. Deve-se ressaltar que o termo luminescência persistente (*persistent luminescence*) foi oficialmente aceito para este fenômeno no *International Workshop on Persistent Phosphors (Phosphoros, Gent, Bélgica, 2011)* [61].

Em 1996, foi iniciada a pesquisa sobre uma nova geração de materiais com luminescência persistente a partir do trabalho de Matsuzawa e colaboradores [3] sobre o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ que exibia luminescência persistente por diversas horas. A partir dessa publicação, diversos materiais baseados em matrizes dopadas com Eu^{2+} e co-dopados com íons TR^{3+} foram reportados. Dentre eles estão os aluminatos de metais alcalinos terrosos dopados com Eu^{2+} e co-dopados com TR^{3+} , $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ (M^{2+} : Ca, Sr e Ba) que apresentam diferentes cores de emissão como: azul (Ca) [40], verde (Sr) [4] e verde-azulado (Ba) [62]. Para aprimorar a eficiência da luminescência persistente, novos materiais foram desenvolvidos como $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{TR}^{3+}$ e $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [63] que exibem luminescência persistente por mais de 24 h.

Além dos materiais dopados com o íon Eu^{2+} , outros fósforos também foram desenvolvidos contendo diferentes íons emissores como, Mn^{2+} [9,64], Ce^{3+} [65], Eu^{3+} [42], Tb^{3+} [66], Pr^{3+} [67], Sm^{3+} [68], Dy^{3+} [69]. Ademais, também foram preparados outros sistemas onde a luminescência persistente é oriunda da emissão de defeitos [70].

Os materiais dopados com íons titânio foram recentemente reportados pelo nosso grupo como materiais alternativos às terras raras para aplicação em luminescência persistente [14,24]. É possível obter luminescência persistente em materiais de $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ com banda larga de emissão

atribuída a transição $E_g \rightarrow T_{2g}$ do íon Ti^{3+} . Materiais dopados com titânio abrem uma via de oportunidades devido a sua grande abundância natural, fácil separação e baixo custo.

1.6.1. Mecanismos da luminescência persistente

Atualmente, o mecanismo mais aceito pela comunidade científica desenvolvido por Aitasalo et al. [71] considera a posição dos níveis de energia dos íons $TR^{2+/3+}$ (**Figura 1.14**). Neste mecanismo, são consideradas como armadilhas tanto os íons TR^{2+} como os defeitos do tipo ($V_o^{\bullet\bullet}$). Essas vacâncias são formadas por meio de compensação de carga e devido à rota sintética.

Figura 1.6. Mecanismo da luminescência persistente do sistema $CaAl_2O_4:Eu^{2+};TR^{3+}$ proposto por Aitasalo [71].

O mecanismo (**Figura 1.6.**) propõe que o elétron do íon Eu^{2+} é excitado do nível fundamental $4f^7$ ($^8S_{7/2}$) para os níveis excitados $4f^65d^1$ parcialmente sobrepostos com a banda

de condução da matriz. A migração do elétron dos níveis excitados $4f^65d^1$ para a banda de condução (BC) gera uma espécie Eu^{3+} ou um par $\text{Eu}^{2+}\text{-h}^+$. O elétron é capturado pelas armadilhas liberando energia térmica, podendo migrar de uma armadilha para a outra com a perda ou ganho de energia térmica. Nesse caso, o íon Dy^{3+} também pode atuar como armadilha, armazenando um elétron formando o íon Dy^{2+} ou o par $\text{Dy}^{3+}\text{-e}^-$. O processo reverso da armadilha para a banda de condução ocorre com ganho de energia térmica controlado por kT . O elétron então se recombina com a espécie Eu^{3+} ou o par $\text{Eu}^{2+}\text{-h}^+$ formando novamente a espécie Eu^{2+} que retorna para o estado fundamental por meio de um decaimento radiativo, gerando a emissão da luminescência persistente.

Apesar do mecanismo ter sido desenvolvido para materiais contendo Eu^{2+} como centro emissor, a ideia geral pode ser extrapolada para diferentes íons terras raras em diferentes matrizes, tais quais $\text{CdSiO}_3\text{:Tb}^{3+}$ e $\text{CdSiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ [72]. Nesta tese, foi utilizado o mesmo modelo de mecanismo para explicar o fenômeno de luminescência persistente para os materiais dopados com Ti^{3+} .

1.7. LEDs

Na última década tem-se observado um crescente desenvolvimento de LEDs (*light emitting diode*) emissores de luz azul baseados em GaN [73–75], que alavancou a tecnologia de emissores de luz branca aplicados em iluminação de estado sólido, ou *solid-state lighting*. O contínuo avanço na eficiência desses LEDs tem proporcionado o potencial para a economia de energia na aplicação de iluminação. Atualmente, os LEDs possuem de 2 a 10 vezes a eficiência de lâmpadas fluorescente ou incandescente, respectivamente. Dessa forma, os LEDs têm papel preponderante no combate ao aquecimento global por meio da redução do consumo de energia [76,77].

Por exemplo, foi contratado o serviço para a instalação do novo sistema de iluminação da Cidade Universitária “Armando de Salles Oliveira”, em São Paulo. Na Cidade Universitária, ao

todo, serão substituídas as atuais 3,2 mil luminárias de vapor de sódio por mais de sete mil novas luminárias, abrangendo sistema viário, caminhos de pedestre, elementos paisagísticos e esculturais. O projeto do novo sistema de iluminação alia inovação tecnológica, qualidade e segurança. Entre as principais características, destacam-se:

Uso de luz branca: para ampliar a percepção do entorno e aumentar a sensação de segurança, optou-se pela utilização de luminárias com diodos emissores de luz, mais conhecidos como LEDs, que permitem melhor distribuição da luz, alta durabilidade e requerem manutenção mínima, se comparadas com as de tecnologias anteriores;

- Ampliação da vida útil das lâmpadas: as luminárias com LED têm vida útil quatro vezes superior às lâmpadas dos sistemas atuais (vapor metálico).

- Redução de custos: com a economia de energia elétrica resultante do novo sistema, o investimento realizado será amortizado em quatro anos.

Na fabricação dos dispositivos emissores de luz branca a partir de LEDs tem sido adotadas diversas estratégias: *i*) combinação de diferentes *chips* de LEDs, com diferentes cores de emissão (vermelho, verde e azul) [78], *ii*) uso de *quantum-dots* na conversão de UV-próximo ou azul (maior energia) dos LEDs para gerar espectro largo de luz visível (menor energia) [79] e *iii*) utilização de fósforos para converter a luz dos LEDs (UV-próximo ou azul) em luz na região do visível e bandas de emissão largas e, portanto, gerando luz branca de alta intensidade [80,81]. As maiores vantagens da utilização de fósforos são: grande eficiência, tempos de vida longos, estabilidade física, *design* livre de mercúrio e estabilidade de cor [82]. A Associação de Desenvolvimento da Indústria Optoeletrônica (OIDA) planeja alcançar até o fim de 2020 uma eficiência de emissão de 200 lm/W, com boa padronização de cores [83]. Para alcançar tal objetivo, novos fósforos com alta eficiência são a chave, uma vez que o desempenho dos emissores brancos baseados em dispositivos GaN-LEDs depende fortemente da qualidade dos fósforos.

1.7.1. Fósforos para aplicação em iluminação de estado sólido

A iluminação de estado sólido (SSL) é tentativa atual na urgência de se repor as lâmpadas incandescentes de baixa eficiência e os tubos de lâmpada fluorescente que contêm mercúrio. A aproximação do SSL é baseado em um dispositivo que converte a luz de LEDs (GaN ou InGaN) utilizando-se de fósforos altamente eficientes. O SSL possui diversas vantagens sobre outros tipos de iluminação, tais como: altas eficiências, alta durabilidade, boa estabilidade física, *design* livre de mercúrio e estabilidade de cor.

Figura 1.7. Célula unitária de um cristal de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ obtido com o programa VESTA [84].

Diversas classes de materiais luminescentes para conversão UV-Azul para o visível tem sido estudado, incluindo óxidos [85], oxinitretos [86], oxifluoretos [81] e nitretos [87,88]. Desde sua descoberta em 1967, o material amplamente utilizado para iluminação de estado sólido é o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [1] dopado com íons Ce^{3+} , conhecido como YAG:Ce. As vantagens do YAG vem de suas potencialidades, como sua energia de fônon muito baixa (200 cm^{-1}) [89] que previne decaimento não radiativos e leva a altos rendimentos quânticos e baixa supressão por temperatura (*thermal quenching*). A estrutura cristalina do YAG (**Figura 1.7.**) mostra que além de existir muitos sítios para substituição do dopante todos apresentam a mesma simetria garantindo o mesmo ambiente químico para o íon Ce^{3+} .

Referências

- [1] Blasse, G.; Brill, A. Investigations of Some Ce^{3+} -Activated Phosphors. *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, n. 1967, 1967.
- [2] Birkel, A.; Denault, K.A.; et al. Rapid Microwave Preparation of Highly Efficient Ce^{3+} -Substituted Garnet Phosphors for Solid State White Lighting. *Chemistry of Materials*, v. 24, p. 1198–1204, 2012.
- [3] Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; et al. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, p. 2670–2673, 1996.
- [4] Hölsä, J.; Jungner, H.; et al. Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323-324, p. 326–330, 2001.
- [5] Eeckhout, K. Van den; Poelman, D.; et al. Persistent Luminescence in Non- Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review. *Materials*, v. 6, n. 7, p. 2789–2818, 2013.
- [6] Dalhoeven, G.A.M.; Blasse, G. On the Luminescence of Titanium-Doped Lithium Zirconate (Li , ZrO). *Journal of Solid State Chemistry*, 1981.
- [7] Cong, Y.; Li, B.; et al. Synthesis and Optical Property Studies of Nanocrystalline $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ Long-Lasting Phosphors. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, n. 11, p. 195–198, 2008.
- [8] Andrade, L.H.C.; Lima, S.M.; et al. Long Fluorescence Lifetime of Ti^{3+} -Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass. *Physical Review Letters*, v. 100, n. January, p. 027402, 2008.
- [9] Aitasalo, T.; Hietikko, A.; et al. Luminescence properties of $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, n. 1-2, p. 229–231, 2008.
- [10] Arai, T.; Adachi, S. Mn-activated Na_2SiF_6 red and yellowish-green phosphors: A comparative study. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 6, p. 063514, 2011.
- [11] Qiu, Z.; Luo, T.; et al. Effectively enhancing blue excitation of red phosphor $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ by Bi^{3+} sensitization. *Journal of Luminescence*, v. 158, p. 130–135, 2015.
- [12] Lee, M.J.; Song, Y.H.; et al. Enhanced luminous efficiency of deep red emitting $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor dependent on KF ratio for warm-white LED. *Materials Letters*, v. 141, p. 27–30, 2015.
- [13] Pan, Z.; Lu, Y.; et al. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, v. 11, n. November 2011, p. 58–63, 2012.
- [14] Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C. V.; et al. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 . *Optical Materials Express*, v. 2, n. 3, p. 331–340, 2012.

- [15] Jacobsen, S.M.; Güdel, H.U. Higher excited state luminescence in $\text{Ti}^{2+}:\text{MgCl}_2$. *Journal of Luminescence*, v. 43, p. 125–137, 1989.
- [16] Han, T.P.J.; Jaque, F.; et al. Luminescence from Ti^{2+} ions in LiF crystals. *Applied Physics A*, v. 53, p. 214–217, 1991.
- [17] Kawahara, Y.; Petrykin, V.; et al. Synthesis of High-Brightness Sub-micrometer Y_2O_3 Red Phosphor Powders by Complex Homogeneous Precipitation Method. *Chemistry of Materials*, v. 18, p. 6303–6307, 2006.
- [18] Lei, B.; Liu, Y.; et al. Persistent luminescence in rare earth ion-doped gadolinium oxysulfide phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 495, n. 1, p. 247–253, 2010.
- [19] Kodama, N.; Yamaga, M. Crystal characterization and optical spectroscopy of Ti^{3+} doped CaGdAlO_4 crystals. *Physical Review B*, v. 57, n. 2, p. 811–817, 1998.
- [20] Iwasaki, K.; Takahashi, Y.; et al. Photoluminescence in Bazirite Crystal by Addition of Impurity Ions. *Key Engineering Materials*, v. 445, p. 221–224, 2010.
- [21] Takahashi, Y.; Masai, H.; et al. Afterglow in synthetic bazirite, $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$. p. 357–360, 2008.
- [22] Gaft, M.; Nagli, L.; et al. The nature of blue luminescence from natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, n. 6, p. 365–373, 2004.
- [23] Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, v. A32, p. 751–767, 1976.
- [24] Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C. V.; et al. Structure-Property relationship of luminescent Zirconia nanomaterials derived by sol- gel method. *Journal of Materials Science*, 2014.
- [25] Fiaczyk, K.; Wojtowicz, A.J.; et al. Photoluminescent Properties of Monoclinic $\text{HfO}_2:\text{Ti}$ Sintered Ceramics in 16–300 K. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 9, p. 5026–5032, 2015.
- [26] Andrade, L.H.C.; Lima, S.M.; et al. Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH – free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} ions. *Physical Review B*, v. 78, p. 224202, 2008.
- [27] Furman, J.D.; Melot, B.C.; et al. Towards enhanced ligand-centred photoluminescence in inorganic-organic frameworks for solid state lighting. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 13, n. 17, p. 7622–9, 2011.
- [28] Smart, L.E.; Moore, E.A. *Solid State Chemistry: An Introduction*. Taylor & Francis Group, 2005.
- [29] Fu, X.; Niu, S.; et al. Photoluminescence of Dy^{3+} ions in yttrium-stabilized zirconium oxide with different phases. *Materials Science and Engineering: B*, v. 129, n. 1-3, p. 14–17, 2006.

- [30] Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.
- [31] Peng, T.; Yang, H.; et al. Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor nanoparticles. *Materials Letters*, v. 58, n. 3-4, p. 352–356, 2004.
- [32] Vaidhyanathan, B.; Singh, A.P.; et al. Microwave Effects in Lead Zirconium Titanate Synthesis: Enhanced Kinetics and Changed Mechanisms. *Journal of American Ceramic Society* v. 202, p. 1197–1202, 2001.
- [33] Baghurst, D.R.; Chippindale, A.M.; et al. Microwave synthesis for superconducting ceramics. *Nature*, v. 322, p. 311, 1988.
- [34] Rao, K.J.; Vaidhyanathan, B.; et al. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 882–895, 1999.
- [35] Osepchuk, J.M. A History of Microwave Heating Applications. *IEEE Transactions of Microwave Theory and Techniques*, v. 32, n. 9, p. 1200–1224, 1984.
- [36] Krakauer, H.; Pickett, W.; et al. Analysis of electronic structure and charge density of the high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O₇. *Journal of Superconductivity*, v. 1, n. 1, p. 111–141, 1988.
- [37] Pillonnet, A.; Pereira, A.; et al. Valence state of europium doping ions during pulsed-laser deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 37, p. 375402, 2011.
- [38] Rodrigues, L.C.V.; Stefani, R.; et al. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 183, n. 10, p. 2365–2371, 2010.
- [39] Ping, M.; Hong, G. Reduction from Eu³⁺ to Eu²⁺ in BaAl₂O₄:Eu phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of BaAl₂O₄:Eu. *Journal of Luminescence*, v. 127, p. 735–740, 2007.
- [40] Aitasalo, T.; Derén, P.; et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 114–122, 2003.
- [41] Pan, Y.; Wu, M.; et al. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 5, p. 845–850, 2004.
- [42] Hölsä, J.; Laamanen, T.; et al. Effect of Mg²⁺ and Ti^{IV} doping on the luminescence of Y₂O₂S:Eu³⁺. *Optical Materials*, v. 31, n. 12, p. 1791–1793, 2009.
- [43] Piao, X.; Horikawa, T.; et al. Photoluminescence Properties of Ca₂Si₅N₈:Eu²⁺ Nitride Phosphor Prepared by Carbothermal Reduction and Nitridation Method. *Chemistry Letters*, v. 35, n. 3, p. 334–335, 2006.
- [44] Brinker, J.C.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc., 1990.

- [45] Vaidhyanathan, B.; Balaji, K.; et al. Microwave-Assisted Solid-State synthesis of oxide ion conducting stabilized bismuth vanadate phases. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 3400–3404, 1998.
- [46] Vaidhyanathan, B.; Raizada, P.; et al. Microwave assisted fast solid state synthesis of niobates and titanates. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, p. 2022–2025, 1997.
- [47] McKeever, S.W.S. *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney: Cambridge University Press, 1986.
- [48] Rodrigues, L.C. V; Brito, H.F.; et al. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Optical Materials*, v. 2, n. 4, p. 250–253, 2012.
- [49] Brito, H.F.; Hölsä, J.; et al. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials*, v. 2, n. 4, p. 371–381, 2012.
- [50] Bünzli, J.-C.G.; Gregory R. Choppin *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: Theory and practice*. Amsterdam: John Wiley & Sons, Ltd., 1989.
- [51] Blasse, G.; Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [52] Brito, H.F., Manoel Loureiro Malta, O., et al. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates. In: *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. John Wiley & Sons, Ltd, 2009,
- [53] Sá, G.. de; Malta, O.; et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.
- [54] Dorenbos, P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 42, p. 22344, 2012.
- [55] Zhang, L.; Zhou, D.; et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H_2TiO_3 -lithium adsorbent. *Materials Letters*, v. 135, p. 206–209, 2014.
- [56] Yamabi, S.; Imai, H. Crystal Phase Control for Titanium Dioxide Films by Direct Deposition in Aqueous Solutions. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 2, p. 609–614, 2002.
- [57] Zhao, J.; Wang, X.; et al. Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 434-435, p. 792–795, 2007.
- [58] Yoshida, K.; Miao, L.; et al. Direct observation of TiO_6 octahedron forming titanate nanotube by advanced. v. 405709, 2009.
- [59] Kim, J.; Kang, S. Stable phase domains of the TiO_2 - Ti_3O_5 - Ti_2O_3 - TiO - $\text{Ti}(\text{C}_x\text{O}_y)$ - TiC system examined experimentally and via first principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 8, p. 2641–2647, 2014.
- [60] Kröger, F.A.; Vink, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 5, p. 208–223, 1958.

- [61] Smet, P.F.; Poelman, D.; et al. Focus issue introduction: persistent phosphors. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 4, p. 452, 2012.
- [62] Sakai, R.; Katsumata, T.; et al. Effect of composition on the phosphorescence from $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ crystals. *Journal of Luminescence*, v. 85, n. 1-3, p. 149–154, 1999.
- [63] Lin, Y.; Tang, Z.; et al. Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu, Dy}$ phosphors. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 6, p. 996, 2002.
- [64] Zhu, H.; Lin, C.C.; et al. Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes. *Nature communications*, v. 5, p. 4312, 2014.
- [65] Tanabe, J.U.; Aishima, K.; et al. Afterglow Luminescence in Ce^{3+} -Doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Ceramics. *Applied Physics Express*, v. 4, n. 4, p. 42602, 2011.
- [66] Trojan-Piegza, J.; Zych, E.; et al. Spectroscopic Properties of Persistent Luminescence Phosphors: $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}, \text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$). *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 47, p. 20493–20498, 2009.
- [67] Jia, W.; Jia, D.; et al. UV excitation and trapping centers in $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, v. 119-120, p. 13–18, 2006.
- [68] Liu, Y.; Kuang, J.; et al. Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 37, p. 4025–4031, 2005.
- [69] Liu, B.; Shi, C.; et al. Potential white-light long-lasting phosphor: Dy^{3+} -doped aluminate. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 19, p. 191111–191113, 2005.
- [70] Lei, B.; Liu, Y.; et al. Novel Indigo Light Emitting Long-lasting Phosphors $\text{CdSiO}_3\text{:RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y, La, Gd, Lu}$). *Chemistry Letters*, v. 32, n. 10, p. 904–905, 2003.
- [71] Aitasalo, T.; Hölsä, J.; et al. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
- [72] Rodrigues, L.C. V; Lastusaari, M.; et al. Persistent luminescence of cadmium silicates. *Physica Scripta*, v. 89, n. 4, p. 044014, 2014.
- [73] Hashimoto, T.; Wu, F.; et al. A GaN bulk crystal with improved structural quality grown by the ammonothermal method. *Nature Materials*, v. 6, n. 8, p. 568–71, 2007.
- [74] Nakamura, S.; Mukai, T.; et al. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, v. 64, n. 13, p. 1687, 1994.
- [75] Nakamura, S.; Mukai, T.; et al. High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 30, p. L 1998 – L 2001, 1991.

- [76] Pimputkar, S.; Speck, J.S.; et al. Prospects for LED lighting. *Nature Photonics*, v. 3, n. April, p. 2–4, 2009.
- [77] Jang, H.S.; Im, W. Bin; et al. Enhancement of red spectral emission intensity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor via Pr co-doping and Tb substitution for the application to white LEDs. *Journal of Luminescence*, v. 126, n. 2, p. 371–377, 2007.
- [78] Moreno, I.; Contreras, U. Color distribution from multicolor LED arrays. *Optics express*, v. 15, n. 6, p. 3607–18, 2007.
- [79] Ziegler, J.; Xu, S.; et al. Silica-Coated InP/ZnS Nanocrystals as Converter Material in White LEDs. *Advanced Materials*, v. 20, n. 21, p. 4068–4073, 2008.
- [80] Im, W. Bin; Fellows, N.N.; et al. $\text{La}_{1-x-0.025}\text{Ce}_{0.025}\text{Sr}_{2+x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_5$ solid solutions as tunable yellow phosphors for solid state white lighting. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 9, p. 1325, 2009.
- [81] Im, W. Bin; George, N.; et al. Efficient and color-tunable oxyfluoride solid solution phosphors for solid-state white lighting. *Advanced materials*, v. 23, n. 20, p. 2300–5, 2011.
- [82] Schubert, E.F.; Kim, J.K. Solid-state light sources getting smart. *Science*, v. 308, n. 5726, p. 1274–8, 2005.
- [83] Allen, S.C.; Steckl, A.J. A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 14, p. 143309, 2008.
- [84] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- [85] Im, W. Bin; Fourr, Y.; et al. Substitution of oxygen by fluorine in the $\text{GdSr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}^{3+}$ phosphors: $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{2+x}\text{AlO}_{5-x}\text{F}_x$ solid solutions for solid state white lighting. *Optics Express*, v. 17, n. 25, p. 22673–22679, 2009.
- [86] Xie, R.-J.; Hirotsaki, N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 8, n. 7-8, p. 588–600, 2007.
- [87] Kechele, J.A.; Hecht, C.; et al. $\text{Ba}_2\text{AlSi}_5\text{N}_9$ sA New Host Lattice for Eu^{2+} -Doped Luminescent Materials Comprising a Nitridoalumosilicate Framework with Corner- and Edge-Sharing Tetrahedra. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 5, p. 1288–1295, 2009.
- [88] Hecht, C.; Stadler, F.; et al. $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7 : \text{Eu}^{2+}$ - A Nitridoalumosilicate Phosphor for Warm White Light (pc) LEDs with Edge-Sharing Tetrahedra. *Chemistry of Materials*, v. 21, p. 1595–1601, 2009.
- [89] Bachmann, V.; Ronda, C.; et al. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in YAG : Ce. *Chemistry of Materials*, v. 126, n. 9, p. 2077–2084, 2009.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese foi preparar materiais dopados com íons titânio que apresentem luminescência persistente e estudar as propriedades espectroscópicas para desenvolver os mecanismos da luminescência persistente, avaliando a influência da estrutura do material nas propriedades ópticas. Ademais, desenvolver um dispositivo de LED de iluminação de estado sólido com base no material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtido pelo método de micro-ondas.

A seguir são apresentados os objetivos específicos:

- Estudar rotas sintéticas e otimizar o método sol-gel para os materiais de $\text{ZrO}_2:\text{M}$ (M: Ti ou Lu) e dos materiais $\text{Zr}_{0,99-x}\text{A}_x\text{R}_{0,01}\text{O}_2$ (A: Gd ou Yb, R: Pr ou Tb).
- Estudar rotas sintéticas e otimizar o método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas para os seguintes materiais: $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti}$, Mg^{2+} ; $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti}$, Mg^{2+} (TR: La, Gd, Y) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$.
- Caracterizar os materiais luminescentes pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção de raios X (estrutura de absorção de raios X próximo a borda - XANES e estrutura fina de absorção de raios X estendida - EXAFS), espectroscopia eletrônica de excitação e emissão nas regiões do UV-Vácuo e UV-vis, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e termoluminescência.
- Desenvolver mecanismos para o fenômeno da luminescência persistente do íon Ti^{3+} dopado nas matrizes ZrO_2 , $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ e Lu_2O_3 .
- Montar um dispositivo de LED de iluminação com base no material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtido pelo método de micro-ondas.

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram preparados os materiais luminescentes da matriz ZrO_2 dopados com os íons M (M: Ti e Lu), bem como dopados com íons terras raras TR^{3+} : Pr e Tb e co-dopados com Gd e Yb por meio do método sol-gel. Além do mais foram preparados os materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}$ (TR: La, Gd e Y) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ pelo método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas. Como reportado, o objetivo principal é estudar as propriedades espectroscópicas e avaliar a influência do método de preparação na estrutura do material e suas propriedades fotônicas. Deve-se considerar que será realizado o estudo da aplicação dos materiais em luminescência persistente e iluminação de estado sólido

3.1. Prepação dos materiais: método sol-gel

O interesse no processamento sol-gel de materiais inorgânicos e materiais vítreos iniciou em meados de 1800. As primeiras pesquisas neste campo mostraram que a hidrólise do tetraetil ortossilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), em meio ácido, produzia SiO_2 na forma de vidros ou monólitos. Materiais como fibras podem ser projetados a partir do gel viscoso e até mesmo lentes ópticas monolíticas e compósitos, tornando o método muito versátil [1–4]. O processo sol-gel é também muito utilizado na obtenção de materiais nanoestruturados.

O termo *sol* é utilizado para descrever uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 e 100 nm, estável em um solvente. O termo *gel* é utilizado para descrever uma retículo tridimensional de partículas coloidais ou polimérica, que imobiliza o solvente em poros. Na formação do *gel*, as partículas coloidais se unem em uma rede tridimensional de fibras que se entrelaçam formando um sólido poroso. Quando o *sol* é deixado em repouso ocorre a gelificação. Em alguns sistemas é possível reverter a gelificação com agitação mecânica, obtendo um *sol* novamente.

Do ponto de vista físico-químico, as características do gel formado dependem de parâmetros como: *i*) polaridade do solvente, *ii*) temperatura reacional, *iii*) pH do meio, *iv*) tempo de envelhecimento e *v*) procedimento de remoção do solvente [1].

O processo *sol-gel* pode ser descrito pelas etapas a seguir:

– **Mistura:** Nesta etapa o alcóxido metálico é hidrolisado pela adição controlada de água, de acordo com a equação abaixo:

O alcóxido hidrolisado também pode sofrer condensação e eventualmente produzir uma retículo tridimensional composta de óxidos metálicos. Moléculas de água que não reagiram e álcool formado na hidrólise do alcóxido são liberados no processo e são aprisionados nos poros da rede. O tamanho das partículas e a quantidade de interligações entre cadeias (densidade) dependem do pH e da relação W ($W = [H_2O]/[alcóxido]$).

– **Modelagem:** Pelo fato do *sol* possuir baixa viscosidade o material pode ser moldado em diferentes formas que melhor se adequem suas aplicações, como por exemplo, filmes finos, fios *etc.*

– **Gelificação:** Nesta etapa ocorre a formação de uma rede tridimensional pela ligação entre cadeias dos alcóxidos, basicamente controlado pela velocidade de reação de policondensação. A viscosidade do sistema aumenta rapidamente nesta etapa. A etapa de policondensação pode ser descrita pela equação:

– **Envelhecimento:** Esta etapa envolve deixar o gel em repouso, imerso em seu solvente, por um período de horas a dias. Durante o envelhecimento o processo de policondensação continua operante, o que aumenta as conexões entre cadeias e, conseqüentemente, aumenta a densidade do *gel* com diminuição da porosidade.

– **Secagem:** Durante a secagem o solvente é removido dos poros do gel formado. Pelo fato do *gel* possuir poros pequenos (< 20 nm), a evaporação do solvente pode gerar excesso de estresse capilar, causando a rachadura do *gel*. Para obtenção de materiais na forma final de pó as rachaduras não possuem papel determinante. Porém, para se obter o *gel* seco sem rachaduras deve-se utilizar surfactantes que auxiliem na remoção de solvente ou realizar evaporação hipercrítica, que gera materiais com alta porosidade e baixíssima densidade (*aerogel*).

Um diagrama esquemático ilustrando em detalhes cada etapa do processo sol-gel pode ser observada na **figura 3.1**.

Figura 3.1. Diagrama esquemático detalhado do processo sol-gel.

3.2. Preparação dos materiais: método assistido por radiação micro-ondas

A preparação rápida de materiais assistida por radiação micro-ondas consiste em submeter o material a altas temperaturas pontuais induzida por aquecimento dielétrico, proveniente da absorção da radiação (~2,45 GHz) pelos compostos precursores [5]. Para a frequência de micro-ondas utilizada de 2,45 GHz poucos materiais refratários absorvem essa radiação. Comumente, a absorção de radiação micro-ondas se dá pela perda dielétrica que é característica de cada material. Quando a perda dielétrica do material é alta ocorre absorção da radiação de micro-ondas e decaimento de estados vibracionais excitados, liberando a energia absorvida em forma de calor [6].

É sabido que materiais cerâmicos possuem baixa perda dielétrica, portanto são praticamente transparentes a radiação de micro-ondas a temperatura ambiente. A perda dielétrica, entretanto, é uma propriedade física do material que varia em função da temperatura. Dessa forma, é possível utilizar um susceptor (substância que absorva bem a radiação de micro-ondas) para aumentar a temperatura do meio reacional. Uma vez aquecido, a perda dielétrica do material precursor sofre mudanças, e a radiação micro-ondas acopla diretamente com o material cerâmico, aquecendo-o pontualmente.

A função dos absorvedores (susceptores) de micro-ondas pode também ser a geração *in-situ* de uma atmosfera redutora, inerte ou oxidante, dependendo do susceptor escolhido. Para atmosferas redutoras o carvão ativo é utilizado na maioria dos casos, pois gera monóxido de carbono pela sua queima incompleta durante a reação. Em casos de atmosfera levemente redutora é possível utilizar carbetos de silício (SiC), que fornece menores quantidades de CO. Entretanto, para síntese de materiais que necessitam de atmosfera oxidante, como supercondutores do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é comum se utilizar óxidos metálicos como susceptores, tais quais CuO e Fe_2O_3 [7].

O aquecimento pontual apresenta diversas vantagens, entre elas: baixos gradientes de temperatura, altas temperaturas pontuais (2000 K) e alta difusão dos íons por acoplamento eletromagnético. O aquecimento dielétrico pode ser fisicamente interpretado pela equação de Maxwell [5,8]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{4}{\tan \delta} \frac{1}{\rho C} \frac{\epsilon''}{\sqrt{\epsilon'}} \frac{1}{V_c} P_0 \frac{\xi S \left(\frac{\text{area}}{\text{volume}} \right)_{\text{sample}}}{\rho C} (273 + T)^4$$

É possível observar que a variação de temperatura em função do tempo depende da potência da radiação incidente (P_0), da relação área/volume das amostras, do volume da cavidade do forno (V_c), das constantes dielétricas do vácuo e do material (ϵ'' e ϵ') e da tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$). O grande número de variáveis torna difícil o controle de temperatura que pode acarretar em problemas na reprodutibilidade. Entretanto, esforços podem ser feitos para otimizar a reprodutibilidade mantendo sempre os mesmos parâmetros de porta-amostra, quantidade de suscepter, cadinhos, tempo e potência.

Como grande parte do espectro da radiação micro-ondas é reservado para comunicações, os fornos comerciais, industriais ou domésticos, possuem na sua maioria frequência de operação padrão de 2,45 GHz. Dessa forma é possível a utilização de fornos de micro-ondas domésticos para síntese de materiais cerâmicos complexos, encontrando-se grande vantagem no custo [8]. Em relação ao custo energético, as reações de estado sólido assistidas por micro-ondas têm em média de 15-30 minutos de duração e a preparação do material é cerca de 99% mais eficiente do que pelo método cerâmico convencional [9]. Outra vantagem é a ausência do uso de solventes e precursores alquilados (método *sol-gel*) e combustíveis orgânicos (método de combustão) que torna o método de micro-ondas uma alternativa ambientalmente amigável [10].

O aparato experimental utilizado na preparação dos materiais pelo método assistido por micro-ondas está ilustrado na **Figura 3.2**. Neste caso é utilizado um forno de micro-ondas

convencional operando a frequência de 2,45 GHz com 1000 W de potência. Além do mais, o porta-amostra é composto de um cadinho de alumina de 5 mL inserido em um cadinho de alumina (20 mL) contendo o absorvedor (carbono granular). O sistema é coberto com um disco de alumina, e inserido em um bloco isolante térmico de aluminosilicato.

O bloco de aluminosilicato é então inserido na cavidade do forno de micro-ondas em posição fora do centro, para garantir absorção homogênea da radiação pela rotação do sistema. O uso de carbono granular como absorvedor de radiação de micro-ondas possui a vantagem de aquecer o sistema próximo de 1300 K, em poucos minutos. Ademais, o carbono aquecido a altas temperaturas permite a formação de uma atmosfera local redutora de CO pela sua queima incompleta, sendo utilizado para reduzir espécies de interesse no material.

Figura 3.2. Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado na preparação de materiais sólidos assistido por radiação micro-ondas.

3.3. Reagentes

Os reagentes e solventes, utilizados na preparação da matriz ZrO_2 dopada com os íons M (M: Ti e Lu), bem como dopados com íons terras raras TR^{3+} : Pr e Tb e co-dopados com Gd e Yb por meio do método *sol-gel* e dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$, $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}$ (TR: La, Gd e Y) e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ pelo método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas. Deve-se salientar que os óxidos de terras raras apresentam pureza em torno de 99,99 %.

Tabela 3.1. Substâncias químicas utilizadas na preparação dos materiais luminescentes e suas procedências.

Substâncias	Procedência
Butóxido de Zircônio, 80 % m/m	Sigma-Aldrich (99,5 %)
R_2O_3 (R: Y, La, Gd e Lu)	CSTARM (99,99 %)
TiO_2	Merck (99.5 %)
MgCO_3	Merck (99.9 %)
Na_2CO_3 (VETEC, 99.5 %)	VETEC (99.5 %)
S (Synth, 99.5 %)	Synth (99.5 %)
Al_2O_3	Sumitomo (50 nm, 99,999 %)
CeO_2	Sigma-Aldrich (99,99 %)
BaF_2	Materion (99 %)
NaF	Johnson Matthey Electronics (99 %)

3.4. Preparação de nanomateriais de ZrO_2 dopados com Ti e TR^{3+} (TR: Pr, Gd, Tb e Lu)

Os óxidos de zircônio não dopados foram preparados por meio do método de *sol-gel* que consiste na hidrólise e condensação controlada de um precursor alcóxido de zircônio. Tal método forma partículas dispersas em solução (*sol*) que em seguida formam uma rede estruturada tridimensionalmente (*gel*).

Na síntese, o tetrabutóxido de zircônio (TBZ) foi dissolvido em quantidade apropriada de butanol no meio reacional e mantido sob agitação magnética por 15 minutos. Após a formação de uma solução homogênea, foi adicionado lentamente neste meio reacional uma aliquota de isopropanol, contendo a quantidade previamente calculada de água ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}] = 3, 4, 5, 6, 8 \text{ e } 10$) utilizada na hidrólise. Após a formação do gel, o composto foi deixado para reagir por 3 horas a temperatura ambiente, sem agitação, e posteriormente secado em forno a 110°C por 24 h. O material obtido foi triturado em almofariz e submetido a tratamento térmico a 500, 600, 800 e 1000°C , durante 5 h.

3.4.1. Preparação dos materiais de ZrO_2 dopados com Lu e Ti

Os materiais de $\text{ZrO}_2\text{:M}$ (M: Ti ou Lu) foram obtidos através do método sol-gel otimizado descrito acima. Os precursores utilizados para Ti e Lu foram isopropóxido de titânio e Lu_2O_3 , respectivamente. Os dopantes foram adicionados juntamente com o TBZ na solução inicial e deixados por agitação por 15 minutos. O parâmetro W foi ajustado com valor igual a 3 para todos os materiais com tratamento térmico de 1000°C por 5h.

3.4.2. Preparação dos materiais $\text{Zr}_{0,99-x}\text{A}_x\text{R}_{0,01}\text{O}_2$ (TR: Pr ou Tb)

Os materiais $\text{Zr}_{0,99-x}\text{A}_x\text{R}_{0,01}\text{O}_2$ foram obtidos através do método sol-gel como descrito no item 3.4. Os nitratos de terra rara ($\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, TR^{3+} : Pr, Tb, Gd) foram adicionados dissolvidos com a quantidade W de água para hidrólise do precursor alcóxido. As condições de síntese do processo foi seguido de maneira análoga ao do item 3.4.1. Também para os materiais sintetizados, a razão $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}]$ foi mantida constante para todas as amostras o valor de $W = 3$.

3.5. Preparação de Lu_2O_3 co-dopados com íons Ti e Mg^{2+}

As soluções sólidas do material $\text{Lu}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_3$ (x : 0,002 – 0,030; y : 0,00 – 0,09) foram obtidas através da preparação rápida assistida por micro-ondas utilizando os precursores Lu_2O_3 , TiO_2 , MgCO_3 . O sal Na_2CO_3 foi adicionado em pequenas quantidades como fluxo (5 % m/m). O procedimento consistiu na mistura estequiométrica e moagem minuciosa dos precursores em um almofariz de alumina, utilizando acetona como agente dispersante. Após a moagem o precursor foi seco a temperatura ambiente por cerca de 20 minutos. O sólido precursor é então inserido no cadinho de síntese de 5 mL, como descrito no item 3.2.

Primeiramente, o precursor foi submetido a uma série de programações para garantir a reprodutibilidade do processo e obtenção do material de melhor qualidade. As temperaturas inicialmente foram aferidas através de um estudo de temperatura. Por fim, o programa de melhor reprodutibilidade foi aplicado para a preparação de todos os materiais em diferentes concentrações. O programa utilizado é descrito na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2. Parâmetros de síntese empregados para obtenção do material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}^{2+}$ preparado pelo método de micro-ondas.

Fórmula	$\text{Lu}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_3$
	x: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0
Concentrações (mol-%)	y: 0; 3,0; 6,0 e 9,0
Programa	12 min @ 1000 W + 8 min @ 900 W
Temperatura Média	1800 K
Susceptor	12 g, Carbono Granular (20 Mesh)
Fluxo	Na_2CO_3 (5 % m/m)
Porta amostra	Cadinhos de Alumina
Massa precursor	0,50 g

3.6. Preparação de estado sólido assistida por radiação micro-ondas de $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR: La, Gd e Y) co-dopados com íons Ti e Mg^{2+} .

Os oxissulfetos de terras raras (TR: La, Gd e Y) foram preparados pelo método assistido por micro-ondas descrito na **seção 3.2**. As soluções sólidas foram preparadas obedecendo a estequiometria $\text{TR}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_2\text{S}$ (x: 0,03; y: 0 e 0,09). A preparação dos materiais consistiu na moagem da mistura dos reagentes de partida (R_2O_3 , TiO_2 , MgCO_3 e S) em almofariz de alumina, utilizando acetona como agente dispersante. Um excesso de enxofre (5 % m/m) foi adicionado na mistura inicial para garantir a formação do material final sem a presença do óxido de terras raras como impureza. Após a moagem, a mistura é mantida ao ar para evaporação do solvente acetona, em temperatura ambiente por cerca de 30 minutos.

Em uma síntese típica, 14 g de carbon granular (1 to 2 mm, Synth) foi utilizado como absorvedor de radiação micro-ondas (susceptor) inserido em um cadinho de alumina de 25 mL. O susceptor é utilizado inicialmente para absorver a radiação microondas e converte-la em calor. Cerca de 0,5 g do material precursor foi inserido em cadinho de 5 ml, e este cadinho inserido no carbono granular para se ter o máximo contato de susceptor com a parede do cadinho menor (**Figura 3.2**) e após todo o sistema foi coberto com um disco de alumina. O sistema de cadinhos foi então inserido em um bloco isolante térmico de aluminossilicato. Por fim, os materiais foram aquecidos utilizando o programa de micro-ondas previamente estabelecido.

O programa foi estabelecido após um estudo de temperatura em função da potência, feita utilizando-se um pirômetro manual, em triplicata para cada ponto (**Figura 3.3**). O gráfico evidencia que o carbono granular sofre um aumento de temperatura linear com o aumento de potência, indicando que a temperatura próxima de 1300 K é obtida com 10 minutos de irradiação a 800 W. A temperatura externa do sistema se correlaciona com a temperatura interna, dessa forma a medida do sistema pode ser feita pelo exterior do cadinho após a síntese. Para a reação se completar no sentido de formação do oxissulfeto é necessário temperaturas próximas a 1100 °C, dessa forma o programa do micro-ondas foi escolhido de acordo (**Tabela 3.3**)

Figura 3.3. Relação entre temperatura-potência para o carbono granular após 10 minutos de exposição à radiação micro-ondas de frequência 2,45 GHz.

O setup experimental garante também a geração de uma atmosfera redutora através da formação de CO a partir da queima incompleta do carbono granular. A atmosfera redutora é usada para garantir que o enxofre usado como precursor seja reduzido a íons sulfeto nos materiais finais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. O potencial de redução do enxofre é -0.48 V ($\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$), muito próximo do potencial do titânio que é -0.56 V ($\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$). Dessa forma é esperado que os materiais preparados contenham íons Ti^{3+} .

Tabela 3.3. Parâmetros de síntese empregados para obtenção dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$: Ti,Mg^{2+} preparados pelo método de micro-ondas.

Fórmula	$\text{R}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_2\text{S}$ (R: La, Gd e Y)
	x: 0 e 3,0
Concentrações (mol-%)	y: 0 e 9,0
Programa	10 min @ 900 W + 15 min @ 800 W
Temperatura Média	1300 K
Susceptor	12 g, Carbono Granular (20 Mesh)
Fluxo	Na_2CO_3 (5 % m/m)
Porta amostra	Cadinhos de Alumina
Massa precursor	0,50 g

3.7. Preparação de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com íons Ce^{3+}

A matriz hospedeira $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopada com o íon Ce^{3+} (YAG:Ce) foi preparada a partir da moagem minuciosa das quantidades estequiométricas de seus precursores óxidos Y_2O_3 , Al_2O_3 e CeO_2 . A concentração de dopagem do composto de cério foi fixada para 2 mol-% para todos os materiais, produzindo o material luminescente com fórmula final $\text{Y}_{2,94}\text{Ce}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Os compostos utilizados como fluxos foram o BaF_2 (99 %, Materion) e o NaF (99 %, Johnson Matthey Electronics). A programação do forno de micro-ondas utilizada na preparação foi baseada em trabalhos anteriores [9] e os parâmetros estão descritos na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4. Parâmetros de síntese empregados para obtenção do material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ preparado pelo método assistido por micro-ondas.

Fórmula	$\text{Y}_{2,94}\text{Ce}_{0,06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Programa	12 min @ 1170 W + 10 min @ 1040 W
Temperatura Média	1900 K
Susceptor	12 g, Carbono Granular (20 Mesh)
Fluxo	BaF_2 e NaF (5 % m/m)
Porta amostra	Cadinhos de Alumina
Massa precursor	1,0 g

3.8. Parte instrumental

Na caracterização dos materiais foram utilizados as seguintes técnicas:

– *Espectroscopia de absorção UV-Vis* – foi realizada em um espectrômetro Varian Cary 5E UV-VIS-NIR em pastilhas de KBr.

– *Difração de raios X por radiação síncrotron* (de alta resolução) – foi registrada na linha de luz XPD no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas-SP) e na linha 11-BM no *Advanced Photon Source* (APS), *Argonne National Laboratory*. Os comprimentos de onda médio utilizados foram 0,413415 Å (11-BM, APS) e 1,61332 e 1,90781 Å (XPD, LNLS). A análise de Rietveld foi conduzida utilizando o pacote Rietveld-GSAS rodando o *GSAS-Rietveld code* no ambiente gráfico EXPGUI.

– **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)** – A técnica MEV de emissão de campo para os materiais ZrO_2 , $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}^{2+}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S:Ti,Mg}^{2+}$ foi realizada através de um microscópio *Field Emission Scanning Electrons Microscope* da JEOL, modelo JSM 7401F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da NORAN *Instruments Model System SIX*, pertencente a Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP). As imagens de MEV para os materiais $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico FEI XL40 Sirion-FEG dotado de um sistema para análise química *Oxford Inca X-ray*, pertencente ao CNSI do *Materials Research Laboratory* da Universidade Santa Bárbara da Califórnia (UCSB). As amostras do MEV foram montadas em *stubs* de alumínio utilizando fitas condutora dupla face de carbono e recobertas com liga Au/Pd em evaporadora de metais.

– **Espectroscopia de luminescência** – Os espectros de emissão e excitação, bem como o decaimento isotérmico da temperatura, dos fósforos foram registrados no intervalo espectral de 250 a 1000 nm utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de $22,5^\circ$ (face frontal). As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,5 a 1800 s, a temperatura ambiente. Para tal, excitou-se a amostra usando a lâmpada de Xenônio de 450 W durante um certo período. Após o tempo determinado, fechou-se a passagem de luz e começou-se a medir a intensidade da luminescência em relação ao tempo. Todos esses aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F, com exceção da abertura e fechamento da passagem de luz, que é manual.

– **Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)** – Os dados XAS dos íons TR^{3+} foram estudados através de medidas de XANES em temperatura ambiente na linha de luz XAFS2 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, Brasil. Os espectros foram registrados na região das linhas L_{II} ou L_{III} dos íons TR, utilizando um monocromador de cristal duplo de

Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido de energia dispersiva (resolução da energia $\Delta\lambda/\lambda$: $1,4 \times 10^{-4}$).

– ***Termoluminescência*** – Os dados TL dos materiais foi registrada com o sistema Daybreak TL Reader, modelo 1100, equipado com uma fotomultiplicadora bialkali EMI 9235QA, contendo filtros Corning 7-59 e Schott BG-39 (em frente à fotomultiplicadora) pertencente ao Laboratório de cristais iônicos, filmes finos e datação do Instituto de Física da USP. Todas as medidas foram registradas com taxa de aquecimento linear de 5 °C/s na faixa de temperatura de 25 a 400 °C. Antes das medidas de TL os materiais foram expostos à radiação UV das lâmpadas Cole Parmer 6 W (máximo de emissão em 254 e 365 nm). Os tempos de exposição à radiação UV variaram de 5 a 10 min e as medidas foram realizadas após tempos que variaram de 3 a 10 min. A análise das curvas de TL foi realizada através da deconvolução das curvas utilizando o programa TLanal v.1.0.3 [11]. Os picos ajustados foram considerados de primeira ou segunda ordem de acordo com a sua forma.

Referências

- [1] Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.
- [2] Brinker, J.C.; Scherer, G.W. **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, Inc., 1990.
- [3] Pan, M.; Liu, J.; et al. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol – gel method and the analysis of their thermal behavior. *Thermochimica Acta*, v. 376, p. 77–82, 2001.
- [4] Direj, S.; Babonneau, F.; et al. Sol-Gel Synthesis of Siloxane-Oxide Hybrid Coatings [Si(CH₃)₂O-MO₂; M = Si, Ti, Zr,. *Online*, v. 2, n. 2, p. 239–244, 1992.
- [5] Vaidhyanathan, B.; Balaji, K.; et al. Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Oxide Ion Conducting Stabilized Bismuth Vanadate Phases. *Chemistry of Materials*, v. 10, p. 3400–3404, 1998.
- [6] Osepchuk, J.M. A History of Microwave Heating Applications. *IEEE Transactions of Microwave Theory and Techniques*, v. 32, n. 9, p. 1200–1224, 1984.
- [7] Baghurst, D.R.; Chippindale, A.M.; et al. Microwave synthesis for superconducting ceramics. *Nature*, v. 322, p. 311, 1988.
- [8] Smart, L.E.; Moore, E.A. **Solid State Chemistry: An Introduction**. Taylor & Francis Group, 2005.
- [9] Birkel, A.; Denault, K.A.; et al. Rapid Microwave Preparation of Highly Efficient Ce³⁺-Substituted Garnet Phosphors for Solid State White Lighting. *Chemistry of Materials*, v. 24, p. 1198–1204, 2012.
- [10] Gabriel, C.; Gabriel, S.; et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, v. 27, p. 213–223, 1998.
- [11] Chung, K.S.; Choe, H.S.; et al. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation protection dosimetry*, v. 115, n. 1-4, p. 343–9, 2005.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1. Relações de estrutura-propriedade dos materiais baseados em ZrO_2

O óxido de zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia, é um dos mais importantes óxidos metálicos com aplicação em dispositivos fotônicos devido a uma série de propriedades únicas, como alta estabilidade térmica e química [1], alto índice de refração (2,15-2,18) [2] e uma baixa energia de fônon [3]. A frequência de estiramento da ligação Zr-O é de cerca de 470 cm^{-1} , consideravelmente menor que, por exemplo, a de Al-O (870 cm^{-1}) e de Si-O (1100 cm^{-1}), entretanto maior que a de Y-O ($300\text{-}380\text{ cm}^{-1}$) [4]. O largo *band gap* do ZrO_2 (5,0-5,5 eV) é importante no seu uso como material luminescente por fornecer boa transparência óptica [5]. Além de atuar como materiais fotônicos, a zircônia possui uma variedade de aplicações, incluindo revestimentos para isolamento térmico [2], células a combustível [6], catálise [7] e sensores de oxigênio [8].

A zircônia apresenta um polimorfismo bem conhecido na literatura com três sistemas cristalinos diferentes: *cúbico* ($c\text{-ZrO}_2$), *tetragonal* ($t\text{-ZrO}_2$) e *monoclínico* ($m\text{-ZrO}_2$) [9]. A simetria pontual do sítio de Zr^{IV} é O_h , D_{4h} e C_{2h} , para as formas cúbica, tetragonal e monoclínica, respectivamente, indicando uma diminuição da simetria nessa sequência de polimorfos. Apesar da fase termodinamicamente estável a temperatura ambiente ser a $m\text{-ZrO}_2$, ela sofre transição para fase tetragonal em $1250\text{ }^\circ\text{C}$ e cúbica em $2370\text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Entretanto, é possível estabilizar as fases tetragonal e cúbica da zircônia em temperatura ambiente com a adição de íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) ou alcalinos terrosos divalentes (Mg^{2+} ou Ca^{2+}), gerando defeitos estruturais, como resultado da compensação de carga [11–13]. A fase cúbica da zircônia pode ser estabilizada até mesmo adicionando impurezas de enxofre [14].

O estudo da fotoluminescência oriunda dos materiais de ZrO_2 vem sendo extensivamente relatado na literatura, principalmente quando em sistemas dopados com íons TR^{3+} , incluindo a

transferência de energia da matriz para os ativadores terras raras [15,16]. A luminescência intrínseca dos materiais de zircônia não dopados foi observada em diferentes trabalhos, porém ainda é uma questão em aberto. Alguns estudos sugerem que a luminescência da zircônia seria oriunda de uma auto-ativação dos sítios de Zr, causada pela coordenação assimétrica dos ligantes oxigênio [17]. Outra hipótese contida na literatura assume que a luminescência da zircônia é oriunda de defeitos pontuais em sua estrutura [5,10,11,18].

Também foi sugerido que a luminescência da zircônia seria oriunda de impurezas de titânio em sua rede cristalina, devido à dificuldade de separação do titânio da zircônia no minério precursor [19,20]. Por exemplo, a luminescência do titânio presente como impurezas na zircônia foi atribuída a ativação do Ti^{IV} na rede cristalina de ZrO_2 , em uma transição de transferência de carga, entretanto sem provas conclusivas [19,20]. Os primeiros mecanismos da luminescência persistente da zircônia não dopada sugerem a presença de íons Ti^{3+} como impurezas em ZrO_2 [21]. De posse dessas informações, as relações de estrutura-propriedade da zircônia não dopada serão discutidas no sentido de elucidar a origem da luminescência da zircônia bem como o efeito da estrutura cristalina no fenômeno.

4.2. Materiais de ZrO_2 não dopados obtidos pelo método de sol-gel

4.2.1. Caracterização dos géis de ZrO_2 e de seus produtos calcinação

Os materiais de ZrO_2 foram obtidos pelo método sol-gel, a partir da hidrólise controlada de um precursor alcóxido. O método consiste na hidrólise do TBZ (tetrabutóxido de zircônio) com diferentes quantidades de água, adicionadas no meio reacional de modo a se obter uma razão $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}] = 3, 4, 5, 6, 8 \text{ e } 10$ [22]. Em uma síntese típica, em um balão de fundo redondo contendo 25 mL de 1-butanol, adicionou-se 4 mL de TBZ e o sistema foi agitado por 15 minutos. Em seguida, outros 25 mL de 1-butanol, contendo uma quantidade W de água dispersa, foram adicionados lentamente na solução de TBZ. Essa mistura foi deixada em

agitação por 3 horas à temperatura ambiente até a formação de um precursor gelatinoso que em seguida foi levado ao forno a 110 °C, durante 12 h, para evaporação dos solventes. O material sólido na forma de um pó branco e finamente dividido, teve uma parte separada para caracterização e o restante foi submetido a tratamento térmico a 500, 600, 800 e 1000 °C, por 5 horas.

A **Figura 4.1** mostra os espectros de absorção no infravermelho dos materiais de zircônia preparados com diferentes W e sem o tratamento térmico. É possível observar bandas largas em torno de 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H livre, provenientes de moléculas de água adsorvidas ou nos poros dos materiais. Além do mais, observa-se na região de 2900 cm^{-1} a presença de três bandas sobrepostas com a banda larga de OH atribuídas a estiramentos C-H (carbono sp^3), oriundas de moléculas de butanol utilizado na síntese, ainda adsorvido ou preso na rede do material. Ademais, é possível observar duas bandas em torno de 700 e 480 cm^{-1} referentes à vibração de grupos Zr-O. Como resultado, é possível observar que todos os materiais possuem perfis espectrais de absorção muito semelhantes, com diferenças nas intensidades das bandas em função da variação de W. Isso se deve ao fato de que a quantidade de água no processo sol-gel produz diferentes quantidades de subprodutos, que podem vir a influenciar no comportamento das propriedades luminescente dos materiais.

Figura 4.1. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais de ZrO_2 como preparados, obtidos com diferentes razões W.

A fim de estudar o comportamento térmico dos materiais de ZrO_2 , foram registradas curvas termogravimétricas dos materiais precursores e os resultados estão expressos na **Figura 4.2**. Todas as curvas TG apresentam perfis semelhantes com três eventos principais de perda de massa, nos diferentes intervalos 30-110, 110-265 e 265-480 °C. O primeiro evento (de 30 a 110 °C) está relacionado com perda de moléculas de água e solvente, adsorvidas na superfície ou presas nos poros do material. Este resultado corrobora com os dados de infravermelho. O segundo intervalo, de 110 a 265 °C, pode ser relacionado com perda oxidativa de resíduos orgânicos, enquanto que o terceiro intervalo, de 265 a 480 °C, é atribuído a perda

de água coordenada, na forma de Zr-OH [23,24]. Todos os materiais apresentaram estabilidade térmica por volta de 500 °C.

Figura 4.2. Curvas termogravimétricas dos géis de ZrO₂ preparados com diferentes taxas de hidrólise (W: [H₂O]/[TBZ]). A rampa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min e o fluxo de ar sintético 50 mL/min.

Com a finalidade de investigar os processos termodinâmicos que ocorrem durante a calcinação do precursor, o material foi analisado com a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) (**Figura 4.3**). É possível observar que o primeiro evento de perda de massa está associado a um evento endotérmico, coerente com a evaporação de moléculas de água e de solvente do material. Enquanto que o segundo evento de perda de massa está associado a um processo exotérmico, característico de perda oxidativa de resíduos orgânicos presentes nos poros do material, advindos de subprodutos da policondensação do processo sol-gel. Outros

dois eventos, que não estão relacionados a perda de massa, correspondem a processos exotérmicos referentes a cristalização do material em dois diferentes polimorfos.

Figura 4.3. Curvas de calorimetria diferencial de varredura (preto) e termogravimétrica (azul) do gel precursor de ZrO_2 , obtido pelo método sol-gel com taxa de hidrólise W: 3.

Vale ressaltar que na **Figura 4.3**, a fase termodinamicamente estável ($m\text{-ZrO}_2$) se cristaliza em temperaturas mais altas, enquanto que a fase tetragonal se cristaliza na forma metaestável ($t'\text{-ZrO}_2$) em temperaturas em torno de 420 °C. É importante observar que a cristalização da fase *tetragonal* apresenta evento exotérmico em uma faixa muito fina de temperaturas, talvez devido ao fato desta fase ser metaestável e atuar como um precursor da fase *monoclínica*. As fases cúbicas e tetragonais da zircônia apresentam o mesmo número de coordenação, porém a fase *tetragonal* apresenta uma elongação no sentido do eixo *c* de sua célula unitária cristalina. Entretanto, não há indícios de cristalização de uma fase cúbica metaestável.

Os materiais “como preparados” (géis precursores) se apresentam amorfos para todas as condições experimentais, como observado na **Figura 4.4**. As bandas largas apresentadas nos difratogramas de raios X indicam que os materiais, na forma de pó, obtido pelo método sol-gel não se cristalizam a temperatura ambiente (~ 298 K), como corroborado pelos dados de DSC ilustrado na **Figura 4.3**. Entretanto, as bandas largas e intensas localizadas em torno de 18° , evidenciam que os materiais como preparados possuem estrutura semelhantes da fase *monoclínica*. É observado que quanto maior a taxa de hidrólise (W: 3, 4, 5, 6, 8 e 10) utilizada no processo sol-gel, maior a intensidade da banda relativa a formação da zircônia na fase *monoclínica*. Portanto, esses resultados serão comparados com os dados de DRX dos materiais calcinados, considerando que diversos processos podem ocorrer durante a calcinação para cristalização de fases.

Figura 4.4. Difratogramas de raios X para os géis de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}]$).

Os materiais precursores foram posteriormente calcinados nas temperaturas de 500, 600, 800 e 1000 °C e suas estruturas cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X pelo método do pó. Os dados de DRX indicam que os picos em 2θ : 28,5 e 31,5 ° correspondem as reflexões (-111) e (111) da fase monoclinica (grupo espacial: $P2_1/c$), respectivamente (**Figura 4.5**). Além disso, o pico em 2θ : 30,2 ° corresponde a reflexão (101) da fase tetragonal (grupo espacial: $P4_2/nmc$). Como resultado, podemos ressaltar que o processo sol-gel gera diferentes misturas de fases cristalinas, após o tratamento térmico como corroborado pelos dados de DSC (**Figura 4.3**).

Os difratogramas de raios X referentes aos materiais calcinados a 600 °C indicam uma maior contribuição da fase tetragonal para o cristal (**Figura 4.5** - esquerda). Tendo em vista que a fase tetragonal não é termodinamicamente estável a temperatura ambiente, a presença dessa fase a 25 °C pode ser atribuída ao método de síntese em questão. De acordo com dados da literatura [12], a hidrólise controlada de um precursor alcóxido (TBZ) leva a formação de folhas ordenadas de $Zr(OH)_4(H_2O)_2$ que levam a fase tetragonal após tratamento térmico. Cálculos teóricos sobre esse comportamento foram feitos por Chen [25] e mostraram boa concordância com os dados experimentais. Por outro lado, para os materiais calcinados a 800 (**Figura 4.5** - centro) e 1000 °C (**Figura 4.5** - direita) a fase monoclinica é predominante, indicando por sua vez uma transição ($t \rightarrow m$) para a fase termodinamicamente estável.

Segundo Garvie, o estudo de transição e de obtenção de fases metaestáveis indicou que a forma t - ZrO_2 pode ser obtida a partir de precipitação de soluções aquosas alcalinas ou por calcinação de nitrato de zirconila [9]. A formação da fase tetragonal metaestável estaria relacionada com o excesso de energia superficial para os nanocristais e, portanto, a transição para a fase monoclinica ocorreria por volta de 600 °C. Estudos de difração de raios X mostraram que o íon zirconil em haletos de zirconila é composto por um tetrâmero $[Zr(OH)_2 \cdot 4 H_2O]$ e

Figura 4.5. Difractogramas de raios X para os materiais de ZrO_2 não dopados obtidos pelo método sol-gel obtidos com diferentes taxas de hidrólise (W) e calcinados a 600 (esquerda), 800 (centro) e 1000 °C (direita).

que essas espécies existem em solução aquosa [26]. Outros estudos das fases metaestáveis da zircônia indicaram a presença da fase cúbica em materiais obtidos por precipitação de solução aquosa alcalina e sua presença pode ser atribuída aos tetrâmeros que possuem estrutura muito semelhante a fase cúbica [27]. A partir dos difratogramas obtidos (**Figura 4.5**) é possível observar que a temperatura de calcinação possui papel determinante na formação das fases e os materiais obtidos pelo método sol-gel seguem a tendência de se cristalizarem na sequência $t \rightarrow m$.

A quantificação das fases t - e m -ZrO₂ foi determinada primeiramente com a utilização do método encontrado na literatura [28] e o resultado pode ser encontrado na **Tabela 4.1**. A predominância da fase tetragonal ocorre em temperaturas próximas de 600 °C, enquanto que a transição para a fase termodinamicamente estável m -ZrO₂ ocorre no intervalo de temperaturas entre 800 a 1000 °C.

O efeito de W na formação de fase não estabelece nenhuma relação linear, entretanto, pode-se observar a tendência que para menores valores de W (3 e 4) a fase monoclinica se cristaliza em maior proporção, enquanto que para valores intermediários de W (5 e 6) a fase tetragonal é dominante (**Tabela 4.1**). Este resultado se deve ao fato de que a fase tetragonal possui grande semelhança estrutural com o tetrâmero obtido na preparação dos materiais. Tais tetrâmeros ($[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{8+}$) possuem moléculas de água em sua estrutura e, conseqüentemente, teriam sua formação favorecida em maiores valores de W. Os tetrâmeros seriam os precursores das fases cúbica e tetragonal.

O efeito da temperatura na formação das fases da zircônia ainda pode ser discutido com relação ao tamanho médio de cristalito (**Tabela 4.1**). De acordo com as evidências reportadas na literatura [1] é possível atribuir a presença da fase *tetragonal* metaestável da zircônia por um efeito de tamanho médio de cristalito. Para tamanhos de cristalito menores que 30 nm o material possui energia superficial suficiente para estabilizar a fase *tetragonal* [9]. Para uma melhor

correlação, os dados tabelados estão apresentados na **Tabela 4.1**. Observa-se que a temperatura possui um fator determinante para o tamanho médio de cristalito, considerando que o aumento da temperatura de calcinação promove um aumento significativo do tamanho médio do cristalito. Essa tendência é reportada na literatura [9,23] e se deve ao fato da agregação de partículas em altas temperaturas devido a coalescência.

Tabela 4.1. Cálculo de porcentagem de fases e tamanho médio de cristalito para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes hidrólise (W) e calcinados a 600, 800 e 1000 °C.

Amostra-W	Temperatura (°C)	% fase <i>monoclínica</i>	% fase <i>tetragonal</i>	Tamanho médio de cristalito (nm)
Z600-3	600	32,9	67,1	13.16
Z600-4	600	11,5	88,5	16.73
Z600-5	600	24,8	75,2	15.19
Z600-6	600	25,4	74,6	15.31
Z600-8	600	28,9	71,1	13.78
Z600-10	600	31,6	68,4	14.28
Z800-3	800	90,2	9,8	18.91
Z800-4	800	79,0	21,0	19.62
Z800-5	800	58,2	41,8	19.43
Z800-6	800	67,5	32,5	22.05
Z800-8	800	52,1	47,9	22.35
Z800-10	800	55,9	44,1	21.77
Z1000-3	1000	99,7	0,3	29.75
Z1000-4	1000	98,2	1,8	32.34
Z1000-5	1000	95,3	4,7	33.34
Z1000-6	1000	94,7	5,3	37.92
Z1000-8	1000	98,0	2,0	36.98
Z1000-10	1000	98,1	1,9	40.12

Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados utilizando a fórmula de Scherrer (**Figura 4.6**) para os materiais obtidos com diferentes taxas de hidrólise (W : 3, 4, 5, 6, 8 e 10) e calcinados nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C. A **Figura 4.6** mostra que a contribuição da taxa W no tamanho médio de cristalito sofre uma influência moderada quando varia a temperatura de calcinação de 600 para 800 °C. Por outro lado, o parâmetro W é mais sensível a temperatura de calcinação de 1000 °C. Entretanto, estudos mais aprofundados serão necessários para se entender a contribuição de W para a formação das diferentes fases.

Figura 4.6. Tamanho médio de cristalitos calculados pela fórmula de Scherrer para os materiais obtidos com diferentes W e calcinados nas temperaturas de 600, 800 e 1000 °C.

A análise da morfologia dos materiais “como preparados” foi realizada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (**Figura 4.7**). Pode se observar que estes materiais apresentam alto grau de aglomeração de partículas de tamanho manométrico (~ 100 nm). Apesar do alto grau de aglomeração pode se afirmar que as partículas apresentam

formatos próximos de uma esfera, da mesma forma que alguns materiais obtidos pelo método sol-gel [22,23,29–31].

Vale ressaltar que a taxa W possui grande influência na morfologia final do material. Para $W = 3$ (**Figuras 4.7., a-b**) pode-se observar que o material apresenta-se aglomerado e com larga distribuição do tamanho de partícula. Enquanto que para o valor de $W = 6$ nota-se uma menor aglomeração e partículas com distribuição de tamanho mais estreita, com tamanho médio de $0,7\ \mu\text{m}$.

Figura 4.7. Micrografias do MEV para os materiais precursores ZrO₂ obtidos com $W = 3$ (a, b) e 6 (c, d) com diferentes magnificações.

4.2.2. Estudo estrutural dos materiais de ZrO_2 – Método de *Rietveld*

Para um melhor entendimento estrutural dos materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel os difratogramas de raios X foram estudados analiticamente utilizando o método de *Rietveld*. Este método realiza um ajuste do padrão de difração, refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo e comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica, *etc.*) e os relacionados com as características físicas da amostra analisada (tamanho de cristalito e microdeformação). O método de *Rietveld* permite refinar a estrutura cristalina, porém não resolve uma estrutura desconhecida. Dessa forma, é necessário ter um modelo estrutural (grupo espacial, cela unitária e posições atômicas) para o início do refinamento.

O princípio do método de *Rietveld* é utilizar o método dos mínimos quadrados para minimizar a função M que analisa a diferença entre o dado calculado (y^{calc}) e o dado observado (y^{obs}) no i -ésimo ponto do difratogramas. A **Equação 4.1** expressa a relação matemática do refinamento:

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{calc} \right\}^2 \quad (4.1)$$

onde o termo W_i é o peso estatístico e c é o fator de escala global.

Todas as informações estruturais sobre o material são obtidas através da expressão clássica para intensidade da difração (I_i), expressa pela **Equação 4.2**:

$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N \text{ fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N \text{ picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (4.2)$$

Na **Equação 4.2** estão inclusos os fatores de forma ($F_{k,j}$) e escala (S_j, S_F), polarização (L_k), fração de fases (f_j/V_j^2), absorção do raios X pela amostra (A_j), orientações preferenciais

$(P_{k,j})$, função de perfil do pico de difração $(S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}))$ e background (bkg_i) . O parâmetro $|F_{k,j}|^2$ é onde está inserido a simetria cristalina, através da **Equação 4.3**:

$$|F_{k,j}|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} (e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2 \quad (4.3)$$

É importante ressaltar que outros parâmetros como $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ também levam em conta a estrutura cristalina do material. As somatórias se dão em todas as fases presentes no refinamento e em todas reflexões que possuem um pico de difração (hkl) contribuindo para o i -ésimo ponto do difratograma.

Para a análise dos resultados obtidos com os refinamentos do método de *Rietveld*, além da observação gráfica, são também analisados os índices R_B e R_{wp} que descrevem a qualidade do refinamento, descritos a seguir:

$$R_B = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hc}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (4.4)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \quad (4.5)$$

onde I_h é a intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice $h = (hkl)$ ao final dos ciclos de refinamento. Os termos y_i se referem às intensidades dos pontos. Os índices o e c se referem às intensidades observadas e calculadas respectivamente. O peso w_i da **Equação 4.5** é dado pelo inverso da variância de cada respectiva observação $(1/y_i)$. O numerador na **Equação 4.5** é a função minimização M .

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{M}{(N-P)} \right] = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_o - y_c)^2}{M-P}} \quad (4.6)$$

Sendo,

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{i0})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados. χ^2 igual a 1,0 significa que o R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado (R_{exp}) para aqueles dados. A proporção em massa das fases cristalinas é determinada de acordo com a **Equação 4.8**:

$$W_p = \frac{S_p(MV)_p}{\sum_{i=1}^N (SMV)_i} \quad (4.8)$$

onde p se refere à fase cuja quantidade se está determinando, i se refere a cada uma das N fases presentes, e SMV é o produto do fator de escala S , pela massa M da cela unitária em unidade atômica de massa e pelo volume V da cela unitária da i -ésima fase.

As informações estruturais mais relevantes a esse trabalho que foram extraídas dos dados de difração foram os parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ), volume da célula unitária, porcentagem das fases (m -, t - e c -ZrO₂). Além disso, parâmetros de alargamento de picos (L_x) e fatores de Debye-Waller (U_{iso}) foram obtidos [32].

Os nanomateriais de ZrO₂ não dopados obtidos pelo método de sol-gel, calcinados a temperaturas de 500, 600, 800 e 1000 °C, foram estudados estruturalmente através do método de *Rietveld*, utilizando o programa GSAS [33]. Efetuou-se a identificação das fases dos diversos polimorfos da zircônia, bem como sua quantificação em cada um dos materiais. Ademais, foram obtidos os parâmetros de célula unitária para cada uma das fases de ZrO₂ estudada, utilizando parâmetros iniciais da literatura. O tamanho médio de cristalito para os diferentes materiais, nas diferentes fases presentes na zircônia, foi calculado utilizando parâmetros de alargamento Lorentziano isotrópico (L_x).

A **Tabela 4.2** mostra que os refinamentos para as amostras de zircônia não dopadas calcinadas a 500 °C, obtidas pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise (W)

apresentam boa correlação entre os dados experimentais e calculados, como mostrado pelo fator χ^2 que varia entre 2,4 e 2,9. Tendo em vista que a diferença entre o dado calculado e experimental é baixo, e o fator de R_{wp} variou entre 8 e 10%, pode-se dizer que a função foi minimizada.

Tabela 4.2. Dados cristalográficos e de porcentagem das fases *tetragonal* (*t*-) e *monoclínica* (*m*-) calculados pelo método de *Rietveld* para os materiais de ZrO_2 calcinados a 500 °C.

ZrO ₂ (método sol-gel) T = 500 °C								
Fases	% de fase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	Crist. (nm)	χ^2
W: 3								
<i>t</i> -	89,19	3,5906	<i>a</i> = <i>b</i>	5,1710	90	90	14,68	2,535
<i>m</i> -	10,78	5,1900	5,2601	5,3205	90	96,41	10,73	-
W:4								
<i>t</i> -	82,89	3,5920	-	5,1725	90	90	16,88	2,797
<i>m</i> -	17,08	5,1342	5,1836	5,3287	90	99,02	9,68	-
W:5								
<i>t</i> -	79,71	3,5932	-	5,1651	90	90	13,15	2,985
<i>m</i> -	20,29	5,1443	5,2065	5,2860	90	99,22	10,64	-
W:6								
<i>t</i> -	78,56	3,5933	-	5,1763	90	90	15,07	2,465
<i>m</i> -	21,34	5,1300	5,1927	5,3187	90	99,08	16,79	-
W:8								
<i>t</i> -	72,22	3,5904	-	5,1602	90	90	13,13	2,574
<i>m</i> -	21,28	5,1686	5,2699	5,3140	90	99,27	13,21	-
W:10								
<i>t</i> -	61,44	3,5921	-	5,1617	90	90	14,16	2,915
<i>m</i> -	38,56	5,1420	5,1848	5,3201	90	98,94	11,88	-

Nos materiais de ZrO_2 calcinados a 500 °C foram indexadas a fase *tetragonal* (Grupo espacial: $P4_2/nmc$, Z: 2, PDF #54-1089) e a fase *monoclínica* ($P2_1/c$, Z: 4, PDF #37-1484), com a fase tetragonal possuindo contribuição majoritária. Todos os difratogramas de raios X (**Figura 4.8**) dos materiais calcinados a 500 °C foram refinados utilizando-se também o modelo de fase cúbica da zircônia ($Fm\bar{3}m$, Z: 4, PDF #27-977). Entretanto, pouca correlação entre os dados experimentais e teóricos foram observados para a fase cúbica, evidenciando uma contribuição próxima de 0,01% (*m/m*), que é próximo do erro gerado pelo cálculo do programa.

Dessa forma, é possível desconsiderar a formação de fase *cúbica* para essa temperatura de calcinação para qualquer taxa de hidrólise. Este comportamento é esperado, pois existem poucos relatos na literatura que forneçam suporte para a cristalização da fase *cúbica* metaestável da zircônia [27]. Além disso, a formação da fase *cúbica* metaestável da zircônia foi contestada por Garvie [9], dizendo que a fase metaestável obtida é a *tetragonal* nanocristalina, que apresenta picos muito alargados e pode ser erroneamente indexada como *cúbica*. Vale ressaltar que não existem padrões no banco de dados do ICSD relativos ao polimorfo metaestável da fase *cúbica* da zircônia.

Figura 4.8. Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 500 °C.

A fase *cúbica* é a mais instável de todos os polimorfos a temperatura e pressão ambientes, o que torna difícil sua obtenção e caracterização na fase metaestável. Outra dificuldade a ser considerada diz respeito a grande sobreposição entre as reflexões da fase *cúbica* e *tetragonal* em basicamente todo o intervalo entre 5 e 80° (2 θ). A difração de raios X de radiação Síncrotron é eficiente para a resolução entre estes dois polimorfos, entretanto, os dados mostram que a fase *cúbica* da zircônia não se cristaliza na forma metaestável para materiais obtidos por precipitação de coloides [34].

Nos materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel (500 °C), todos os picos do difratograma se apresentam bem alargados, devido ao tamanho nanométrico das partículas, que causa alargamento inversamente proporcional ao seu tamanho (**Figura 4.8**). O alargamento dos picos aumenta a sobreposição entre as reflexões das fases *cúbica* e *tetragonal*, tornando a resolução entre estes polimorfos ainda mais difícil. Dessa forma, é possível inferir que a fase *cúbica* da zircônia pode ser obtida na maioria dos casos apenas com estabilização por concentrações maiores de 10 % de dopantes trivalentes, principalmente os íons terras raras (TR³⁺).

O cálculo de porcentagem de fases para todos os materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel foi realizado pelo programa GSAS [33] e se baseia na **Equação 4.8**. O cálculo de proporção entre as fases *tetragonal* e *monoclínica* de ZrO₂, para a temperatura de calcinação de 500 °C, demonstrou um aumento na porcentagem da fase *m*-ZrO₂ com o aumento da taxa $W = [H_2O]/[TBZ]$ (**Tabela 4.2**). Neste caso, a fase tetragonal apresenta-se majoritariamente para todos os valores de W, quantificada entre 60 e 90% (m/m). De acordo com Garvie [9], a zircônia na fase *tetragonal* ocorre na forma metaestável devido a um efeito de tamanho médio de cristalito. Para nanocristais de ZrO₂ com tamanhos abaixo de 30 nm, o excesso de energia livre superficial compensa a energia necessária para a transição de fase $t \rightarrow m$, na temperatura ambiente.

Entretanto, a fase *m*-ZrO₂ também é formada como nanocristais (< 30 nm) inicialmente, evidenciando que o processo sol-gel produz cristais nas fases *tetragonal* e *monoclínica*, a baixas temperaturas de calcinação. O aumento da temperatura promove a conversão *t* → *m*, como esperado [9,12]. O fato da fase *tetragonal* ser mais abundante para calcinações a 500 °C provavelmente se deve ao precursor possuir estrutura semelhante a fase *t*-ZrO₂, atuando como semente da cristalização, de acordo com a regra de Stranski [35]. A presença de nanocristais de tamanhos menores que 30 nm de ZrO₂ na fase *monoclínica* é importante para se analisar uma rota sintética que forneça nanocristais luminescentes a base de *m*-ZrO₂, ainda não relatados na literatura.

Os refinamentos para as amostras de ZrO₂ calcinadas a 600 °C, obtidas pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise (W) apresentam boa correlação do dado experimental com o calculado, como mostrado pelo fator χ^2 (Tabela 4.3) que apresentam valores entre 2,2 e 3,1.

Tabela 4.3. Dados cristalográficos e de porcentagem das fases *tetragonal* (*t*-) e *monoclínica* (*m*-) calculados pelo método de *Rietveld* para os materiais de ZrO₂ calcinados a 600 °C.

ZrO ₂ (método sol-gel) T = 600 °C								
Fases	% de fase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	Crist. (nm)	χ^2
W: 3								
<i>t</i> -	63,15	3,5955	<i>a=b</i>	5,1674	90	90	14,46	3,100
<i>m</i> -	36,85	5,1504	5,1967	5,3321	90	99,13	13,03	-
W:4								
<i>t</i> -	85,62	3,5906	-	5,1750	90	90	18,17	2,836
<i>m</i> -	14,38	5,1260	5,1978	5,2873	90	99,07	18,14	-
W:5								
<i>t</i> -	76,46	3,5988	-	5,1837	90	90	18,54	3,500
<i>m</i> -	23,54	5,1427	5,2075	5,3213	90	99,13	17,52	-
W:6								
<i>t</i> -	67,95	3,5930	-	5,1792	90	90	17,67	2,200
<i>m</i> -	32,05	5,1413	5,2084	5,3153	90	99,10	16,70	-
W:8								
<i>t</i> -	71,50	3,5927	-	5,1701	90	90	15,79	2,780
<i>m</i> -	28,50	5,1445	5,1924	5,3228	90	99,12	15,17	-
W:10								
<i>t</i> -	69,85	3,5921	-	5,1617	90	90	16,70	2,826
<i>m</i> -	30,15	5,1420	5,1848	5,3201	90	98,94	14,56	-

É possível observar que o refinamento convergiu satisfatoriamente para todos os valores de W (**Figura 4.9**). As fases *tetragonal* ($P4_2/nmc$) e *monoclínica* ($P2_1/c$) da zircônia foram indexadas para todos os materiais calcinados a 600 °C, com a fase *tetragonal* sendo majoritária para todos os valores de W. Os difratogramas dos materiais de ZrO_2 calcinados a 600 °C foram refinados para o modelo da fase cúbica da zircônia e apresentaram resultados semelhantes as amostras calcinadas a 500 °C.

Figura 4.9. Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 600 °C.

Dessa forma é possível descartar a contribuição da fase *cúbica*. A proporção entre os polimorfos de ZrO_2 , para calcinação a 600 °C, não segue uma tendência linear entre os valores de W (**Tabela 4.2**). A proporção de fase *tetragonal* obtida em calcinações de 600 °C é por volta de 60-70 %, um pouco abaixo da proporção para calcinação a 500 °C.

Também, os refinamentos para as amostras calcinadas a 800 °C, obtidas pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise (W) apresentam boa correlação do dado experimental com o calculado, como mostrado pelo fator χ^2 (**Tabela 4.4**), apresentando valores entre 2,4 e 3,1. As fases tetragonal e monoclinica foram indexadas para todos os materiais. Vale destacar que nestas condições a fase monoclinica é majoritária (**Figura 4.10**). Como observado pela curva DSC (**Figura 4.3**), nas temperaturas acima de 600 °C, o evento exotérmico não relacionado a

Tabela 4.4. Dados cristalográficos e de porcentagem das fases *tetragonal* (*t*-) e *monoclinica* (*m*-) calculados pelo método de *Rietveld* para os materiais de ZrO_2 calcinados a 800 °C.

ZrO ₂ (método sol-gel) T = 800 °C								
Fases	% de fase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	Crist. (nm)	χ^2
W: 3								
<i>t</i> -	14,57	3,6123	<i>a=b</i>	5,1894	90	90	16,25	3,100
<i>m</i> -	85,43	5,1525	5,2076	5,3225	90	99,01	19,31	-
W:4								
<i>t</i> -	22,36	3,5850	-	5,1635	90	90	21,55	2,403
<i>m</i> -	77,63	5,1236	5,1770	5,2914	90	99,00	19,29	-
W:5								
<i>t</i> -	38,35	3,5915	-	5,1780	90	90	26,54	3,115
<i>m</i> -	61,65	5,1385	5,1963	5,3086	90	99,06	21,82	-
W:6								
<i>t</i> -	32,12	3,5950	-	5,1857	90	90	24,22	2,448
<i>m</i> -	67,88	5,1387	5,1930	5,3097	90	99,07	22,59	-
W:8								
<i>t</i> -	42,55	3,5923	-	5,1804	90	90	25,60	2,846
<i>m</i> -	57,45	5,1427	5,1995	5,3124	90	99,10	22,84	-
W:10								
<i>t</i> -	39,56	3,5941	-	5,1770	90	90	24,57	2,737
<i>m</i> -	60,44	5,1381	5,1960	5,3101	90	99,10	23,38	-

perda de massa, é atribuído a cristalização decorrente da transição de fase ($t \rightarrow m$). Dessa forma, para as amostras calcinadas a 800 e 1000 °C, espera-se uma maior contribuição de fase *monoclínica*, devida a transição de fase. Porém, ainda é possível se obter porcentagens tão altas quanto 40% para a fase tetragonal (W: 8). Nota-se uma tendência da proporção de fases em relação a razão W na obtenção dos materiais. Pelos dados de quantificação de fases para os materiais calcinados a 800 °C valores de W menores geram maiores proporções de *m-ZrO₂*.

Figura 4.10. Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 800 °C.

Os refinamentos para as amostras calcinadas a 1000 °C, obtidas pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise (W), apresentam boa correlação do dado experimental com o calculado, apresentando valores de χ^2 entre 1,7 e 3,6 (**Tabela 4.4**). As fases *tetragonal* e *monoclínica* foram indexadas para todos os materiais, sendo a fase monoclínica majoritária com proporção maior que 90% para os valores de W (**Figura 4.11**). Os materiais de ZrO₂ se apresentam na fase *monoclínica* em altas temperaturas como esperado devido a:

- I) Transição de fase $t \rightarrow m$ é assistida por temperatura, vencendo a barreira potencial do excesso de energia superficial.
- II) O aumento da temperatura causa agregação das partículas causando um aumento no tamanho de cristalito, que permite a transição de fase pelo efeito de tamanho de cristal.

Tabela 4.5. Dados cristalográficos e de porcentagem das fases *tetragonal* (*t*-) e *monoclínica* (*m*-) calculados pelo método de *Rietveld* para os materiais de ZrO₂ calcinados a 1000 °C.

ZrO ₂ (método sol-gel) T = 1000 °C								
Fases	% de fase	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha=\gamma$ (°)	β (°)	Crist. (nm)	χ^2
W: 3								
<i>t</i> -	5,13	3,5630	<i>a=b</i>	5,2834	90	90	8,06	2,637
<i>m</i> -	94,87	5,1442	5,1951	5,3117	90	99,16	31,61	-
W:4								
<i>t</i> -	4,50	3,5863	-	5,1962	90	90	12,84	2,234
<i>m</i> -	95,50	5,1392	5,1950	5,3086	90	99,14	33,96	-
W:5								
<i>t</i> -	6,00	3,6020	-	5,1797	90	90	30,15	2,204
<i>m</i> -	94,00	5,1462	5,2038	5,3168	90	99,17	39,05	-
W:6								
<i>t</i> -	6,98	3,5930	-	5,1566	90	90	32,73	2,603
<i>m</i> -	93,02	5,1396	5,1980	5,3090	90	99,16	40,51	-
W:8								
<i>t</i> -	4,22	3,6380	-	5,0572	90	90	16,58	1,773
<i>m</i> -	95,78	5,1400	5,1972	5,3076	90	99,16	36,63	-
W:10								
<i>t</i> -	4,26	3,6091	-	5,1192	90	90	19,62	3,639
<i>m</i> -	95,74	5,1397	5,2002	5,3082	90	99,18	38,81	-

As distribuições de fases (**Figura 4.12**) nos materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel, com diferentes taxas de hidrólise (W), mostra que a proporção entre as fases t - e m - ZrO_2 podem ser obtidas variando apenas dois parâmetros (Temperatura de calcinação e W). A temperatura de calcinação promove a transição de fase $t \rightarrow m$, obtendo-se materiais quase totalmente na fase monoclínica.

Figura 4.11. Gráficos de Rietveld para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes W e calcinados a 1000 °C.

Variando o parâmetro W não se observa uma tendência linear entre a quantidade de água na síntese e a cristalização preferencial de fases. Porém, pode se observar que valores de W para os materiais calcinados a 1000 °C são praticamente constantes. Por outro lado, quando se utiliza baixas temperaturas de calcinação (500 e 600 °C) observa-se uma tendência crescente da fase monoclínica. Os valores de porcentagem da fase monoclínica para os materiais calcinados a 800 °C apresentam uma tendência contrária aqueles obtido a temperaturas de 500 e 600 °C. Pelo fato do processo de preparação sol-gel possuir alta complexidade, a obtenção das fases cristalinas para diferentes taxas de hidrólise não é simples. Entretanto, pode-se sugerir que o intermediário formado na hidrólise do TBZ possui estrutura próxima da estrutura tetragonal de ZrO_2 e que a água de hidrólise auxilia a formação de intermediários até determinado valor de W .

Figura 4.12. Proporção de fase monoclínica de ZrO_2 não dopada obtido pelo método sol-gel em diferentes taxas de hidrólise (W) e temperaturas de calcinação.

Os tamanhos médios de cristalito para cada uma das fases presentes foram calculados a partir da **Equação 4.9** baseado nos dados de Rietveld:

$$d \text{ (nm)} = \frac{18000 \cdot K \cdot \lambda \text{ (nm)}}{\pi \cdot L_x} \quad (4.9)$$

Sendo K o fator de forma (~ 1), λ o comprimento de onda do raio X ($\text{CuK}\alpha$: 1,5406 Å), e L_x o fator de alargamento isotrópico Lorentziano dos picos referentes as reflexões de todas as fases presentes no difratograma de raios X. O fator L_x foi obtido através dos refinamentos dos materiais utilizando-se o programa GSAS [33].

O tamanho médio de cristalito foi calculado para ambos polimorfos, nas diferentes temperaturas de calcinação e diferentes taxas de hidrólise. Para os materiais de zircônia calcinados a até 800 °C o tamanho médio de cristalito varia entre 10 e 25 nm. O seu tamanho varia em função de W , porém de maneira não-linear. Entretanto, é possível observar que para valores menores de W (3 e 4) o tamanho médio de cristalito é menor, para todas as temperaturas de calcinação, em ambas as fases (**Figura 4.13**).

Nota-se que o tamanho médio de cristalito dos materiais aumentou com a temperatura de calcinação como esperado (**Figura 4.13**). Isso se dá pelo fato da temperatura agregar as partículas e promover o crescimento por coalescência, onde partículas próximas se estruturam a partir dos contornos de grão do material. O tamanho médio de cristalito para a fase tetragonal para todos os nanomateriais apresentaram valores menores que 35 nm, indicando que a fase tetragonal metaestável sofre influência do excesso de energia superficial de nanocristal, descrito por Garvie [1,9]. Até para materiais calcinados em altas temperaturas (1000 °C) a fase tetragonal ainda apresenta tamanho médio de cristalito por volta de 30 nm (W : 6).

Na **Figura 4.13** é observado claramente que para o valor de W :3 a zircônia apresenta o menor tamanho médio do cristalito para a fase tetragonal. Os tamanhos médios de cristalito da fase monoclinica possuem valores abaixo de 25 nm para calcinações de 500, 600 e 800 °C. Também em temperaturas altas de calcinação (1000 °C) os valores de tamanho médio de

crystalito ficam abaixo de 45 nm. Este resultado indica que ambas as fases são formadas inicialmente, independentemente do efeito de energia superficial, com maior predominância da fase tetragonal. A medida que a temperatura de calcinação aumenta de 500 a 1000 °C, a transição da fase tetragonal (metaestável) para monoclinica da zircônia, termodinamicamente estável, se torna mais operante. A partir dos dados de tamanho médio de cristalito juntamente com as proporções de fases calculadas (**Figura 4.12**), pode-se inferir que a transição de fase ocorre sem correlação com o tamanho médio de cristalito; partículas abaixo do tamanho

Figura 4.13. Tamanho médio de cristalito obtido pelo método de Rietveld para as diferentes fases refinadas, para os materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise e calcinados nas temperaturas de 500, 600, 800 e 1000 °C.

crítico descrito por Garvie sofrem transição de fase ($t \rightarrow m$). Isso pode ser observado para as amostras calcinadas a 800 °C que apresenta tamanhos médios de cristalito abaixo de 25 nm, porém com maior contribuição de fase monoclinica nanométrica. Tal efeito pode estar associado ao método de síntese (sol-gel) que difere ligeiramente do método utilizado por Garvie (precipitação) [9].

Entretanto, sondar a evolução das reações sol-gel é um processo trabalhoso, devido os numerosos processos envolvidos na formação do gel. A partir da análise quantitativa das proporções de fase e tamanho médio de cristalito, conclui-se que é possível se obter nanocristais de ZrO_2 com diferentes proporções de fase, alterando o valor de W e de temperatura de calcinação. A análise detalhada dos parâmetros de rede (a) dos materiais de ZrO_2 mostra que para todas os valores de W , em diferentes temperaturas de calcinação, os parâmetros de rede estão abaixo do valor encontrado para o ZrO_2 *bulk* (**Figura 4.14**). Isso se deve provavelmente

Figura 4.14. Parâmetros de rede (a) calculados para os materiais ZrO_2 calcinados a 500 (acima, esquerda), 600 (acima, direita), 800 (abaixo, esquerda) e 1000 °C (abaixo, direita). O cálculo dos parâmetros de rede foi efetuado para as fases tetragonal e monoclinica e comparado com o parâmetro de rede do material *bulk* (linha vermelha).

a um efeito de nanocristais que são formados através de uma semente de cristalização em solução. Este efeito já foi relatado na literatura para nanopartículas de ouro [36] e óxido de titânio (TiO₂) [37].

A **Figura 4.15** esquematiza o processo sol-gel para obtenção da zircônia não dopada e, também, para o sistema dopado, em cada um de seus polimorfos, a partir de seu precursor gel. Os dados extraídos da difração de raios X e DSC permitem montar o digrama fornecendo as faixas de temperatura de transição. É importante ressaltar que a zircônia tetragonal metaestável tem um papel crucial na obtenção de todos os polimorfos presentes no trabalho. Após serem obtidos os polimorfos estáveis a temperatura e pressão ambiente, as transições de fase reversíveis, assistidas por temperatura, ocorrem de maneira convencional seguindo a sequência: $m \leftrightarrow t \leftrightarrow c$.

Os parâmetros obtidos na caracterização estrutural dos materiais de ZrO₂ (não dopados) serão utilizados para a preparação dos materiais da zircônia dopada com íons Ti e terras raras (W:3, com calcinação em 1000 °C, por 5 horas). Tais parâmetros foram escolhidos para garantir materiais livres de fase tetragonal metaestável, que poderia interferir nos estudos espectroscópicos.

Figura 4.15. Diagrama esquemático de transformação de fases da zircônia pelo método sol-gel. Todos os polimorfos representados se encontram em temperatura e pressão ambientes

4.3. Materiais de ZrO_2 dopados com íons Ti e terras raras

Os materiais de ZrO_2 foram subsequentemente preparados pelo método sol-gel adicionando dopantes de acordo com a propriedade desejada. Primeiramente, os materiais ZrO_2 foram preparados dopados com íon Ti e Lu^{3+} para se averiguar a influência destes íons na propriedade fotoluminescente.

A função da dopagem com íons Lu^{3+} foi para geração de defeitos por compensação de carga, uma vez que o dopante será inserido no sítio catiônico de Zr^{IV} e dessa forma um defeito de vacância de óxido é formado para garantir a eletroneutralidade. Tais defeitos por vezes atuam como centro luminescentes, e dessa forma possibilitara o estudo dos mesmos na matriz de zircônia. O íon Lu^{3+} foi escolhido em detrimento de outros íons trivalentes pois, por se tratar de um elemento de camada fechada ($4f^{14}$), não possui transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f na região do UV-VIS e dessa forma não irá interferir no estudo espectroscópico dos materiais. Outra vantagem seria a baixa diferença de raios iônicos entre o Zr^{IV} (0,84 Å, NC: 8) e o Lu^{3+} (0,97 Å, NC: 8) facilitando a formação de solução sólida de acordo com a lei de Vegard [38].

Por outro lado, os íons Ti foram dopados na matriz de ZrO_2 para checar a sua influência nas propriedades espectroscópicas dos materiais, pois este elemento é um contaminante comum na zircônia devido à dificuldade de separação. O íon Ti^{IV} ($3d^0$) não possui transições $d-d$, mas apresenta luminescência atribuída a banda de transferência de carga (LMCT) como relatado na literatura [17,39–42]. Por outro lado, os efeitos do íon Ti^{3+} nas propriedades espectroscópicas da matriz de zircônia ainda são pouco compreendidos. O íon Ti^{3+} possui luminescência bem conhecida em diferentes matrizes, com destaque para o laser sintonizável titânio-safira [43,44] que é constituído de um cristal de Al_2O_3 dopado com íons Ti^{3+} . A inclusão de íons Ti^{3+} no cristal de ZrO_2 formaria defeitos na sua estrutura devido a compensação de carga, formando vacâncias

de óxido, como no caso da dopagem com íons Lu^{3+} . A valência dos íons Ti na matriz de zircônia foi estudada por diferentes técnicas para diferenciar as propriedades dos diferentes íons.

No caso dos materiais de ZrO_2 dopados com íons terras raras, três objetivos foram considerados:

- i) Estudar a valência de íons terras raras Pr e Tb na matriz de ZrO_2 , pois estes íons possuem linhas de absorção de raios X bem definidas. Tal estudo servira de base para sondar a valência dos íons Ti dopados na matriz de ZrO_2 , pois o Ti possui complicada estrutura de banda na absorção de raios X.
- ii) Desenvolver mecanismo que permite controlar a valência dos íons Pr e Tb na matriz de ZrO_2 através de métodos sintéticos simples e sem a utilização de atmosfera redutora/oxidante.
- iii) Estudar a luminescência dos íons Pr e Tb, bem como a transferência de energia entre dois íons terras raras na matriz de zircônia, abrindo a possibilidade de utilizar tais íons como sensibilizadores e/ou ativadores na matriz de ZrO_2 .

4.3.1. Materiais de ZrO_2 dopado com íons Ti e Lu

Como discutido anteriormente, a luminescência intrínseca da zircônia possui diversas interpretações na literatura, entre as mais citadas seria a luminescência advinda de vacâncias de oxigênio na matriz [11,45]. Zircônia é conhecida por ser um material deficiente em oxigênio e possuir vacâncias e isso confere diversas propriedades ao material, como condutividade iônica *etc.* Essas vacâncias gerariam estados metaestáveis dentro do *bandgap* que absorveriam radiação e em seguida relaxariam para o estado fundamental emitindo luz. Outra explicação foi dada por Sarver [20] dizendo que a zircônia era ativada por íons Ti^{IV} e que a sua luminescência poderia ser oriunda de impurezas de titânio, uma vez que todo ZrO_2 contém Ti no nível de traços (ppm).

Com a finalidade de se investigar as propriedades fotoluminescentes da zircônia foram sintetizados materiais de ZrO_2 dopados com Lu e Ti pelo método sol-gel descrito acima. Os materiais dopados com íons Ti e Lu foram preparados utilizando-se taxa de hidrólise $W = 3$ e calcinados a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, pois essa condição experimental gera materiais sem a presença da fase tetragonal metaestável, facilitando a interpretação dos dados espectroscópicos.

Os materiais de zircônia foram submetidos a análise elementar utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), e os resultados indicaram a presença de Ti em todas as amostras. Para as amostras não dopadas com Ti foram encontrados os valores de 335 ppm (ZrO_2 não dopada) e 340 ppm ($\text{ZrO}_2\text{:Lu}^{3+}$). Para a amostra dopada com íons Ti foi obtido o valor de 570 ppm.

A **Figura 4.16** mostra os difratogramas de raios-X dos materiais de ZrO_2 não dopado e dopado com Ti e Lu. O método sol-gel utilizado na obtenção da zircônia poderia levar a diferentes produtos, com diferentes proporções de fases tetragonal e monoclinica, como observado na seção anterior, devido à complexidade do processo. Entretanto, os materiais de zircônia monoclinica são prontamente formados quando o gel triturado é calcinado em temperaturas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. As mesmas condições experimentais foram aplicadas para a preparação dos materiais não dopados e dopados com Ti e Lu, e os difratogramas de raios-X mostram grande similaridade para todos os materiais (**Figura 4.16**).

A fase monoclinica da zircônia é majoritária em todos os materiais, como indicado pelas difrações em $28,2$ e $31,5\text{ }^\circ$, relacionados as reflexões (-111) e (111) , respectivamente (**Figura 4.16**). Os difratogramas do material não dopado e dopado com íons Ti corresponde exclusivamente a fase monoclinica (grupo espacial: $P2_1/c$; Z: 4), enquanto que o material dopado com Lu^{3+} apresenta um pico, em $30,2\text{ }^\circ$, atribuído a reflexão (101) da fase tetragonal da zircônia (grupo espacial: $P4_2/nmc$; Z: 2). A presença da fase tetragonal é atribuída a

estabilização por dopagem com certa quantidade de íons trivalentes (Lu^{3+}). Esse tipo de estabilização foi discutido na seção 4.2.2.

Figura 4.16. Difratomogramas de raios-X para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com Ti e Lu, obtidos pelo método sol-gel com taxa de hidrólise W:3 e calcinados a 1000 °C. As barras verticais indicam os padrões PDF para as fases monoclinica e tetragonal.

A respeito da formação de defeitos pela inserção de metais trivalentes (M^{3+}) na rede cristalina da zircônia, o íon M^{3+} substitui o Zr^{IV} e uma vacância de oxigênio (Notação de Kröger-Vink [46]: $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) é formada como resultado da compensação de carga no sistema. Estes defeitos do tipo vacância de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), possuem duas cargas relativas positivas, pois surgiram a partir da liberação de um íon O^{2-} da matriz. Tais defeitos com cargas parciais positivas são ótimos aceptores de partículas de carga negativa e dessa forma funcionam como armadilhas de elétrons

na matriz. O armadilhamento de elétrons da matriz em defeitos desse tipo possui papel fundamental no processo fotoluminescente, trazendo a tona fenômenos como a luminescência persistente [21,31,47–49].

O estado de oxidação dos íons dopantes foi investigado utilizando a espectroscopia de absorção raios X (XANES) por radiação Síncrotron (**Figura 4.17**). A técnica de XANES é muito útil na determinação dos estados de valência de íons terras raras por apresentarem borda de absorção bem definida e com energias equivalentes a seus estados de valência [49–52]. Quanto maior a energia da borda de absorção maior é o estado de valência do íon em questão. Tal conclusão pode ser aplicado para as terras raras e os diferentes estados de valência dos íons *e.g.* Tb e Pr podem ser resolvidos qualitativamente [53]. Por outro lado, no caso do íon Ti os espectros possuem estrutura de borda muito complexa devido a interação dos orbitais *d* com os ligantes que promovem diferentes transições dificultando a sua atribuição.

Na **Figura 4.17** é possível observar que o espectro XANES do Ti_2O_3 possui borda de absorção em 4978 eV, enquanto que o TiO_2 apresenta borda de absorção em 4981 eV. Estes dados espectroscópicos estão consistentes com as valências do titânio nos diferentes óxidos (Ti^{3+} em Ti_2O_3 e Ti^{IV} em TiO_2). Entretanto, quando o íon titânio é inserido no ambiente químico da matriz de ZrO_2 o espectro XANES apresenta outro perfil que se assemelha mais ao espectro de absorção de raios X apresentado para o Ti_2O_3 . Contudo, a borda de absorção de raios X do Ti dopado na matriz de ZrO_2 está centrada em 4983 eV, sugerindo que a valência dos íons Ti na zircônia estariam em um estado de valência superior a +4, o que não seria provável quimicamente. Portanto, os dados de absorção de raios X para os íons titânio na matriz de zircônia não possibilitam inferir a valência em que o elemento se encontra, apesar do perfil espectral ser semelhante aquele do Ti_2O_3 .

Fig. 4.17. Espectro XANES por radiação sincrotron para os óxidos Ti_2O_3 , TiO_2 e ZrO_2 dopado com íons Ti (0,5 mol-%) e calcinados a 1000 °C por 5h.

4.3.1.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) dos materiais de ZrO_2 dopado com íons Ti e Lu

Com o intuito de sondar a valência dos íons Ti dopados na matriz de ZrO_2 foi utilizada a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). A análise de EPR permite detectar espécies contendo elétrons desemparelhados, em radicais livres, defeitos estruturais em materiais inorgânicos e em metais de transição. A técnica de EPR funciona de maneira análoga à ressonância magnética nuclear, porém a variação do spin do elétron desemparelhado é medida ao invés do spin nuclear. A equação fundamental que descreve o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica é descrita pela expressão:

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (4.10)$$

Onde g_e é a razão magnetogírica do elétron que é definida como a razão entre o seu momento magnético dipolar e o seu momento magnético angular. O termo μ_B é momento magnético de Bohr e B_0 é campo magnético aplicado. Para promover o elétron do nível fundamental de energia para o mais excitado deve absorver radiação eletromagnética de energia ΔE .

Um elétron livre, ou seja, teoricamente não influenciado por qualquer fator externo, tem um valor g_e igual a 2,002319. Isto significa que, ao usar uma radiação de frequência 9,5 GHz (a frequência normalmente usada na chamada banda X de EPR e a qual foi utilizada neste trabalho), ocorre ressonância em torno de 3400 G (0,34 tesla). A partir do fator g , é possível obter informação acerca da estrutura eletrônica do centro paramagnético. Um elétron desemparelhado sofre não apenas a ação do campo magnético aplicado, B_0 , mas também o efeito de campos magnéticos locais, como o de átomos com spin nuclear. Assim, o campo efetivo sofrido pelo elétron (B_{eff}) é dado por:

$$B_{eff} = B_0 (1 - \sigma) \quad (4.11)$$

Onde σ é o termo relacionado ao efeito de campos magnéticos locais (valores positivo ou negativo). A condição de ressonância vem dada por:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_{eff} = g_e \mu_B B_0 (1 - \sigma) \quad (4.12)$$

Onde a quantidade $g_e(1 - \sigma)$ é denominada fator g , logo

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B_0 \quad (4.13)$$

Com base na **Equação 4.13** obtém-se o valor g a partir dos dados de EPR medindo-se o campo B_0 ao qual ocorre ressonância. De maneira geral, g difere de g_e (2,002319), implicando que a razão entre momento magnético e momento angular difere da do elétron livre. Como o

momento magnético do elétron é constante (magnéton de Bohr), então o elétron teve de ganhar ou perder momento angular. Isto acontece devido ao acoplamento spin-órbita (fenômeno bem compreendido) a diferença medida é usada para dar informação acerca da natureza do orbital atômico em que o elétron desemparelhado se encontra.

O principal objetivo do estudo de EPR para os materiais de ZrO_2 é detectar a valência do Ti contido em pequenas quantidades na rede cristalina. Uma das vantagens é que o íon Ti^{3+} ($3d^1$) é paramagnético ao passo que o íon Ti^{IV} ($3d^0$) não possui elétrons desemparelhados e não gera sinal de EPR.

O espectro de EPR para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopado com íons Ti e Lu^{3+} estão apresentados na **Figura 4.18**. Nota-se que todos os espectros apresentam perfil semelhante, com um sinal alargado por volta de 3250 G, e outro sinal fino em 3440 G. Os fatores g calculados de cada um dos sinais para todos os espectros (na mesma região) mostram grande semelhança e pode se dizer que apresentam mesmo valor, dentro do erro esperado do equipamento.

O fator g calculado para o sinal alargado na região de 3250 gauss possui valor de aproximadamente 2,08 e está de acordo com valores de g para elétrons desemparelhados em defeitos estruturais observado em diferentes materiais [54]. Os valores g calculados para o sinal fino na região de 3440 gauss possui valor $g = 1,97$, menor que o valor observado para o elétron livre, é consistente para os íons de metais d de configuração eletrônica menores que as semipreenchidas [54]. Dessa forma, é possível inferir a partir dos espectros de EPR que todos os materiais de zircônia apresentam a forma trivalente do Ti (Ti^{3+}). Deve-se lembrar que a razão entre Ti^{3+} e Ti^{IV} não pode ser inferida utilizando a técnica de EPR.

Os espectros de EPR mostram que com a adição de íons Ti no material ocorre um aumento na intensidade no sinal em relação ao material não dopado, como esperado (**Figura 4.18**). Além do mais, quando a matriz de zircônia é dopada com íons Lu^{3+} existe um aumento na intensidade

do sinal de EPR, indicando que o íon Lu^{3+} atua como um redutor de Ti na matriz ($\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) pela geração de vacâncias de oxigênio [53]. O mecanismo de redução de íons por geração de defeitos será discutido em detalhes na **seção 4.3.2**.

Fig. 4.18. Espectros EPR para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopado com íons Ti e Lu^{3+} (0,5 mol-%), obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 1000 °C por 5h.

4.3.2. ZrO_2 dopado com íons TR^{3+} (Pr, Gd e Tb)

Com o intuito de investigar as propriedades dos íons Pr e Tb na matriz de ZrO_2 , nanocristais dopados e co-dopados foram preparados pelo método sol-gel. Primeiramente, materiais de fórmula geral $\text{Zr}_{0,99-x}\text{Gd}_x\text{TR}_{0,01}\text{O}_2$ (TR: Pr e Tb; x: 0,00, 0,01, 0,05 e 0,10 mol-%) foram preparados e estruturalmente caracterizados por meio de difração de raios X (método do pó). Os difratogramas de raios X, bem como os refinamentos de *Rietveld*, para os materiais dopados com Pr e Gd estão apresentados na **Figura 4.19**. Para o material com x_{Gd} : 0.01, a

estrutura dominante é a fase monoclinica (PDF # 36-0460) com cerca de 16% de contribuição de fase tetragonal estabilizada por dopagem com íons terras raras (Gd^{3+}) [55–57]. Entretanto,

Figura 4.19. Difratomogramas de raios X, incluindo refinamentos de *Rietveld* para os materiais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0.01}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel.

com o aumento na concentração de íons dopantes Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,05) é possível obter a zircônia na fase tetragonal quantitativamente (97 %). Já em maiores concentrações de íons dopantes (x_{Gd} : 0,10) a fase cúbica da zircônia é estabilizada.

Os valores dos parâmetros de rede das fases tetragonal (a : 3.6065 Å) e monoclinica (a : 5.1644 Å) do material obtido com baixa concentração de íons dopantes Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,01) sugerem um alongamento da célula quando comparado com os materiais não dopados (3,596 e 5,145 Å) (Tabela 4.6). Em concentrações maiores de íons dopantes Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,05) o

parâmetro de rede da zircônia na fase tetragonal continua se expandindo, devido a maior concentração de íons que foram inseridos na rede cristalina. Os parâmetros de rede da fase cúbica obtida com alta concentração de íons dopantes Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,10) também se apresentam alongados (a : 5,1457 Å) em relação ao valor esperado (a : 5,1339 Å).

Tabela 4.6. Parâmetros de rede e proporção de fase calculados pelo método *Rietveld* dos nanomateriais $Zr_{0.99-x}Gd_xPr_{0.01}O_2$ obtidos pelo método sol-gel.

	$Zr_{0.99-x}Gd_xPr_{0.01}O_2$	a	b	c
$x_{Gd}:0.01$	Monoclínica (83.2 %)	5.1644(5)	5.2175(7)	5.3294(6)
	Tetragonal (16.8 %)	3.6065(5)	$a = b$	5.1865(7)
$x_{Gd}:0.05$	Monoclínica (2.2 %)	5.1206(4)	5.2270(4)	5.3450(4)
	Tetragonal (97.8%)	3.6123(6)	$a = b$	5.1872(2)
$x_{Gd}:0.10$	Cúbica (100 %)	5.1457(9)	$a = b$	$a = c$

Isso se deve ao fato dos raios iônicos das TR^{3+} (1.12 Å (Pr^{3+}) e 1,05 (Gd^{3+})/ NC:8) serem maiores que o do Zr^{IV} (0.84 Å/ NC: 8). A incorporação de tais íons na matriz de ZrO_2 induz uma expansão no cristal causando uma variação nos parâmetros de rede e consequentemente um deslocamento nos picos de difração (**Tabela 4.6**). Os alongamentos nos parâmetros de rede indicam que os dopantes estão inseridos em ambas as fases da zircônia substituindo o Zr^{IV} na rede cristalina no caso de dopagem em x_{Gd} : 0,01. Para as dopagens de x_{Gd} : 0,05 e 0,10 os dopantes ocupam preferencialmente as fases tetragonal e cúbica, respectivamente. Vale ressaltar que os materiais dopados com íons Tb e Gd se comportaram de forma semelhante e seus difratogramas de raios X estão ilustrados no apêndice (**Figura A.1**)

O estudo morfológico e de tamanho do nanocristal foi realizado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as imagens estão apresentadas na **Figura 4.20**. Os materiais preparados em concentração de íons dopantes Gd^{3+} x_{Gd} : 0.01 apresenta partículas

bem dispersas na forma de nanocristais com tamanho médio de 50 nm (**Figura 4.20** – acima, esquerda). O aumento na concentração influencia no aumento da aglomeração dos nanocristais de ZrO_2 dopados (**Figura 4.20** - abaixo esquerda e direita), porém o material ainda é composto de nanocristais de ~ 40 nm.

Figura 4.20. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para os materiais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0.01}\text{O}_{2-x\text{Gd}:0,01}$ (acima esquerda), 0.05 (abaixo esquerda) and 0.10 (abaixo direita). A curva de distribuição de tamanhos de partículas (acima direita) é relativo a concentração $x_{\text{Gd}}: 0,01$.

A espectroscopia de estrutura de alta resolução da borda de absorção de raios X (XANES) foi utilizada para se estudar o estado de valência dos íons Pr e Tb dopados na matriz de zircônia (**Figura 4.21** - esquerda). O espectro XANES do material de referência Pr_6O_{11} mostra dois máximos próximos a borda de absorção. A transição em maior energia (5981 eV) corresponde ao estado $2p^5f^15d^*$ (– representa um buraco e * o elétron excitado) do íon Pr^{IV} . A transição com máximo em menor energia (5969 eV) é atribuída tanto ao íon Pr^{3+} ($2p^5f^25d^*$) quanto ao Pr^{IV} ,

devido a ocupação de um orbital 4f interno através de uma transferência de carga ligante-metal ($2p^5f^25d*\underline{L}$) [58]. A contribuição da transferência de carga é também observada para os íons Ce^{IV} Tb^{IV} e foi relatado na literatura [59]. Dessa forma, a intensidade integrada dos picos não fornece diretamente a concentração de íons $\text{TR}^{3+}/\text{TR}^{\text{IV}}$, porém é possível inferir qualitativamente quais os estados de valência de cada um dos íons terras raras dopantes.

Figura 4.21. Espectros XANES dos materiais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0.01}\text{O}_2$ (esquerda) e $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.01}\text{O}_2$ (direita) obtido pelo método sol-gel diferentes concentrações de Gd^{3+} (x_{Gd} : 0,00, 0,01, 0,05 e 0,10).

Os espectros de XANES dos materiais $\text{ZrO}_2:\text{Pr},\text{Gd}$ indicam que o Pr^{IV} está presente para as concentrações do co-dopante Gd^{3+} x_{Gd} : 0.00 e 0.01. Por outro lado, com o aumento da concentração de íons Gd (x_{Gd} : 0.05 e 0.10) a contribuição dos íons Pr^{IV} se torna menor (**Figura 4.21** - esquerda), indicando que a co-dopagem está promovendo uma redução dos íons Pr tetravalente ($\text{Pr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$) na matriz de zircônia. Na preparação dos materiais de $\text{ZrO}_2:\text{Pr},\text{Gd}$ foi utilizado nitrato de praseodímio como precursor, que garante apenas a presença de íons

trivalentes (Pr^{3+}). Após a dopagem no cristal de zircônia os íons Pr^{3+} tendem a oxidar e formar Pr^{IV} após o tratamento térmico.

Os espectros XANES na borda L_{III} do Tb para x_{Gd} : 0,01 a 0,10 estão apresentados na **Figura 4.21** - direita. O espectro XANES do material de referência Tb_4O_7 mostra dois máximos próximos a borda de absorção. A transição em maior energia (7527 eV) corresponde ao estado $2p^5f^75d^*$ (– representa um buraco e * o elétron excitado) do íon Tb^{IV} . A transição com máximo em menor energia (7519 eV) é atribuída tanto a transição do íon Tb^{3+} ($2p^5f^85d^*$) quanto ao Tb^{IV} , devido a ocupação de um orbital 4f interno através de uma transferência de carga ligante-metal ($2p^5f^85d^*\underline{\text{L}}$).

Os materiais de $\text{ZrO}_2\text{:Tb.Gd}$ mostram comportamento semelhante aqueles co-dopados com íons Pr e Gd. Para baixas concentrações de íons Gd^{3+} o materiais apresenta maiores concentrações de Tb^{IV} . Com o aumento da concentração de íons Gd^{3+} é possível observar a diminuição na concentração de Tb^{IV} , de maneira análoga ao comportamento do Pr dopado em ZrO_2 , indicando que a co-dopagem está promovendo uma redução dos íons Tb tetravalente ($\text{Tb}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$).

Este fenômeno pode ser atribuído a uma maior concentração de vacâncias de oxigênio no material gerado pela co-dopagem de íons Gd^{3+} . Na dopagem de íons Gd^{3+} na matriz zircônia, o íon terra rara substitui o íon Zr^{IV} na estrutura cristalina. Uma vacância de óxido deverá ser formada por compensação de carga para se atingir a eletroneutralidade. A formação de uma vacância de óxido remove átomos de oxigênio da estrutura, principalmente da superfície do material, causando a redução de espécies químicas próximas da vacância formada.

4.4. Matrizes de óxido e oxissulfeto dopadas com íons titânio

Para uma melhor compreensão das propriedades fotônicas do íon Ti e aumentar a gama de materiais luminescentes utilizando este íon como ativador, diferentes matrizes de óxido e

oxissulfeto foram preparadas. Primeiramente, o Lu_2O_3 é um bom candidato para dopagem com íons Ti devido a sua boa transparência óptica (E_{gap} : 5,5 eV), baixa energia de fônon e sítios catiônicos hexacoordenados (C_2 e S_6) que possibilitam a inserção do íon Ti em seu número de coordenação mais convencional. Além disso, as diferenças de raios iônicos entre o Lu^{3+} e o Ti^{3+} é relativamente baixa e semelhança entre a carga do dopante e do cátion da matriz.

A importância de se obter materiais de oxissulfeto dopado com íons Ti é se verificar a influência do íon sulfeto nas propriedades espectroscópicas. Dessa forma, diferentes materiais dopados com íons Ti e Mg^{2+} foram obtidos pelo método de aquecimento por radiação micro-ondas e caracterizados estruturalmente. Usualmente os materiais de oxissulfetos são de difícil obtenção e necessitam procedimentos de preparação que envolvem gases redutores (H_2) e reagentes extremamente tóxicos (H_2S e CS_2). Portanto, o método de aquecimento assistido por micro-ondas se torna um método importante, pois foi desenvolvido para se obter o material com reagentes de partida em estados de matéria prima (óxidos de terras raras e enxofre elementar). Ademais, o estudo na obtenção de materiais aplicáveis a base de enxofre é importante em decorrência de problemas ambientais referentes a quantidade de enxofre elementar gerada no refino do petróleo (montanhas de enxofre); utilizar esse enxofre para produzir materiais menos tóxicos é de grande importância ambiental atual [60].

4.4.1. Matriz de Lu_2O_3 dopado com íons Ti e Mg^{2+}

Os fósforos de fórmula $\text{Lu}_{2-x-y}\text{Ti}_x\text{Mg}_y\text{O}_3$ foram preparados pelo método de micro-ondas utilizando parâmetros de síntese, apresentados na **seção 3.5.1**. Todos os materiais foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X de alta resolução utilizando radiação Síncrotron (**Figura 4.22** - esquerda). O refinamento de *Rietveld* para o composto $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti},\text{Mg}$ (1,5;4,5 mol-%) evidencia que o material foi formado na fase cúbica C- Lu_2O_3 (grupo espacial: $\text{Ia}\bar{3}$) e nenhuma segregação foi observada para essa relação de sinal-ruído (**Figura 4.22**,

esquerda). Apesar da adição de Na_2CO_3 como fluxo na síntese, não é possível detectar nenhum pico relativo a impurezas de Na_2CO_3 ou espécies derivadas de sódio, por exemplo, NaLuO_2 . Todos os materiais foram analisados por difração de raios X por radiação Síncrotron, também nenhuma diferença considerável foi detectada e o parâmetro de rede se mantém inalterado em função da concentração, com valores semelhantes ao do Lu_2O_3 não dopado (10,391 Å). Isso provavelmente é devido ao fato de o Ti e Mg se apresentar em baixas concentrações e, além disso, não serem

Figura 4.22. Difratoograma de raios X para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti},\text{Mg}$ obtido pelo método de micro-ondas (esquerda). Representação dos dados: experimental (x), refinamento de *Rietveld* (em vermelho), diferença entre o dado experimental e o calculado (em azul) e linhas Bragg para $\text{C-Lu}_2\text{O}_3$ (barras verdes). Célula unitária calculada obtida com o programa VESTA (direita).

bons espalhadores de raios X, por possuírem poucos elétrons. A célula unitária (**Figura 4.22 - direita**) foi obtida utilizando os resultados dos cálculos estruturais no programa VESTA [61] e não apresenta distorções consideráveis. É possível visualizar que a célula unitária é composta por octaedros de LuO_6 , conectados pela aresta, características que conferem ao material boa

rigidez e baixas energias de fônon. Os comprimentos de ligação calculados mostram que o sítio S_6 apresenta ligações ligeiramente maiores que C_2 (**Tabela 4.7**).

Tabela 4.7. Dados cristalográficos extraídos do refinamento de *Rietveld* para os materiais $Lu_2O_3:Ti,Mg$, preparados pelo método de micro-ondas.

Fórmula	Lu_2O_3
Tipo de radiação, λ (Å)	SR-LNLS, 1.6133
Intervalo (2θ)	5-120
Temperatura (K)	295
Sistema cristalino; Z	Cúbico; 16
Comp. de ligação (Å)	2,1833(4) (C_2) 2,2471(4) (S_6)
Parâmetro de rede	$a = b = c = 10,391(5)$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1122,11
χ^2	2,57

A microscopia eletrônica de varredura dos materiais de Lu_2O_3 obtidos pelo método de micro-ondas, indicam a formação de cerâmicas densas com tamanho micrométrico e com alto grau de agregação de partículas e de sinterização (**Figura 4.23**). Isso pode ser corroborado pela formação de pescoços entre os grãos (**Figura 4.23** - a & b) e pelo formato de gota em algumas superfícies. Tal sinterização mostra que as temperaturas de síntese assistida por micro-ondas podem ser extremamente altas, e pontuais. Os materiais contendo menores concentrações de dopantes apresentam grãos mais bem definidos e de geometria semelhante a estrutura cúbica (**Figura 4.23** - c & d). A **Figura 4.23** mostra que os materiais apresentam alguns poros submicrométricos e que os grãos possuem superfícies lisas, sugerindo que o crescimento de

partículas assistido por temperatura se dá através da agregação de partículas menores para a formação de maiores.

Figura 4.23. Micrografias do material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ em diferentes magnificações para diferentes concentrações de dopantes: a) 1,5 mol-% de Ti e 4,5 mol-% de Mg e b) 0,1 mol-% de Ti e 1,5 mol-% de Mg.

4.4.2. Matriz de $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ dopadas com íons Ti e Mg^{2+}

Os fósforos de fórmula $\text{TR}_{1,88}\text{Ti}_{0,03}\text{Mg}_{0,09}\text{O}_2\text{S}$ (TR: La, Gd e Y, Ti: 1,5 mol-%, Mg: 4,5 mol-%) foram preparados pelo método aquecimento assistido por de micro-ondas utilizando parâmetros de síntese apresentados na **seção 3.5.2**. A equação química que descreve o processo pode ser observada abaixo:

As matrizes de oxissulfeto de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$) normalmente são preparadas utilizando o método cerâmico [62–64], com fluxo de CS_2 ou $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ para reduzir o enxofre elementar a íons sulfetos. Por outro lado, na síntese assistida por micro-ondas a atmosfera redutora pontual de CO é produzida *in-situ* pela queima incompleta do carbono granular que atua como absorvedor. Dessa forma, além de reduzir o enxofre produzindo íons sulfetos, é possível reduzir parcialmente o TiO_2 a Ti^{3+} . O potencial de redução do enxofre é $E_{\text{red}} = -0,48$ V, enquanto que o do TiO_2 é, para alguns casos, $E_{\text{red}} = -0,56$ V [65]. A reatividade relativa entre os óxidos de terra rara (TR_2O_3) é um outro parâmetro importante para a formação dos oxissulfetos [66]. A **Figura 4.25** mostra a difração de raios X por radiação sincrotron das amostras $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ obtidos pela síntese assistida de micro-ondas.

Figura 4.24 Difração de raios X por radiação sincrotron para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$, obtidos pelo método de micro-ondas.

Os difratogramas de raios X (**Figura 4.24** - centro e direita) dos compostos dopados com íons Ti e Mg^{2+} apresentam picos relativos ao sistema cristalino trigonal do $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ e algumas impurezas dos precursores de Gd_2O_3 e Y_2O_3 , em baixas concentrações. Por outro lado, na matriz $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ não foram detectadas as impurezas oriundas do precursor La_2O_3 (**Figura 4.24** - esquerda). A reatividade dos materiais dependem da entalpia de formação os íons terras raras

($-\Delta H_f^0$ of TR_2O_3 : $\text{La} < \text{Gd} < \text{Y}$) que se torna mais negativa na série lantanídica e Y [67]. Quanto mais negativa a entalpia de formação, mais fortes as interações M-O e, consequentemente, menos reativo será o óxido precursor para a formação do $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$. Além do mais, fatores entrópicos são desfavoráveis, porém comparáveis entre os três compostos. O refinamento de *Rietveld* [33] (Figura 4.25) para os compostos $\text{TR}_{1,88}\text{Ti}_{0,03}\text{Mg}_{0,09}\text{O}_2\text{S}$ (TR: La, Gd e Y, Ti: 1,5 mol-%, Mg: 4,5 mol-%) dos materiais cristalizados na fase trigonal (grupo espacial: $\bar{P}3m1$) apresentou boa correlação com o dado experimental, gerando valores entre 1-2% de χ^2 . O parâmetro de rede c apresenta um pequeno alongamento em relação aos valores de referência ($\Delta c/c = 0,01$) para as amostras de La e Gd (Tabela 4.8). Os valores dos parâmetros

Figura 4.25. Difratomogramas de raios X para o material $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (TR: La, esquerda; Gd, centro; Y, direita) obtido pelo método de micro-ondas. O dado experimental (x), o refinamento de *Rietveld* (em vermelho), diferença entre o dado experimental e o calculado (em azul) e as linhas Bragg para $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (barras verdes) são apresentados.

a e c do material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ apresentam alongamento da ordem de $\Delta c/c = 0,03$. Isso se deve, provavelmente, ao fato de haver sítios intersticiais de Mg, que se aloca principalmente entre as camadas de enxofre [001] formados pela compensação de carga decorrente da dopagem aliovalente. A adição do fluxo Na_2CO_3 na síntese não gerou impurezas ou espécies derivadas de íon sódio (*e.g.* NaTRO_2). Os dados de refinamento de *Rietveld* para o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

indicam uma baixa correlação entre os picos calculados para baixos ângulos, e diferentes proporções entre determinados picos adjacentes. Isso sugere um crescimento preferencial para os eixos a e b (**Figura 4.25**). O mesmo comportamento foi observado para os compostos de Gd e Y, porém em menor extensão. A razão dos parâmetros de rede a/c mostra que quanto menor o raio dos íons terras raras no oxissulfeto, maior é a expansão do parâmetro de rede c , corroborando com a existência de íons Mg^{2+} intersticiais.

Tabela 4.8. Dados cristalográficos extraídos do refinamento de *Rietveld* dos difratogramas de raios X por radiação Síncrotron (LNLS) para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti,Mg}$, preparados pelo método de micro-ondas.

Fórmula	$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$
λ (Å)	1,6133	1,9078	1,6133
Intervalo (2θ)	5-120	5-120	5-120
Temperatura (K)	295	295	295
Sistema cristalino; Z	Trigonal; 2	Trigonal; 2	Trigonal; 2
M-O/M-S (Å)	2,424(5)/3.038(5)	2,329(9)/2,852(5)	2,238(5)/ 2,841(5)
Parâmetro de rede	$a = 4,0511(14)$	$a = 3,852(8)$	$a = 3,7839(12)$
	$c = 6,9436(5)$	$c = 6,664(14)$	$c = 6,5868(28)$
	$a/c = 1,7140$	$a/c = 1,7300$	$a/c = 1,7407$
Volume (Å ³)	98,6897(8)	85,650(5)	81,6778(5)
χ^2	2.57	1,97	2,32

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti,Mg}$ (**Figura 4.26**) mostram que as partículas se formam em tamanhos submicrométricos ($\sim 1 \mu\text{m}$), com morfologia de discos para todos os materiais. O tamanho de partícula sugere um crescimento de acordo com mecanismo de amadurecimento de Ostwald [68]. A análise das

imagens MEV mostra que apesar do curto tempo de síntese as partículas possuem uma morfologia bem estruturada, sendo possível identificar os planos relativos a fase trigonal. É observado que a partícula cresce em sentidos preferenciais aos planos [100] e [010] que causa uma diferente proporção entre os picos observados no raio X (**Figura 4.26**, direita).

Figura 4.26. Micrografias MEV do material $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (TR: La, esquerda; Gd, centro; Y, direita).

4.5. Materiais para iluminação de estado sólido (PC-LEDs)

4.5.1. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopada com íons Ce^{3+}

Os materiais luminescentes $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopados com íons Ce^{3+} (YAG:Ce) foram sintetizados utilizando diferentes concentrações de fluxo BaF_2 , pelo método de micro-ondas, utilizando os parâmetros de síntese previamente apresentados na **seção 3.7**. A pureza de fase dos produtos foi investigada por meio de difração de raios X Síncrotron (λ : 0,413315 Å). A **Figura 4.27** mostra o difratograma para o YAG:Ce obtido com 5 % (m/m) de concentração total de BaF_2 , incluindo os perfis de refinamento de *Rietveld* para as diferentes fases. Os dados de difração indicam que o material se cristalizou na fase cúbica do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando solução sólida $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Grupo espacial: $\text{Ia}\bar{3}d$). Os resultados indicam que o método rápido de preparação assistido por radiação micro-ondas é eficaz na produção desse material

luminescente em curto tempo de reação (~20 minutos). Também, o dado indica a presença de picos relativos da fase fluorita do BaF_2 ($Fm\bar{3}m$) utilizado como fluxo e que se mantém no produto final como impureza. O refinamento total converge satisfatoriamente quando se utiliza o método de ajuste de duas fases cristalinas (YAG e BaF_2) obtendo o valor de $\chi^2 = 1,6$. As fases perovskita (YAlO_3) e monoclinica ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ não foram observadas e o material YAG pode ser considerado de fase pura, para essa relação sinal-ruído.

Figura 4.27. Difração de raios X por radiação sincrotron para o material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ obtido com 5 % (m/m) de BaF_2 como fluxo. Os pontos representam dados, a curva laranja o ajuste calculado total, onde $Q = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$. As curvas azul e rosa mostram o difratograma calculado individuais para os cristais de YAG e $c\text{-BaF}_2$, respectivamente. A diferença entre o dado experimental e calculado também é apresentado (curva preta).

Os picos de difração relativos a fase fluorita do BaF_2 presente no YAG:Ce se apresentam alargados e assimétricos em função da concentração de fluxo utilizado na síntese (**Figura 4.28**). Usualmente, efeitos de tamanho de partícula e tensão no cristal contribuem simultaneamente para o alargamento e assimetria dos picos dos difratogramas de raios X. Entretanto, o efeito de alargamento dos picos de difração relativo ao tamanho da partícula não possui grande contribuição para materiais microcristalinos, tendo a tensão do cristal maior participação no alargamento dos picos.

Figura 4.28. Difratograma de raios X por radiação sincrotron para o fluxo BaF_2 nas diferentes concentrações utilizadas na preparação de YAG:Ce.

O cristal de YAG não dopado possui parâmetro de rede 12,0083 Å e quando comparado com YAG:Ce apresenta maiores valores de 12,0141(3) Å (2.5 % BaF_2) e 12,0130(4) Å (10% BaF_2), indicando um alongamento devido a inclusão de íons Ce^{3+} em sítios de Y^{3+} . A **Figura 4.29** (esquerda) mostra os parâmetros de rede do YAG:Ce em função da concentração de BaF_2 na síntese. É possível observar um decréscimo no parâmetro de rede do cristal de YAG em

função da concentração BaF_2 . A contração nos parâmetros de rede em função da concentração de BaF_2 indica de que menos íons Ce^{3+} está substituindo os sítios de Y no cristal de YAG.

A **Figura 4.29** (direita) mostra a variação dos parâmetros de rede para BaF_2 , nas diferentes concentrações utilizadas na obtenção do YAG:Ce. Nota-se que o parâmetro de rede (a) sofre um decréscimo ao longo da série das concentrações. O valor esperado esse parâmetro

Figura 4.29. Parâmetros de rede para estrutura cúbica do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado com Ce^{3+} (a) e do BaF_2 (b) em função de concentração de BaF_2 na obtenção dos materiais. O ajuste linear para análise da lei de *Vegard* das soluções sólidas é apresentado. A Figura inserida (abaixo) representa as estruturas do YAG:Ce e BaF_2 ilustrando a difusão do íon Ce^{3+} nas estruturas.

de rede da estrutura fluorita do BaF_2 é 6,2001 Å, entretanto valores de 6,1945(8) Å (2,5 % BaF_2) a 6,16229(6) Å (10 % BaF_2) foram encontrados dentro de uma faixa de boa correlação

linear, de acordo com a lei de *Vegard*. A contração indica a inserção de um íon de raio iônico menor que o Ba^{2+} na rede cristalina do BaF_2 , e o íon mais favorável energeticamente a essa substituição é o Ce^{3+} . A difusão de Ce^{3+} para zona fundida do fluxo pode ser esperada, uma vez que esses íons não pertencem ao cristal do YAG (**Figura 4.30**, inserida), dessa forma existe energia livre conduzindo as impurezas (Ce^{3+}) para fora do cristal [69,70]. É sabido também que uma vez fora do cristal de YAG os íons cério se encontram mais estáveis na zona fundida do que no estado sólido. A quantidade de Ce^{3+} absorvido pela zona fundida de BaF_2 é função de sua concentração na síntese.

A tensão na microestrutura cristalina foi calculada pelo pacote GSAS utilizando a expressão da aproximação isotrópica:

$$Tensão_{iso}(\%) = 100 \times LY \times \frac{\pi}{18000} \quad (4.14)$$

Onde LY é o parâmetro lorentziano de alargamento isotrópico de tensão, obtido pelo refinamento de *Rietveld*.

A **Figura 4.31** mostra um aumento monotônico da tensão isotrópica em função da concentração de BaF_2 , com valores de 0.40 % (2.5 % BaF_2) a 0.87% (10 % BaF_2). A incorporação de cátions terras raras trivalentes (TR^{3+}) no sítio divalente de Ba^{2+} das estruturas das fluoritas é responsável pela criação de defeitos do tipo íons fluoreto (F^-) intersticiais pela compensação de carga. A tensão observada no cristal de BaF_2 é causado pelo efeito total médio da diferença de raio entre Ba^{2+} e Ce^{3+} , que contrai a célula cristalina, e a presença de fluoretos intersticiais (F_i), que deformam os planos. Os picos relativos ao composto de YAG: Ce^{3+} não apresentam nenhum alargamento ou assimetria para série de concentrações, e o cálculo para a tensão isotrópica gera valores muito baixos, como apresentados na **Figura 4.30**.

Isso se deve ao fato da energia envolvida na incorporação de cátions Ba^{2+} substituindo Y^{3+} no cristal de YAG:Ce, formando uma vacância de oxigênio por compensação de carga, é

muito alta (4,6 eV), o que torna a migração de Ba^{2+} para o sítio de Y^{3+} no cristal de YAG muito improvável [71].

Figura 4.30. Tensão estrutural microcristalina isotrópica calculada pelo pacote GSAS utilizando o método de *Rietveld* para os cristais de BaF_2 (quadrados) e YAG (triângulos).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada a fim de se comparar o tamanho de partícula das amostras de YAG:Ce. As micrografias representativas estão exibidas na **Figura 4.31**. O método rápido de preparação assistido por micro-ondas leva a tamanhos de partícula micrométricas (*ca.* 2 μm), com formato esférico e superfícies bem definidas. Com a utilização de outro fluxo fluorado na síntese (NaF) obtém-se um tamanho de partícula médio maior (*ca.* 10 μm). Este fato está em concordância com a lei de amadurecimento de Ostwald [68]. O processo de amadurecimento de Ostwald considera que partículas crescem ao custo de partículas menores, englobando-as por coalescência, para redução total da energia superficial do sistema.

Figura 4.31. Microscopias dos materiais preparados utilizando diferentes fluxos: (a) BaF_2 , (b) NaF e (c) sem fluxo.

A diferença de potencial químico dos átomos na superfície das partículas maiores e menores representa a força motriz do processo. O amadurecimento de Ostwald gera partículas com distribuição irregular de tamanho, contendo partículas muito grandes e surpreendentemente pequenas. O baixo ponto de fusão do NaF promove as condições ótimas para o crescimento e o amadurecimento das partículas através da zona fundida do fluxo. Os cristais de YAG de fase pura, obtidos sem fluxos de fluoreto, pelo mesmo método, não apresentaram morfologia bem definida, indicando que o fluxo atua na formação da morfologia esférica das partículas, através do método de preparação por micro-ondas.

É sabido que o BaF_2 reage com Al_2O_3 para formar BaAl_2O_4 . Um mecanismo para formação de fase do YAG sugere esta etapa durante a formação das partículas dos fósforos obtidos com fluxos de fluoreto [72,73]. Entretanto, tal mecanismo sugere também a formação de F_2 gasoso que parece improvável uma vez que o BaF_2 não poderia ser recuperado no final do processo. Por outro lado, com a utilização do método de preparação por micro-ondas é possível recuperar a quantidade total de fluxo no final do processo. Usando o refinamento de Rietveld a quantidade de fluxo no final do processo foi calculada para os diferentes materiais.

A **Figura 4.32** mostra os dados da massa calculada em relação a massa experimental utilizada na preparação dos materiais. Um erro médio de 0,87 % entre o valor calculado e o valor experimental foi observado e para a maioria dos pontos o cálculo é superestimado. Entretanto, existe uma boa correlação entre os valores experimentais e calculados das massas de BaF_2 . As razões das possíveis divergências podem ser devidas aos diferentes mecanismos

Figura 4.32. Massa calculada de BaF_2 restante no produto final após o procedimento de sinterização rápida de micro-ondas e a comparação com a massa utilizada no precursor dos fósforos.

de formação do BaF_2 através dos intermediários quando assistido pela radiação de micro-ondas. Um estudo preliminar mostrou que para o YAG com menor tempo de síntese é possível detectar espécies YOF e BaAl_2O_4 por difração de raios X CuK_α (**Figura 4.33**). Dessa forma, sugere-se que outras espécies fluoradas participam como intermediários na formação da partícula.

Figura 4.33. Difratoograma de raios X para o sistema Y₂O₃-Al₂O₃ com menor tempo de reação demonstrando espécies fluoradas que servem de intermediários na formação da partícula.

Referências

- [1] Garvie, R.C. Ceramic steel? *Nature*, v. 258, p. 703–704, 1975.
- [2] Wright, P.K.; Evans, A.G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 4, p. 255–265, 1999.
- [3] Li, C.W.; McKerns, M.M.; et al. A Raman Spectrometry Study of Phonon Anharmonicity of Zirconia at Elevated Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 94, n. 1, p. 224–229, 2011.
- [4] Hyppänen, I.; Hölsä, J.; et al. Defect structure and up-conversion luminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanomaterials. *Journal of fluorescence*, v. 18, n. 6, p. 1029–34, 2008.
- [5] Gallino, F.; Valentin, C. Di; et al. Band gap engineering of bulk ZrO_2 by Ti doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17667–17675, 2011.
- [6] Fan, Z.; An, J.; et al. Thickness effects of yttria-doped ceria interlayers on solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, v. 218, p. 187–191, 2012.
- [7] Zhou, R.; Jiang, X.; et al. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 162, p. 213–222, 1997.
- [8] Tanabe, K.; Yamaguchi, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. *Catalysis Today*, v. 20, p. 185–198, 1994.
- [9] Garvie, C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *Journal of Physical Chemistry*, v. 69, p. 1238–1243, 1965.
- [10] Foster, A.S.; Sulimov, V.B.; et al. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. *Physical Review*, v. 64, p. 1–10, 2001.
- [11] Smits, K.; Grigorjeva, L.; et al. Intrinsic defect related luminescence in ZrO_2 . *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 10, p. 2058–2062, 2011.
- [12] Srinivasan, R.; Hubbard, C.R.; et al. Factors Determining the Crystal Phases of Zirconia Powders: A New Outlook. *Chemistry of Materials*, v. 5, p. 27–31, 1993.
- [13] Zelner, M.; Patra, A. Fluorescence study of zirconia films doped by Eu^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} and their comparison with silica films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 301, p. 147–151, 2000.
- [14] Malyi, O.I.; Chen, Z.; et al. Effect of sulfur impurity on the stability of cubic zirconia and its interfaces with metals. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 33, p. 12363, 2011.
- [15] López-luke, T.; la Rosa, E. De; et al. Solvent and surfactant effect on the self-assembly and luminescence properties of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ nanoparticles. *Applied Physics B*, v. 102, p. 641–649, 2011.

- [16] Hemmer, E.; Soga, K.; et al. Influence of the Host Phase on the Vibrational Spectra of Europium-Doped Zirconia Prepared by Hydrothermal Processing. *Journal of American Ceramic Society*, v. 11, p. 3873–3879, 2010.
- [17] Harrison, D.E.; Melamed, N.T.; et al. A New Family of Self-Activated Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 110, n. 1, p. 23, 1963.
- [18] Hahn, R.; Berger, S.; et al. Bright visible luminescence of self-organized ZrO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Electrochemisty*, v. 14, n. 2, p. 285–288, 2010.
- [19] Phatak, G.M.; Gangadharan, K.; et al. Luminescence properties of Ti-doped gem-grade zirconia powders. *Bulletin of Materials Science*, v. 17, n. 2, p. 163–169, 1994.
- [20] Sarver, J.F. Preparation and Luminescent Properties of Ti-activated Zirconia. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, n. 2, p. 124–128, 1966.
- [21] Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C. V.; et al. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 3, p. 331–340, 2012.
- [22] Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.
- [23] Pan, M.; Liu, J.; et al. Preparation of zirconia xerogels and ceramics by sol – gel method and the analysis of their thermal behavior. *Thermochimica Acta*, v. 376, p. 77–82, 2001.
- [24] Zhao, J.; Fan, W.; et al. Synthesis of highly stabilized zirconia sols from zirconium n - propoxide-diglycol system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 261, p. 15–20, 2000.
- [25] Chen, S.; Yin, Y.; et al. Experimental and theoretical investigation on the correlation between aqueous precursors structure and crystalline phases of zirconia. *Journal of Molecular Structure*, v. 690, p. 181–187, 2004.
- [26] Clearfield, a.; Vaughan, P. a. The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate. *Acta Crystallographica*, v. 9, n. 7, p. 555–558, 1956.
- [27] Clearfield, A. Crystalline hydrous zirconia. *Inorganic Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 146–148, 1964.
- [28] Toraya, H.; Yoshimura, M.; et al. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. *Communications of the American Ceramic Society*, n. June, p. 119–121, 1984.
- [29] Brinker, J.C.; Scherer, G.W. **Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, Inc., 1990.
- [30] Direj, S.; Babonneau, F.; et al. Sol-Gel Synthesis of Siloxane-Oxide Hybrid Coatings [Si(CH₃),O~MO; M = Si, Ti, Zr,. *Online*, v. 2, n. 2, p. 239–244, 1992.
- [31] Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C. V.; et al. Structure-Property relationship of luminescent Zirconia nanomaterials derived by sol- gel method. *Journal of Materials Science*, 2014.

- [32] Debye, P. Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung. *Annalen der Physik*, v. 348, n. 1, p. 49–92, 1913.
- [33] Toby, B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210–213, 2001.
- [34] Srinivasan, R.; Angelis, R.J. De; et al. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *Journal of Materials Research*, v. 6, n. 06, p. 1287–1292, 2011.
- [35] Avramov, I.; Rüssel, C.; et al. Conditions for metastable crystallization from undercooled melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 337, n. 3, p. 220–225, 2004.
- [36] Park, J.; Joo, J.; et al. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie*, v. 46, p. 4630–4660, 2007.
- [37] Zhang, L.; Zhou, D.; et al. Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H_2TiO_3 -lithium adsorbent. *Materials Letters*, v. 135, p. 206–209, 2014.
- [38] Vegard, L. Die Konstitution de Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, p. 17–26, 1921.
- [39] Iwasaki, K.; Takahashi, Y.; et al. Photoluminescence in Bazirite Crystal by Addition of Impurity Ions. *Key Engineering Materials*, v. 445, p. 221–224, 2010.
- [40] Iwasaki, K.; Takahashi, Y.; et al. Blue photoluminescence, greenish-blue afterglow and their Ti-concentration dependence in rare earth-free bazirite-type $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_3\text{O}_9$. *Optics Express*, v. 17, n. 20, p. 18054–18062, 2009.
- [41] Takahashi, Y.; Masai, H.; et al. Afterglow in synthetic bazirite, $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$. *Journal of Ceramic Society of Japan*, v. 116, p. 357–360, 2008.
- [42] Dalhoeven, G.A.M.; Blasse, G. On the Luminescence of Titanium-Doped Lithium Zirconate (Li_2ZrO_3). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 39, p. 35–38, 1981.
- [43] Bausá, L.E.; Vergara, I.; et al. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, p. 9919–9925, 1990.
- [44] Wong, W.C.; McClure, D.S.; et al. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 9, p. 5682–5692, 1995.
- [45] Livraghi, S.; Olivero, F.; et al. Titanium Ions Dispersed into the ZrO_2 Matrix: Spectroscopic Properties and Photoinduced Electron Transfer. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 18553–18558, 2010.
- [46] Kröger, F.A.; Vink, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 5, p. 208–223, 1958.

- [47] Aitasalo, T.; Derén, P.; et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 114–122, 2003.
- [48] Smet, P.F.; Poelman, D.; et al. Focus issue introduction: persistent phosphors. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 4, p. 452, 2012.
- [49] Rodrigues, L.C. V; Brito, H.F.; et al. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{2+} . *Optical Materials*, v. 2, n. 4, p. 250–253, 2012.
- [50] Huang, K.; Chen, W.; et al. Controlling The Activator Site To Tune Europium Valence in Oxyfluoride Phosphors. *Chemistry of Materials*, v. 24, p. 2220–2227, 2012.
- [51] Aitasalo, T.; Hölsä, J.; et al. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
- [52] Brito, H.F.; Hölsä, J.; et al. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Optical Materials*, v. 2, n. 4, p. 371–381, 2012.
- [53] Terra, I.A.A.; Borrero-González, L.J.; et al. Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb^{3+} – Yb^{3+} co-doped ZrO_2 nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 7, p. 073105, 2013.
- [54] Eichel, R.-A. Structural and dynamic properties of oxygen vacancies in perovskite oxides–analysis of defect chemistry by modern multi-frequency and pulsed EPR techniques. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, v. 13, n. 2, p. 368–384, 2011.
- [55] Soares, M.R.N.; Nico, C.; et al. Bright room-temperature green luminescence from YSZ : Tb^{3+} . *Materials Letters*, v. 65, n. 12, p. 1979–1981, 2011.
- [56] Soares, M.R.N.; Nico, C.; et al. Red and infrared luminescence from tetragonal YSZ: Pr^{3+} single crystal fibres grown by LFZ. *Optical Materials*, v. 34, n. 1, p. 27–29, 2011.
- [57] Soares, M.R.N.; Soares, M.J.; et al. YSZ: Dy^{3+} single crystal white emitter. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 39, p. 15262, 2011.
- [58] Herrero-Martín, J.; García-Muñoz, J.L.; et al. Valence change of praseodymium in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_3$ investigated by x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, v. 84, n. 11, p. 115131, 2011.
- [59] Liganiso, L.Z.; Jacobs, G.; et al. Low-temperature water–gas shift: Strategy to lower Pt loading by doping ceria with Ca^{2+} improves formate mobility/WGS rate by increasing surface O-mobility. *Applied Catalysis A: General*, v. 394, n. 1-2, p. 105–116, 2011.
- [60] Sulfur Mountains cen.chempics.org/post/116679929484/sulfur-mountain-canadian-oil-company-synchrude. Acessado em: 20/07/2015
- [61] Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.

- [62] Vali, R. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide. *Computational Materials Science*, v. 37, n. 3, p. 300–305, 2006.
- [63] Hölsä, J.; Laamanen, T.; et al. Effect of Mg^{2+} and Ti^{IV} doping on the luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. *Optical Materials*, v. 31, n. 12, p. 1791–1793, 2009.
- [64] Wang, F.; Chen, X.; et al. Experimental and theoretical study of pure and doped crystals: $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$. *Journal of Molecular Structure*, v. 1020, p. 153–159, 2012.
- [65] Bard, A.J.; Parsons, R.; et al. **Standard Potentials in Aqueous Solution**. 1985.
- [66] Akila, R.; Jacob, K.T.; et al. Gibbs energies of formation of rare earth oxysulfides. *Metallurgical Transactions B*, v. 18, n. 1, p. 163–168, 1987.
- [67] Adachi Gy, G.; Imanaka, N. The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical reviews*, v. 98, n. 4, p. 1479–1514, 1998.
- [68] Kahlwext, M. Ostwald ripening of precipitates. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 5, p. 1–35, 1975.
- [69] Pfann, W.G.; Miller, C.E.; et al. New Zone Refining Techniques for Chemical Compounds. *The Review of Scientific Instruments*, v. 37, n. 5, p. 0–3, 1966.
- [70] Pfann, W.G. Zone Melting. *Science*, v. 135, n. 3509, p. 1101–1109, 2012.
- [71] Kuklja, M.M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 13, p. 2953–2967, 2000.
- [72] Ohno, K.; Abe, T. Effect of BaF_2 on the Synthesis of the Single-Phase Cubic $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$. v. 196, n. March, p. 638–643, 1986.
- [73] Ohno, K.; Abe, T. The Synthesis and Particle Growth Mechanism of Bright Green Phosphor $\text{YAG}:\text{Tb}$. v. 141, n. 5, p. 1252–1254, 1994.

Capítulo 5

ESTUDO DOS PROCESSOS FOTOLUMINESCENTES

5. PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES

Os processos de fotoluminescência de materiais foram reportados extensivamente na literatura [1–4], e fundamentos básicos desse fenômeno foram discutidos na introdução (**Seção 1.3**). De maneira geral, o processo fotoluminescente é dividido em duas etapas: excitação (absorção de radiação eletromagnética) e emissão (relaxação radiativa ao estado fundamental). Um material fotoluminescente irá emitir luz apenas quando a radiação incidente for absorvida. Um sólido com propriedades luminescentes pode ser excitado de diferentes maneiras. Por exemplo, o material pode absorver altas energias pela própria matriz (raios γ , raios X e elétrons acelerados), enquanto que a radiação UV e visível pode ser absorvida pelo próprio íon ativador.

O formato das bandas de absorção e emissão, bem como a largura de banda, podem ser explicados utilizando o diagrama de coordenadas configuracionais (**Figura 5.1**). Estes diagramas mostram as curvas de energia potencial dos absorvedores em função de coordenadas de configuração, as quais consideram que o íon absorvedor está em repouso enquanto os ligantes estão movendo-se em fase, em um estiramento simétrico. A **Figura 5.1** mostra uma curva em menor energia, chamada de estado fundamental, que apresenta centro em R_0 . As curvas são representadas por parábolas, pois assumem um movimento vibracional harmônico, onde a força F é proporcional ao deslocamento $R-R_0$. Os níveis vibracionais $v = 0, 1$ e 2 são representados como solução quântica do oscilador harmônico.

O mesmo fundamento pode ser aplicado ao se descrever a parábola do estado excitado no diagrama de coordenadas configuracionais, porém com diferentes valores de equilíbrio R_0' e constantes de força. A diferença entre as duas parábolas (fundamental e excitada) se deve ao fato de que no estado excitado as ligações químicas são geralmente mais fracas e mais longas daquelas no estado fundamental. Isso pode ser ilustrado como a quantidade $\Delta R = R_0 - R_0'$ na

Figura 5.1; tal parâmetro é descrito de maneira qualitativa. A absorção óptica ocorre na transição vertical, onde o centro é promovido do estado fundamental para o estado excitado.

A segunda etapa do processo fotoluminescente é a emissão, que pode ser descrita como a relaxação radiativa do centro luminescente, do estado excitado para o estado fundamental. A variação na posição de ΔR causa um deslocamento na energia de emissão em relação a energia absorvida chamado de deslocamento Stokes. A quantidade ΔR varia tanto com o centro emissor, quanto pelo efeito dos ligantes; quando a ligação entre o metal e o ligante é mais forte a diferença ΔR será menor.

Figura 5.1. Representação do diagrama de coordenadas configuracionais para um centro luminescente, admitindo um potencial harmônico [1]. Os termos g e e indicam os estados fundamental e excitado, respectivamente. O eixo x indica as coordenadas atômicas (R) e o eixo y a energia (E).

De maneira geral, a quantidade ΔR possui valores distintos entre a série de metais do bloco d e f . Os metais de transição d interagem com o ambiente químico e dessa forma possuem maior covalência em suas ligações químicas; quando o centro passa para o estado excitado suas ligações químicas são mais afetadas e a transição possui ΔR maior. Por outro lado, as transições eletrônicas dos metais f são blindadas do ambiente químico pelos orbitais externos preenchidos $5s^2p^6$, e dessa forma ΔR é próximo de zero. Tal fato reflete nos espectros de emissão destes diferentes elementos, onde os metais d possuem banda de larga emissão, enquanto que os metais f possuem bandas finas de emissão.

As transições eletrônicas envolvidas no processo fotoluminescente (**Figura 5.1**), contidas no elemento de matriz $\langle e | \mu | g \rangle$, são governadas pelo operador de dipolo elétrico (μ) e, dessa forma, sofrem as seguintes regras de seleção:

- A regra de seleção de spin que restringe $\Delta S = 0$ e, portanto, proíbe transições eletrônicas entre níveis de diferente estado de spin ($\Delta S \neq 0$).
- A regra de seleção de paridade, que proíbe transições eletrônicas (por dipolo-elétrico) entre estado de mesma paridade, conhecida como regra de Laporte ($\Delta \ell = \pm 1$). Os exemplos mais claros são as transições entre os orbitais $d-d$ e $f-f$.

O modelo de coordenadas é utilizado para explicar diversos processos de fotoluminescência mais complexos (tais como os estados de transferência de carga), e também para explicar o comportamento fotoluminescente em função dos diferentes ambientes químicos e até mesmo o efeito da temperatura nos espectros de excitação e emissão. Neste trabalho será utilizado o modelo de coordenadas para os materiais dopados com íons titânio.

5.1. Processo luminescente da matriz ZrO₂

A fotoluminescência intrínseca da zircônia não dopada vem sendo discutida desde a década de 60 quando Harrison *et al* [5] estudou uma série de compostos chamados de luminescência “auto-ativada”. Os materiais possuem fórmula geral $(M^{2+})_2M^{4+}(M^{5+})_2O_9$ (M^{2+} : Sr, Ba e Pb; M^{4+} : Ti, Zr e Sn; M^{5+} : P, V e Sb) [5] e aqueles contendo o íon Zr^{4+} apresentavam bandas de emissão largas centradas em 480 e 500 nm, quando excitadas em 253 nm. Por outro lado, o material $Pb_2TiP_2O_9$ também possui banda de emissão larga, mas na região do laranja (~ 600 nm), sob excitação em 360 nm [5]. Na teoria desenvolvida por Harrison, as bandas de emissão observadas nos espectros de fotoluminescência dos materiais zirconatos, inclusive a própria zircônia, eram atribuídas as transições eletrônicas oriundas de íons complexos $[ZrO_x]^{n-}$.

A controvérsia da atribuição da fotoluminescência de ZrO₂ continuava ainda na década de 60, quando Sarver estudou as propriedades luminescentes da matriz zircônia dopada por íons ativadores Ti [6]. Sarver demonstrou que o material de ZrO₂ produzido a partir da decomposição térmica do sal $ZrOCl_2 \cdot 8(H_2O)$ triplamente recristalizado não produziam os fenômenos de foto- e catodoluminescência [6]. A partir dessa observação, foi sugerido que a luminescência da zircônia provinha de impurezas de íons Ti^{4+} no cristal de ZrO₂, e que o íon Ti dopado na matriz de ZrO₂ causava um aumento da intensidade da fotoluminescência. Para Sarver, a luminescência dos materiais de ZrO₂ é oriunda de íons complexos $[TiO_x]^{n-}$ presentes na zircônia como impurezas. É sabido que a zircônia possui concentrações que variam de 100 a 1000 ppm de Ti como impurezas, devido a dificuldades no processo de separação [7]. Além do mais, na década de 90, Phatak conduziu um estudo que corroborou com a teoria de Sarver, encontrando uma boa relação de íons Ti (em ppm, detectado por ICP) relativa a intensidade de emissão dos sistemas [8].

Ambos trabalhos de Sarver e Harrison concluíram que quanto mais distorcido o ambiente químico em torno do íon ativador (centro emissor) mais intensa a emissão. Isso foi observado

devido a presença da banda de emissão da zircônia na fase monoclínica que possui sítios C_{2h} de baixa simetria, quando comparado com a ausência da banda de emissão no composto ZrP_2O_7 que apresenta um sítio O_h , de alta simetria [5,6]. Tal observação está de acordo com o fato de haver poucos relatos da luminescência em polimorfos mais simétricos da zircônia (tetragonal [9] e cúbica [10]).

Recentemente, diversos trabalhos reportados na literatura [7,11,12] também atribuíram a luminescência intrínseca dos materiais de ZrO_2 a defeitos estruturais contidos dentro do *band gap* que poderiam, após absorver fótons, formando um éxciton que emitiria luz ao decair ao seu estado fundamental. A atribuição da luminescência intrínseca da zircônia nestes trabalhos não considerou a interpretação de impurezas de titânio relatadas por Sarver. Historicamente, as impurezas podem ser responsáveis pelo fenômeno de fotoluminescência observada em diferentes materiais, como por exemplo, a luminescência avermelhada de Al_2O_3 foi atribuída a impurezas de íons Cr^{3+} presentes na rede cristalina, após longo debate entre Becquerel e Boisbaudran.

Recentemente, cálculos teóricos realizados por Gallino [13] e comprovados experimentalmente por Livraghi [14] demonstraram que as bandas de absorção da zircônia sofre um deslocamento para menores energias de acordo com a concentração de Ti dopados na matriz de ZrO_2 . No trabalho de Gallino [13], utilizando cálculos DFT foi constatado que íons Ti dopados na matriz de ZrO_2 podem ser encontrados em ambas valências (Ti^{3+} e Ti^{IV}). Ademais, Livraghi detectou experimentalmente íons Ti^{3+} dopados na matriz de zircônia utilizando a técnica de EPR [14]. Vale lembrar que de maneira controversa, outros relatos na literatura atribuíram os sinais de EPR da zircônia não dopada a espécies Zr^{3+} , altamente improváveis energeticamente, omitindo a informação das impurezas de íons Ti em ZrO_2 [15].

Ainda recentemente, Cong *et al* sugeriu que a emissão da zircônia dopada com íons Ti poderia ser oriunda de defeitos [7] bem como defeitos associados ao íon Ti^{3+} [16,17], porém

sem atribuições espectroscópicas, nem considerações energéticas no sistema de bandas. Um mecanismo incompleto do processo fotoluminescente foi elaborado por *Cong*, porém sem a posição dos íons na estrutura de bandas nem a consideração energética dos defeitos associados [17].

Nesta tese, as propriedades luminescentes da zircônia serão estudadas espectroscopicamente a partir da matriz ZrO_2 dopada com os Ti e TR^{3+} com a finalidade de propor um mecanismo para o processo fotoluminescente envolvendo íons Ti. Também serão avaliados o efeito das condições de síntese, tamanho de partícula, estrutura e temperatura nas propriedades fotônicas.

5.1.1. Influência do método sol-gel nas propriedades ópticas de ZrO_2

A **Figura 5.2** (esquerda) exibe os espectros de excitação os materiais calcinados a 600, 800 e 1000 °C com emissão monitorada em 410 nm (600 °C) e 500 (800 e 1000 °C), evidenciando para todos os casos uma banda larga centrada em aproximadamente em 300 nm. A temperatura de calcinação não muda o formato e a posição das bandas de excitação, indicando que para todos os casos o centro de absorção é o mesmo. Entretanto, é possível observar que o material calcinado a 600 °C apresenta um leve deslocamento na banda de excitação para região de menores energias, apresentando máximo em 315 nm.

A **Figura 5.2** (direita) exibe os espectros de emissão para os materiais calcinados a 600, 800 e 1000 °C com excitação monitorada em 300 nm, evidenciando para todos os casos uma banda larga centrada em 410 (600 °C) e 500 nm (800 e 1000 °C). O espectro de emissão para os materiais calcinados a 600 °C mostra uma banda larga e assimétrica, que pode ser atribuída a emissão de defeitos característicos [9] ou ainda de impurezas na matriz preferencialmente na fase tetragonal. A atribuição da emissão da zircônia será discutida em maiores detalhes na seção posterior. Os espectros de emissão, com excitação centrada em 300 nm, para os materiais

calcinados a 800 e 1000 °C apresentam uma banda larga de 400 a 700 nm, com máximo em 496 nm, e um ombro, em aproximadamente 440 nm. De maneira similar, essa banda pode ser atribuída a defeitos e/ou impurezas contidas na rede da zircônia. Uma interpretação sobre as diferentes emissões da zircônia calcinadas a diferentes temperaturas pode estar relacionada com uma dependência estrutural da luminescência da zircônia.

Figura 5.2. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) para os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600, 800 e 1000 °C.

Nos materiais calcinados a 600 °C, onde a fase tetragonal é majoritária (de 67 a 89 % de $t\text{-ZrO}_2$), observa-se uma emissão azul em torno 410 nm, enquanto que nos materiais calcinados a 800 e 1000 °C, onde a fase monoclinica é predominante (de 52 a 100 % de $m\text{-ZrO}_2$), observa-se uma emissão verde em 500 nm.

De modo a elucidar os componentes presentes nos espectros de emissão, as bandas foram deconvoluídas em componentes gaussianas e os resultados estão apresentados na **Figura 5.3**. Os espectros foram deconvoluídos na escala de número de onda (cm^{-1}), por se tratar de uma escala linear, e posteriormente convertidos a escala de comprimentos de onda. Todos os

espectros foram deconvoluídos em duas componentes gaussianas em torno de 410 e 500 nm, simulando emissões provenientes de ativadores inseridos em duas fases cristalinas distintas (tetragonal e monoclinica). As proporções dos materiais foram escolhidas de modo a obter os espectros de representativos com concentrações altas de fase tetragonal (87% *t*-ZrO₂), monoclinica (99% *m*-ZrO₂) e um material de composição mista (48/52% *t*-/m-ZrO₂). Para todos os materiais as duas componentes gaussianas foram ajustadas com bom grau de convergência, e o componente relativo a emissão no azul, por volta de 410 nm foi relacionados com os materiais com maior concentração de fase tetragonal, enquanto que a componente relacionada com a emissão no verde (~500 nm) foi relacionado com os materiais com maior contribuição da fase monoclinica.

Figura 5.3. Espectros de emissão deconvoluídos os materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600 (esquerda), 800 (centro) e 1000 °C (direita).

A **Figura 5.4** mostra a deconvolução dos espectros de excitação dos materiais de ZrO₂, calcinados nas temperaturas de 600 (cima), 8000 (centro) e 1000 °C (baixo). A deconvolução convergiu satisfatoriamente para todos os espectros com a utilização de dois componentes gaussianas. O espectro de emissão para o material calcinado a 600 °C possuiu um deslocamento para o vermelho e sua banda de excitação possui contribuição gaussiana mais intensa em 29000

cm^{-1} (345 nm). É possível observar outra contribuição gaussiana em 34000 cm^{-1} (295 nm), porém em menor intensidade.

Os espectros excitação deconvoluídos para os materiais calcinados em 800 e 1000 °C apresentam perfil semelhante e duas contribuições gaussianas, uma em 32000 cm^{-1} (310 nm) e outra em 34000 cm^{-1} (345 nm) (**Figura 5.4**). É importante ressaltar que a contribuição gaussiana em 345 nm é comum a todos os materiais, indicando um caminho de excitação luminescente similar.

Figura 5.4. Espectros de excitação deconvoluídos os materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 600 (acima), 800 (centro) e 1000 °C (abaixo).

O efeito da taxa de hidrólise (W) na fotoluminescência dos materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel foi analisado e os resultados são mostrados na **Figura 5.5**. É possível observar que a taxa de hidrólise não afeta o formato das bandas de excitação nem de emissão. Entretanto a taxa de hidrólise influencia claramente na intensidade da excitação e emissão dos materiais

de ZrO_2 . Aumentando a taxa de hidrólise de 3 até 6 é possível observar um aumento da intensidade de emissão, que sofre supressão para valores de W : 8 e 10. O perfil de intensidades segue a mesma tendência para os materiais calcinados a 1000°C . Todos os materiais apresentaram máximo de emissão para W : 6, com emissão duas vezes mais intensa que para os materiais W : 3 e 10.

Figura 5.5. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais de ZrO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes taxas de hidrólise e calcinados a 800°C .

5.1.2. Fotoluminescência em função da temperatura de materiais de ZrO_2

Os espectros de emissão dos materiais calcinados a 600 , 800 e 1000°C foram registrados com o intuito de estudar a supressão de luminescência em função da temperatura e as contribuições das fases cristalinas t e m - ZrO_2 (**Figura 5.6**). Nota-se nos espectros de emissão da zircônia (87% de fase tetragonal) que com aumento da temperatura existe uma alteração nas relações das contribuições das bandas de emissão deconvoluídas, suprimindo principalmente a banda centrada em 20000 cm^{-1} (**Figura 5.6** - parte superior).

Os espectros de emissão do material (52% de fase monoclínica) apresentam bandas assimétricas deconvoluídas em duas novas contribuições centradas em 24000 e 20000 cm^{-1} , semelhante aos dados anteriores (**Figura 5.6** - parte inferior). À medida que a temperatura aumenta, a proporção entre as bandas varia, suprimindo principalmente a banda em 20000 cm^{-1} relativa a contribuição monoclínica. Isso está em acordo com o fato de que a supressão de luminescência em função da temperatura da zircônia na fase tetragonal ocorre em temperaturas mais altas do que na zircônia monoclínica, devido a diferentes energias de fônons.

Figura 5.6. Espectros de emissão em função da temperatura, para os materiais de ZrO_2 com 11 % (linha de cima) e 52% (linha de baixo) de fase monoclínica.

A **Figura 5.7** mostra a variação da intensidade da luminescência em função da temperatura nos materiais com diferentes proporções de fase t - e m - ZrO_2 . A intensidade da luminescência da fase monoclínica (99% m - ZrO_2) é suprimida para valores de 50% da

intensidade inicial, em temperaturas próximas de 320 K. Este resultado indica que a supressão da luminescência por temperatura é efetiva em condições ambiente, que pode ser confirmado pelo espectro de emissão que mostra uma intensidade maior a baixas temperaturas (77 K) [5].

O mesmo comportamento óptico é observado para o material de composição estrutural mista *t/m*- ZrO₂ (48/52 %). A contribuição da fase monoclinica sofre a supressão de luminescência a temperaturas mais baixas, de maneira similar aos dos materiais com 99% de fase monoclinica. Por outro lado, o material com maior contribuição de fase tetragonal apresenta supressão da luminescência para valores de 50% da intensidade inicial em temperaturas próximas de 470 K. Ambas observações estão de acordo com o deslocamento *Stokes* observado para os materiais. O deslocamento *Stokes* para a fase tetragonal é da ordem de 6000 cm⁻¹, enquanto que a fase monoclinica apresenta deslocamento de aproximadamente 12000 cm⁻¹. A fase tetragonal apresenta menor deslocamento *Stokes* indicando menos caminhos não-radiativos e menores contribuições vibracionais (**Figura 5.2**). A fase monoclinica da

Figure 5.7. Intensidade integrada de emissão luminescente em função da temperatura para os materiais de ZrO₂ obtidos pelo método sol-gel com diferentes proporções de fase. A fonte de excitação é a linha em 320 nm do laser de HgCd em potência constante.

monoclínica da zirconia possui maior deslocamento *Stokes* e a supressão térmica da luminescência é mais operante devido a maiores contribuições vibracionais.

Além do mais, os espectros de emissão em função da temperatura foram registrados para os materiais com fase tetragonal e monoclínica, majoritariamente, e são apresentados na **Figura 5.8** (lado esquerdo). Nota-se que todos os espectros de emissão dos materiais

Figura 5.8. Espectros de emissão em função da temperatura para o material $t\text{-ZrO}_2$ (cima, esquerda) e $m\text{-ZrO}_2$ (baixo, esquerda) na faixa temperaturas de 122 a 398 K, com intervalo de medidas de 25 K. Os ajustes utilizando a expressão clássica para o decaimento da luminescência em função da temperatura [18] é mostrado para o material $t\text{-ZrO}_2$ (cima, direita) e $m\text{-ZrO}_2$ (baixo, direita).

apresentam maior intensidade em baixas temperaturas. A **Figura 5.8** (lado direito) mostra que a supressão da luminescência em função da temperatura ocorre de maneira linear para a fase tetragonal da zircônia, entretanto, a fase monoclinica apresenta um aumento em temperaturas próximas de 200 K. Este comportamento é devido ao esvaziamento de armadilhas de elétrons (vacâncias de oxigênio) presentes no material. Os dados também indicam que o material de zircônia na fase tetragonal não apresenta armadilhas de elétrons que levam aos processos fotoluminescentes oriundas dos *traps*.

De acordo com a teoria clássica, a intensidade de luminescência depende da temperatura e pode ser descrita pela expressão [18]:

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + Ae^{\frac{-\Delta E}{kT}}} \quad 5.1$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, e k a constante de Boltzmann. A equação foi modificada para sua forma linear:

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) - 1 = \ln A - \frac{\Delta E}{kT} \quad 5.2$$

As regressões lineares (**Figura 5.8** - lado direito) para ambos os dados convergiram satisfatoriamente com os dados experimentais, gerando valores de $\Delta E = 0,40$ e $0,25$ eV para as fases tetragonais e monoclinica da zircônia, respectivamente. Os valores obtidos pelo ajuste das curvas estão relacionados com processos não radiativos, e o valor E é a energia de ativação para popular os níveis vibracionais que suprimem a luminescência. Dessa forma, os valores obtidos são coerentes, uma vez que a luminescência do polimorfo tetragonal é suprimida em temperaturas maiores.

A **Figura 5.9** (esquerda) ilustra a variação de cores dos materiais de ZrO_2 não dopados em função da estrutura e de sua temperatura de medida. Nota-se que a cor de emissão varia de azul a ciano a medida que a estrutura muda de tetragonal para monoclinica. O efeito da

Figura 5.9. Fotos dos materiais de ZrO₂ excitados com lâmpada manual em 254 nm demonstrando a dependência estrutural e de temperatura da luminescência. O diagrama de cromaticidade mostra o mesmo efeito para os materiais em geral.

temperatura do material na cor de emissão resultante é ilustrado na **Figura 5.9** (esquerda), demonstrando um deslocamento para o azul na emissão de todos os materiais. A correlação entre a fase cristalina e a cor de emissão em função da temperatura pode ser melhor observada no diagrama de cromaticidade (**Figura 5.9** - esquerda).

5.1.3. Propriedades fotoluminescentes dos materiais em função da dopagem de íons Ti e Lu^{3+} na matriz ZrO_2 .

O principal objetivo do estudo espectroscópico da matriz de ZrO_2 dopada com íons Ti e Lu^{3+} , obtida pelo método sol-gel (**Seção 4.3**), foi averiguar a origem da presença da banda de emissão larga exibida na zircônia não dopada e confrontar com os dados da literatura [6,11]. Primeiro, a função da dopagem com íons lutécio ($\text{ZrO}_2:\text{Lu}^{3+}$) foi para a geração de defeitos por compensação de carga, uma vez que o dopante será inserido no sítio catiônico de Zr^{IV} e dessa forma um defeito de vacância de óxido ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) é formado para garantir a eletroneutralidade. Os defeitos também atuam como centros luminescentes em alguns materiais [19], possibilitando também o estudo da concentração de defeitos na matriz de zircônia. O íon Lu^{3+} foi escolhido em detrimento de outros íons trivalentes por se tratar de um íon opticamente inativo devido a sua configuração eletrônica completa ($4f^{14}$). Portanto, não possui transições eletrônicas na região do UV-VIS e dessa forma atuará como um “branco” nesta região, não interferindo no estudo espectroscópico destes materiais.

A dopagem da matriz ZrO_2 com íons Ti foi utilizada para averiguar a hipótese de Sarver [6] onde a inclusão de titânio causava um acréscimo na emissão do material. Como forma de elucidar o estado de valência do íon Ti responsável pela emissão luminescentes deve-se levar em consideração as estruturas eletrônicas dos íons Ti^{3+} e Ti^{IV} . Vale lembrar que o íon Ti^{IV} ($3d^0$) não possui transições $d-d$, mas apresenta luminescência atribuída a banda de transferência de carga (LMCT) [5,20–23]. Por outro lado, o íon Ti^{3+} tem configuração eletrônica $3d^1$ e, portanto,

pode apresentar transições intraconfiguracionais $d-d$, que sofre grande influência do campo ligante. O íon Ti^{3+} apresenta o fenômeno de luminescência em diferentes matrizes, com destaque para o laser sintonizável titânio-safira [24,25] que é constituído de uma matriz de alumina dopada com íons titânio trivalentes ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$).

Os espectros de emissão dos materiais de ZrO_2 não dopados e dopados com Ti e Lu, sob excitação em 300 nm (**Figura 5.10**) mostram uma banda larga e intensa centrada em 496 nm para todas as amostras. As bandas de emissão (com intensidade normalizada) mostram o mesmo perfil espectral, sem desvios ou deformações, o que indica que todos os materiais possuem o mesmo sítio emissor. Observa-se que as intensidades de emissão para os materiais não-dopado e dopado com Lu^{3+} são praticamente as mesmas (dentro do erro experimental), indicando que o íon lutécio não afeta a intensidade de emissão com o aumento da concentração de defeitos no material (**Figura 5.10**, inserida). Portanto, este dado descarta a hipótese da emissão da zircônia ser oriunda de defeitos estruturais do tipo de vacâncias de oxigênio [11]. Por outro lado, para o

Figura 5.10. Espectros de emissão normalizados dos materiais de ZrO_2 não-dopado e dopados com Lu e Ti. A figura inserida mostra a intensidade relativa.

material de ZrO_2 dopado com íons titânio, a intensidade de emissão sofre um acréscimo de 10 vezes, indicando que a emissão luminescente depende da inclusão de íons Ti na matriz de ZrO_2 .

A **Figura 5.11** mostra os espectros de excitação para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com íons Ti e Lu^{3+} , com emissão centrada em 500 nm. Os espectros para o material de ZrO_2 não dopado e dopado com Lu^{3+} apresenta perfil espectral muito semelhante, enquanto que o material dopado com íons Ti apresenta um deslocamento para regiões de menor energia. O deslocamento da banda de absorção para menores energias com acréscimo de Ti foi reportado na literatura [14] e está associado a maior concentração de Ti^{3+} na matriz, o qual possibilita transições eletrônicas do tipo de transferência de carga metal-ligante.

Figura 5.11. Espectros de excitação normalizados dos materiais de ZrO_2 não-dopado e dopados com Lu e Ti. A figura inserida mostra a intensidade relativa.

As transições de transferência de carga da entre o ligante oxigênio (orbitais 2p) e os metais *d* são permitidas, e dessa forma apresenta alta intensidade. Dessa forma, se a emissão dos compostos de $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ (zirconatos *etc.*) fosse oriunda da transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ não teriam variação na intensidade das transições quando a simetria do ativador adquirisse caráter mais centrossimétrico. Porém, como observado por Harrison, o composto centrossimétrico ZrP_2O_7 não apresenta emissão, enquanto que compostos análogos como o $\text{Ba}_2\text{ZrP}_2\text{O}_9$, não-centrossimétricos, apresentam banda de emissão larga centrada em 480 nm [5]. Os dados espectroscópicos sugerem que as transições destes materiais são proibidas pela regra de Laporte e, em ambientes centrossimétricos, proibidas por dipolo elétrico.

Levando em consideração a influência campo ligante nos desdobramentos dos níveis de energia do íon Ti (ambiente químico), os compostos de estrutura similares bazirita e pabsita (BaMSi_3O_9 , M: Zr e Sn) quando dopados com titânio apresentam luminescência centrada em 425 ($\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$) e 450 nm ($\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$) [21,22]. Os dados espectroscópicos sugerem que o desdobramento dos níveis de energia do centro emissor de Ti é sensível ao campo ligante.

A banda de emissão apresentada no material $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ é atribuída ao íon Ti^{3+} devido as transições *d-d* de metais de transição serem altamente sensíveis ao campo cristalino e proibidas pela regra de Laporte. O íon titânio trivalente exibe comportamento fotônico variável dependendo da matriz em que estiver alocado, por exemplo, o mineral benitoíta ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) exibe emissão vermelha [26] enquanto que o cristal $\text{CaGdAlO}_4\text{:Ti}$ [27] mostra emissão verde e ambas são originadas do íon Ti^{3+} . É possível ainda encontrar relatos na literatura de materiais vítreos a base de Ti, que emitem na região do laranja que possuem absorção na região do visível [28,29].

Deve-se ressaltar que a técnica de EPR é muito eficiente para detecção de íons Ti^{3+} mesmo em baixas concentrações. A partir dos dados de EPR obtidos na caracterização na **Seção 4.3.1** foi possível identificar as espécies de Ti^{3+} em todos os materiais de ZrO_2 (não dopado e

dopado com Ti e Lu^{3+}). O sítio de simetria do Zr^{IV} onde está alocado o íon Ti^{3+} na zircônia monoclinica possui uma simetria pontual C_{2h} , que se trata de um octaedro monoencapuzado, com um ligante oxigênio extra alocado em uma das faces triangulares. O íon Ti^{3+} no campo cristalino octaédrico tem seus níveis de energia d desdobrados em t_{2g} e e_g . Por outro lado, a zircônia monoclinica com sítio hepta-coordenado e considerando as distorções geradas pelas diferenças de cargas e raios do Ti^{3+} inserido no sítio de Zr^{IV} induz a relaxação da regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$). É sabido que o íon Ti^{3+} em soluções aquosas possui banda de absorção por volta de 490 nm atribuída a transição ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

Dessa forma, com a coletânea de dados espectroscópicos é possível inferir que a luminescência da zircônia é oriunda apenas de íons Ti^{3+} , e que também tem a participação de íons Ti^{IV} é evidenciada pelos espectros de excitação. A excitação do íon Ti^{3+} na zircônia ocorre após a absorção de radiação para promover a transição ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ ($d-d$), juntamente com a transição de transferência de carga $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + e^-$ (armadilhado) [14]. O decaimento radiativo do estado excitado para o fundamental do íon Ti^{3+} ocorre com a emissão atribuída a transição ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$. Apesar das transições $d-d$ do íon Ti^{3+} serem proibidas pela regra de Laporte, a regra é relaxada por simetria (caráter não-centrossimétrico), como evidenciado pelos dados espectrais de emissão dos íons Eu^{3+} dopados na matriz de ZrO_2 reportados na referência [30].

A influência do deslocamento das bandas de emissão ao íon Ti^{3+} permite interpretar a mudança de cor da emissão entre os polimorfos *tetragonal* e *monoclinica* da zircônia, que possuem ambientes químicos ligeiramente diferentes e, conseqüentemente, diferentes valores de energia (Δ). O diagrama de energia de coordenadas configuracionais ilustra o processo fotoluminescente da zircônia monoclinica e tetragonal (**Figura 5.12**).

Figura 5.12. Diagrama de coordenadas configuracionais para os materiais de *t*- e *m*- ZrO_2 obtidos através dos dados espectroscópicos experimentais de fotoluminescência.

5.1.4. Fotoluminescência dos materiais de ZrO_2 dopados com íons TR

O comportamento fotoluminescente dos materiais de ZrO_2 dopados com íons terras raras (Pr, Gd e Tb) foi estudado com o intuito de correlacionar as propriedades ópticas por meio da variação das valências dos íons Pr e Tb, previamente estudados por espectroscopia XANES. Os espectros de emissão dos materiais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Pr}_{0.01}\text{O}_2$ (x_{Gd} : 0,01, 0,05, 0,10 e 0,20) nanocristalinos apresentam bandas de emissão finas atribuídas as transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Pr^{3+} (**Figura 5.13**, esquerda), com o pico mais intenso por volta

Figura 5.13. Espectros de emissão para os materiais de ZrO_2 dopados com Pr (esquerda) e Tb (direita) e co-dopados com concentrações crescentes de Gd^{3+} . As figuras inseridas mostram a intensidade normalizada de cada caso.

de 620 nm atribuído principalmente a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Todos os materiais apresentam emissão laranja-avermelhada sob excitação UV (300 nm) devido a transferência de energia da matriz para o íon terra rara. Também pode ocorrer a excitação direta do material na região do visível (~ 450 nm) através dos níveis de energia $4f-4f$ do íon Pr^{3+} , considerando que a emissão

resultante é menos intensa. Os espectros mostram que a intensidade de emissão do íon Pr^{3+} (**Figura 5.13**, esquerda) sofre um acréscimo à medida que a concentração de co-dopante Gd^{3+} aumenta devido a redução $\text{Pr}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$, como observado nos espectros de XANES (**Figura 4.21**).

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Zr}_{0.99-x}\text{Gd}_x\text{Tb}_{0.01}\text{O}_2$ (x_{Gd} : 0,01, 0,05, 0,10 e 0,20) nanocristalinos apresentam linhas finas de emissão atribuídas às transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Tb^{3+} (**Figura 5.13**, direita). As bandas de emissão finas são atribuídas às transições características dos íons Tb^{3+} , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 6, 5, 4, 3, 2, 1 e 0). Da mesma forma como observado para os materiais dopados com íon Pr, os materiais dopados com Tb apresentam aumento na intensidade de emissão com o aumento na concentração de co-dopante Gd^{3+} . Em ambos os casos (Pr e Tb) não é possível observar a banda larga oriunda do íon Ti^{3+} da matriz de ZrO_2 na região espectral de 400 a 650 nm, indicando que existe transferência de energia eficiente nos materiais.

Quando comparados os espectros de excitação da matriz de ZrO_2 não dopada e dopadas com íons Ti e Pr (**Figura 5.14**), nota-se a presença de bandas de absorção largas atribuídas ao íon Ti^{3+} e que no caso do material dopado com íons Pr apresenta também linhas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon Pr^{3+} . Os resultados indicam que os materiais de zircônia dopados com íons terras raras são sensibilizados por íons Ti contidos na matriz de ZrO_2 . Tal fato é corroborado por dados na literatura que evidenciam que a excitação de materiais de YSZ (zircônia estabilizada com ítrio) dopados com íon Pr^{3+} [31,32], Eu^{3+} [33], Tb^{3+} [34] e Dy^{3+} [35], apresentam a mesma banda absorção larga centrada em torno de 300 nm.

Em resumo, os dados espectroscópicos de XANES e de fotoluminescência indicaram que a ação do co-dopante (Gd^{3+}) inserido no sítio de Zr^{IV} possibilita a redução de íons $\text{TR}^{\text{IV}} \rightarrow \text{TR}^{3+}$, (TR: Pr e Tb) através da geração de vacâncias de oxigênio ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). Deve-se considerar que também a agregação de defeitos (clusters) aumenta a eficiência do processo pois a probabilidade dos

Figura 5.14. Espectros de excitação para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva vermelha) e dopados com íon Pr (curva preta) e Ti (curva azul).

defeitos estarem próximos do íon a ser reduzido aumenta. Tal fato explica a emissão intensa proveniente do estado trivalente dos íons Pr e Tb dopados nos materiais de YSZ. Outra conclusão importante é o fato dos íons Ti presente na matriz de ZrO_2 atuarem como sensibilizadores, transferindo a energia absorvida para os íon TR^{3+} , como observado pelos espectros de excitação.

O diagrama de níveis de energia dos íons TR^{3+} é comparado com a banda larga de absorção do íon Ti^{3+} (**Figura 5.15**) e pode-se observar que a banda centrada em 33000 cm^{-1} está em ressonância com níveis de energia excitados dos íons terras raras. Este dado indica que o íon Ti^{3+} pode ser utilizado como sensibilizador, em especial para os íons Nd, Sm, Eu, Tb e Dy [30,31,34–36].

Figura 5.15. Diagrama parcial dos níveis de energias dos íons TR³⁺ dopados na matriz de LaF₃ sobrepostos com a banda de absorção oriunda do íon Ti³⁺ na matriz de ZrO₂.

5.1.5. Fotoluminescência na região do UV-Vácuo para os materiais de ZrO₂

Os espectros de emissão (298 K) dos materiais de ZrO₂ não dopado (curva preta) e dopado com íons Ti (vermelha) e Lu³⁺ (azul), sob excitação na região do UV vácuo (90 nm), mostram

bandas largas centradas em torno de 500 nm (**Figura 5.16**). Estes resultados estão em concordância com os espectros de emissão registrados com excitação em 300 nm (**Figura 5.10**). Todos os espectros apresentam perfil espectral idêntico entre si, indicando que todos os materiais possuem o mesmo centro emissor. Dessa forma, como discutido na **Seção 5.1.2**, os materiais também apresentam emissão provenientes do Ti^{3+} , quando excitados na região do UV vácuo, atribuída a transição $^2\text{E} \rightarrow ^2\text{T}_2$. É possível observar um ombro nos espectros de emissão para todos os materiais de ZrO_2 , por volta de 560 nm, que pode ser associado a um desdobramento dos níveis ^2E ou $^2\text{T}_2$.

Figura 5.16. Espectros de emissão (298 K) para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), sob excitação na região do UV vácuo (90 nm).

Os espectros de emissão a baixa temperatura (10 K) dos materiais de ZrO_2 não dopado e dopado com íons Lu^{3+} apresentam duas novas bandas, em 400 e 750 nm (**Figura 5.17**). A banda de emissão centrada em 400 nm é muito intensa e possui semelhança com a banda detectada em materiais de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}^{3+}$ [37] quando excitados na região do UV, e foi atribuído a emissão de Ti^{IV} (transferência de carga). Entretanto, não existem relatos na literatura sobre essa contribuição na região do azul em materiais de ZrO_2 . Estudos reportados para o material

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ [24] mostraram a presença de uma banda de emissão no azul e no infravermelho, quando excitado com laser ultravioleta (266 nm) a baixas temperaturas (77 K), de maneira semelhante ao encontrado nos materiais de ZrO_2 deste trabalho. Bausá atribui as duas bandas a emissão simultânea do íon Ti^{3+} após a absorção de dois fótons [24]. A banda de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$ calculados por DFT para materiais de $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ [13] possui valor de 3,4 eV (365 nm), o que tornaria a emissão de transferência de carga em 400 nm plausível.

Figura 5.17. Espectros de emissão dos materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha) registrados a baixa temperatura (10 K) para, sob excitação na região do UV vácuo (90 nm).

Por outro lado, o espectro de emissão do material de ZrO_2 dopado com íons Ti , sob excitação a 90 nm registrados a baixas temperaturas (**Figura 5.17** - cor vermelha), apresenta apenas uma banda centrada em 510 nm, semelhante ao espectro do material a 298 K (**Figura 5.16**). A única diferença é o deslocamento da banda de emissão para o vermelho no espectro registrado a baixas temperaturas que ainda não foi completamente elucidado. Este comportamento óptico foi observado também para os espectros de ZrO_2 não dopado quando

registrados a baixas temperaturas (77 K), sob excitação em 300 nm. A ausência das bandas de emissão nas regiões do azul e do infravermelho do material de $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ registrados a 10 K ainda não possui interpretação definitiva, porém, o fato pode estar relacionado com a concentração de íons Ti.

A **Figura 5.18** mostra os espectros de excitação para o material de ZrO_2 não dopado, com emissão centrada em 400 e 500 nm, registrados a 300 e 10 K. O espectro registrado a temperatura ambiente (linha vermelha), com emissão centrada em 500 nm, mostra a banda de absorção relativa a transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$ (~ 300 nm). Ademais apresenta a transição relativa ao *band gap* do material, *banda de valência* $\rightarrow$ *banda de condução* (~ 244 nm; 5,1 eV). Estas bandas de absorção contribuem para uma eficiente emissão atribuída ao íon Ti presente na matriz mesmo como impurezas. O espectro registrado a 10 K mostra uma banda de absorção por volta de 300 nm atribuída a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$, sob emissão em 500 nm (**Figura 5.18** – linha azul). Como previsto, a transição do *band gap* da zircônia sofre um deslocamento para maiores energias (235 nm; 5,25 eV). Por outro lado, o espectro de excitação para os materiais de ZrO_2 não dopados, registrados a baixa temperatura, com emissão centrada em 400 nm (**Figura 5.18** - linha preta) apresenta somente a transição do *band gap* do material (235 nm). A banda atribuída a transferência de carga não foi detectada.

O fato de se observar os mesmos perfis dos espectros de emissão do material em alto vácuo (**Figura 5.17**) e em condições normais indica que as “espécies oxigenadas” do ambiente que interagem com a superfície não estão relacionadas com o processo fotoluminescente. Livraghi [14] sugeriu que moléculas de oxigênio interagem com a superfície da zircônia e formam radicais superóxidos após capturar um elétron, confirmados pela técnica de EPR. O processo poderia ocorrer quando a molécula de O_2 captura um elétron advindo da foto-excitação de um íon Ti^{3+} formando um par $[\text{Ti}^{\text{IV}} + \text{O}_2^{\bullet-}]$ (elétron capturado formando radicais superóxido). Entretanto, no espectro de EPR foi detectado a banda com valor de $g = 2,03$, que

juntamente com os dados espectrais de emissão em alto vácuo permite inferir que o elétron foto-excitado está sendo aprisionado em centros de vacância de óxido presentes no material formando espécies $V_O^\bullet$. Essa observação corrobora com a interpretação que os materiais de ZrO_2 possuem uma via de excitação por transferência de carga do tipo $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{IV} + e^-$ (armadilhado) na região espectral do UV-Visível.

Figura 5.18. Espectros de excitação da matriz ZrO_2 não dopada, com emissão centrada em 500 nm, registrado a 300 K (vermelha) e 10 K (azul). Também é ilustrado o espectro de excitação registrado a baixa temperatura (10 K), para emissão centrada em 400 nm (preta).

O dado de EPR (77 K) do material de ZrO_2 após excitação por radiação UV em 253 nm, por 15 minutos (**Figura A.2**) mostra apenas a linha base do experimento, e nenhuma transição é detectada acima do nível de ruído. Este resultado mostra que a excitação na região do UV inativa todos os centros paramagnéticos presentes na amostra, fotoionizando o Ti^{3+} (paramagnético) a Ti^{IV} (diamagnético), bem como preenchendo os *traps* de elétrons completamente, gerando centros diamagnéticos (V_O).

5.1.6. Estudo da luminescência persistente dos materiais de ZrO_2

A luminescência persistente é um fenômeno onde o material continua emitindo luz, de minutos a horas, após cessada a radiação incidente, que pode ser radiação visível, UV, raios-X, raios gama *etc.* A descoberta de novos materiais eficientes com luminescência persistente a base de íons Eu^{2+} [38], na década de 90, retomou as pesquisas na área e aumentou a gama de aplicações. Entretanto, a flutuação dos preços dos óxidos de terras raras pode ser um problema na pesquisa, desenvolvimento, aplicação e manufatura destes materiais estratégicos.

Nos dias atuais, o material de luminescência persistente mais utilizado na maioria das aplicações é o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+};\text{Dy}^{3+}$ que apresenta maior eficiência e disponibilidade comercial utilizando íons terras raras. Dessa forma, torna-se necessário o desenvolvimento de novos materiais que exibam o fenômeno de luminescência persistente, baseados em metais de transição *d*, como uma alternativa aos preços flutuantes, bem como aos desafios contidos na separação dos elementos terras raras. Neste contexto, os íons ativadores luminescente mais comumente utilizados são o de Ti^{3+} [22,29,39], $\text{Mn}^{2+/4+}$ [40,41] e Cr^{3+} [42].

Neste trabalho, os materiais luminescentes persistentes contendo as matrizes ZrO_2 , Lu_2O_3 e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ dopadas com os íons Ti^{3+} foram preparados por meio dos métodos sol-gel e micro-onda. Em particular, foram estudadas as propriedades ópticas do material $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ apresentando seu mecanismo de persistência luminescente. Para o desenvolvimento do mecanismo de persistência foram considerados os dados de emissão persistente, curvas de decaimento e termoluminescência.

A **Figura 5.19** mostra os espectros de emissão de luminescência persistente para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com íon Ti e Lu^{3+} , com tempo de excitação de 2 minutos e tempo de *delay* de 1 minuto entre cessada a irradiação e o registro de seu espectro. Todos os espectros da luminescência persistente dos materiais (**Figura 5.19**) mostram bandas de emissão largas, centradas em torno de 480 nm e de perfil espectral semelhante aos daqueles

materiais sob excitação direta no UV (**Figura 5.10**). Estes resultados indicam que o centro emissor da luminescência persistente é, portanto, o mesmo da fotoluminescência para os materiais de ZrO_2 , ou seja, o íon Ti^{3+} atua como centro ativador. Observa-se um pequeno deslocamento das bandas de emissão para o azul ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$) em relação aos espectros de emissão com excitação direta, indicando a influência dos defeitos na matriz (**Figura 5.19**).

Figura 5.19. Espectros de emissão persistente para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), com tempo de irradiação de 2 minutos e *delay* de medida de 1 minuto.

Com a dopagem dos íons dopantes Ti e Lu^{3+} não foi observado nenhum efeito no perfil espectral nem na posição das bandas na emissão persistente dos materiais de ZrO_2 em relação aos materiais não dopados. Por outro lado, os diferentes íons dopantes (Ti e Lu^{3+}) influenciam na duração da luminescência persistente dos materiais (**Figura 5.19**). A zircônia não dopada possui a emissão persistente mais longa oriunda da impureza, seguida pelo material dopado com Lu^{3+} , e depois aqueles com Ti. Isso indica que apesar dos íons Ti dopados na matriz de ZrO_2 induzirem um aumento de intensidade na fotoluminescência, o efeito para a duração da

luminescência persistente é inversamente proporcional. Já o material $\text{ZrO}_2\text{:Lu}^{3+}$ apresenta tempo de persistência intermediário entre os materiais não dopados e dopados com Ti, indicando uma estrutura de defeitos adequada para a luminescência persistente na temperatura ambiente.

Para se estudar o processo cinético da luminescência persistente dos materiais de ZrO_2 não dopados e dopados com Ti e Lu foram registradas as curvas de decaimento da luminescência e os resultados estão exibidos na **Figura 5.20**.

As curvas isotermas de decaimento são úteis para sondar o processo de luminescência persistente (**Figura 5.20**) e de como os defeitos se relacionam entre si, bem como determinar parâmetros de meia vida de luminescência persistente (τ). As isotermas de decaimento (**Figura 5.20**) para os materiais não dopado e dopado com íons Lu^{3+} mostram perfis de decaimento muito semelhantes, entretanto, o material dopado com íons lutécio apresenta uma queda mais acentuada nos primeiros segundos da curva isoterma (**Figura 5.20** - linha azul). As duas curvas de decaimento para os materiais não dopado e Lu^{3+} apresentam aproximadamente a mesma intensidade após 700 s, devido a alimentação dos estados excitados do íon emissor pelos *traps* de elétrons mais profundos [43]. Este processo demanda maior energia térmica para que o elétron escape da armadilha e possa popular os estados excitados dos íons Ti. A curva isoterma de decaimento para o material $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ mostra um decaimento inicial muito rápido, indicando que o material possui baixa capacidade de armazenamento de energia (elétrons) devido a maior concentração de *traps* rasos.

Figura 5.20. Isoterma de decaimento da luminescência para os materiais de ZrO_2 não dopado (curva preta) e dopado com íons Lu^{3+} (azul) e Ti (vermelha), com tempo de irradiação de 2 minutos.

Para se estimar a ordem cinética do processo da luminescência persistente dos materiais, as curvas isotérmicas de decaimento foram fitadas utilizando uma cinética de segunda ordem, de acordo com a **Equação 5.4**, que é derivada de uma expressão cinética de ordem geral (**Equação 5.3**), onde b é a ordem cinética. A intensidade em um determinado tempo t (I) e a intensidade inicial (I_0) são relacionadas com a concentração relativa de *traps* (n_0) e ao parâmetro α . A **Equação 5.5**, mostra a relação de α com o parâmetro de tempo de vida (τ) da luminescência persistente:

$$(I/I_0)^{(1-b)/b} = 1 + n_0^{b-1}(b-1)s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)t \quad 5.3$$

$$I = I_0/(n_0\alpha t + 1)^2 \quad 5.4$$

$$\alpha = s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \tau^{-1} \quad 5.5$$

O material de ZrO_2 não dopado apresentou uma boa correlação entre os dados experimentais com o ajuste de cinética de segunda ordem, no intervalo de tempo utilizado no experimento, indicando que existe efetivo “re-armadilhamento dos elétrons” nos defeitos mais rasos [43]. O material de ZrO_2 dopado com íons Ti também exibiu boa convergência dos dados experimentais para um ajuste de cinética de segunda ordem e encontra-se de acordo com o fato de que as impurezas de íons Ti atuam como ativadores. A estrutura de defeitos da zircônia não dopada e dopada com Ti são semelhantes, diferindo apenas na concentração dos *traps* (n_0). O parâmetro n_0 possuir um papel importante para os processos de decaimento de luminescência persistente de segunda ordem. Portanto, o material dopado com titânio apresenta um valor menor de tempo de vida (4,00 s) comparado com o material não dopado (8,55 s).

Figura 5.21. Isotermas de decaimento da luminescência para os materiais de ZrO_2 não dopado (quadrados) e dopado com íons Lu^{3+} (círculos) e Ti (triângulos), com ajustes para cinética de segunda ordem.

No caso do material de ZrO_2 dopado com íon Lu a convergência entre o dado experimental ajustado para uma cinética de segunda ordem é menor do que nos dois casos anteriores. O tempo de vida para o decaimento da luminescência do ZrO_2 dopado com íons Lu é intermediário (6,67 s) entre os valores do material não dopado e dopado com Ti. Isso demonstra que o mecanismo é menos associado a uma cinética de segunda ordem e consequentemente a uma estrutura de defeitos distinta dos materiais dopado com Ti e não dopado.

A **Figura 5.22** apresenta as curvas de termoluminescência (TL) dos materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com íons Ti e Lu para obter informações respeito das posições de energias atribuídas aos defeitos. É possível observar que todos os materiais apresentam curvas termoluminescentes semelhantes com três eventos em torno de 90, 180 e 250 °C, que estão relacionados a defeitos estruturais, corroborando com a emissão de luz oriunda da luminescência persistente. A atribuição da natureza dos defeitos não é uma tarefa fácil, porém os eventos estão presentes no material não dopado, o que permite inferir que os defeitos são próprios da matriz de ZrO_2 e provavelmente associados a vacâncias de oxigênio e centros aceptores de elétrons (*e.g.* Ti^{IV}).

Figura 5.22. Curvas de emissão termoluminescente (TL) dos materiais de ZrO_2 não dopado (esquerda) e dopado com íons Ti (centro) e Lu^{3+} (direita), apresentando deconvoluções de cinética de segunda ordem.

Para um melhor entendimento das propriedades termoluminescentes as curvas foram deconvoluídas utilizando o programa *TlAnal* [44] obtendo parâmetros de deconvolução que estão listados na **Tabela 5.1**. O material de ZrO_2 (não dopado) apresenta três componentes de deconvolução, associados aos defeitos com energias de 0,86, 1,02 e 1,17 eV, cujos valores são muito semelhantes ao do material dopado com Ti (0,81, 1,00 e 1,16 eV). Observa-se que após a dopagem com íons Ti na matriz de zircônia o defeito estrutural associado a energia de 1,00 eV apresenta-se mais intenso que os demais. Este resultado indica que com a dopagem de Ti na matriz aumenta a intensidade termoluminescente sugerindo que os defeitos sejam originados dos íons titânio.

Por outro lado, o material dopado com íons Lu^{3+} apresenta defeitos estruturais com valores de energia em 0,86, 1,06 e 1,20 eV, que também são semelhantes aos dos materiais não dopado e dopado com Ti (**Figura 5.22**), porém com um defeito adicional com energia em 1,27 eV. Este novo defeito é atribuído a inclusão de íon Lu^{3+} no cristal de zircônia formando uma vacância de oxigênio por compensação de carga. No geral, a curta duração da luminescência persistente dos de todos os materiais pode ser atribuída também a presença de defeitos estruturais em temperaturas abaixo de 0 °C, que sofrem rápido esvaziamento pela absorção de energia térmica (kT).

Tabela 5.1. Parâmetros de ajuste das curvas de emissão termoluminescente para os materiais de ZrO_2 não dopado e dopados com os íons Ti e Lu.

ZrO_2 <i>Traps</i>	Não dopado			Ti			Lu			
	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	4°
Energia / eV	0,86	1,02	1,17	0,81	1,00	1,16	0,86	1,06	1,20	1,27
$s' / 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	4,04	1,8	1,12	6,44	9,37	9,13	2,53	4,04	3,60	5,10

Os dados espectroscópicos experimentais na região UV Vácuo-UV-Visível, juntamente com as curvas de decaimento da luminescência persistente e de emissão termoluminescente permitem desenvolver um mecanismo para luminescência persistente da zircônia dopada com íons Ti (**Figura 5.23**). O mecanismo foi desenvolvido com base no primeiro mecanismo para materiais luminescentes persistentes *i.e.* $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$ reportado por Aitasalo *et al* [45].

Figura 5.23. Mecanismo de luminescência persistente para o material de ZrO_2 dopado com íons Ti^{3+} .

O valor do *band gap* (5,25 eV) da matriz zircônia foi obtido por meio de medidas de luminescência na região do UV-Vácuo. Para determinar a posição do estado fundamental (t_{2g}) do íon Ti^{3+} no *band gap* da matriz (**Figura 5.23**) foi utilizada a transição de transferência de carga $[\text{O}(2p)] + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, de acordo com a teoria de Dorenbos [46–48]. Os dados espectrais de excitação e emissão dos materiais na região do UV-Vis foram utilizados para determinar o

desdobramento das transições entre o estado fundamental e o excitado do íon Ti^{3+} . E por final, as energias dos *traps* foram obtidas pela deconvolução das curvas de termoluminescência.

O mecanismo proposto (**Figura 5.23**) envolve a excitação de um elétron do nível fundamental t_{2g} do íon Ti^{3+} para o estado excitado e_g do Ti^{3+} que se sobrepõe ao nível $[\text{Ti}^{\text{IV}} + e^-]$, devido a pequena diferença entre os dois níveis de energia. Devido à pequena energia de gap, os níveis excitados do Ti^{3+} se encontram parcialmente sobrepostos com a banda de condução. Os elétrons podem ser facilmente promovidos aos níveis excitados do Ti por absorção de fótons e serem injetados na banda de condução do ZrO_2 e depois decaírem para os defeitos estruturais e serem armadilhados nos *traps*. O processo reverso é iniciado pela absorção de energia térmica (kT), permitindo os elétrons serem promovidos para banda de condução populando o nível e_g do íon Ti^{3+} . A relaxação radiativa do sistema é atribuída a transição $e_g \rightarrow t_{2g}$ do íon Ti^{3+} que ocorre com a liberação de um fóton de comprimento de onda equivalente ao da emissão observada.

De modo a confirmar as evidências científicas da origem da luminescência advinda do íon Ti na matriz de ZrO_2 foi também estudado as propriedades espectroscópicas de outro sistemas tais como: as matrizes de Lu_2O_3 e de oxissulfeto de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$; TR: La, Gd e Y) dopado com íons Ti e Mg^{2+} .

5.2. Processos fotoluminescentes dos materiais de óxidos e oxissulfetos dopados com íons Ti e Mg^{2+}

Neste parte do trabalho foi preparado o material luminescente a partir da matriz de Lu_2O_3 dopada com os íons Ti e Mg^{2+} utilizando o método assistido por micro-ondas. O óxido Lu_2O_3 possui dois sítios de coordenação (C_2 e S_6) ambos hexacoordenados, onde o sítio S_6 apresenta centro de inversão. Além do mais, o ambiente químico com seis ligantes oxigênio é comum em

compostos que contém o íon Ti^{3+} , e este íon metálico que está inserido na matriz de Lu_2O_3 não sofre compensação de carga (Ti^{3+} substituindo Lu^{3+}). Em relação ao raio iônico entre os dois cátions (Ti^{3+} e Lu^{3+}) observa-se uma diferença de cerca de 20%, o que indica que a baixas concentrações de dopante a chance de haver segregação de fase é baixa, segundo a *lei Vergard* [49]. Dessa forma, o composto de Lu_2O_3 possui um ambiente químico favorável para se estudar as propriedades espectroscópicas do íon Ti^{3+} . A dopagem aliovalente com íons Mg^{2+} foi estudada para obter as informações sobre a influência do co-dopante nas propriedades fotoluminescentes, de maneira análoga aos estudos dos materiais dopados com os íons Pr-Gd e Tb-Gd (Seção 5.1.4).

As matrizes de oxissulfeto de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$; TR: La, Gd e Y) dopadas com íons Ti foram preparadas pelo método de micro-ondas para se avaliar a influência do ambiente químico mais polarizável em função da presença de átomos de enxofre. O sítio de coordenação para todos os oxissulfetos preparados possuem simetria pontual C_{3v} com sete ligantes (três átomos de enxofre e quatro de oxigênio). As matrizes de oxissulfeto também foram co-dopadas com íons Mg^{2+} para se checar a influência na intensidade de emissão.

5.2.1. Fotoluminescência dos materiais de Lu_2O_3 dopados com Ti e Mg^{2+}

Os espectros de excitação dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ (Ti: 0,25; Mg: 0 e 1,5 mol-%) preparados pelo método de micro-ondas foram registrados com emissão monitorada em 520 nm a temperatura ambiente (**Figura 5.24** - esquerda superior). Esses espectros exibem uma banda de absorção larga de 250 a 350 nm, com máximo em torno de 290 nm (sem co-dopagem com Mg^{2+}) e 310 nm (co-dopado com Ti e Mg). As bandas foram atribuídas às transições intraconfiguracionais *d-d* em um sítio octaédrico distorcido do íon Ti^{3+} , bem como a estado de transferência de carga [21]. A banda de excitação dos materiais Lu_2O_3 quando co-dopados com íons Mg^{2+} sofrem um aumento de intensidade e um deslocamento para região do vermelho,

como já observado nos materiais de ZrO_2 dopados com íons Ti (**Figura 5.11**), devido ao aumento da concentração de íons Ti^{3+} [14].

Figura 5.24. Espectros de excitação (esquerda superior) e emissão (direita superior) dos materiais de Lu_2O_3 co-dopados com íons Ti e Mg^{2+} . Espectro de emissão deconvoluído em componentes Gaussianas para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti,Mg}$ (esquerda inferior). Perfil de intensidade dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti,Mg}$ em função da concentração de Ti (direita inferior).

O resultado indica que a presença do co-dopante aliovalente Mg^{2+} , substituído no sítio de Lu^{3+} , está reduzindo os íons $\text{Ti}^{IV} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, pelo o efeito de formação de vacâncias de oxigênio que atuam como centro redutor. O mesmo efeito foi sondado e discutido em detalhes na **Seção 5.1.4**

utilizando materiais de ZrO_2 dopados com íons Pr-Gd e Tb-Gd. É sabido que a transição de transferência de carga do Ti^{3+} gera um par $[\text{Ti}^{\text{IV}} + e^-]$, onde o elétron é armadilhado em defeitos do material. Portanto, o espectro de absorção dos materiais de Lu_2O_3 dopado com íons Ti e Mg^{2+} é caracterizado por duas transições, uma em 286 nm relativo a transferência de carga ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + e^-$), e outra centrada em cerca de 320 nm atribuída a transição intraconfiguracional $d-d$ do íon Ti^{3+} .

Os espectros de emissão dos fósforos $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti},\text{Mg}$ (Ti: 0,25; Mg: 0 e 1,5 mol-%) preparados pelo método de micro-ondas, foram registrados com excitação centrada em 310 nm, a temperatura ambiente (**Figura 5.24** – direita superior). Os espectros de emissão exibem uma banda larga de alta intensidade, com máximo em 520 nm, e um ombro por volta de 650 nm. A banda de emissão é atribuída a transição intraconfiguracional ($d-d$) do íon Ti^{3+} ocupando um sítio octaédrico distorcido [7,43]. O máximo da banda de emissão larga em 520 nm é similar a banda dos materiais de ZrO_2 dopado com íons Ti. A adição de co-dopante Mg^{2+} não altera o formato da banda, porém possui influência na intensidade de emissão, gerando um aumento de cerca de 10 vezes na luminescência do material (**Figura 5.24** – direita superior). O aumento da intensidade de emissão em função da co-dopagem está em concordância com o efeito de redução de centros de Ti pela geração de vacância de óxidos.

A deconvolução analítica do espectro de emissão do material de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti},\text{Mg}^{2+}$ (**Figura 5.24** - esquerda inferior) mostra que a banda de emissão é composta de 3 componentes Gaussianas centradas em 22170 cm^{-1} (450 nm), 19000 cm^{-1} (526 nm) e 15900 cm^{-1} (628 nm). Todas as componentes são atribuídas as transições do íon Ti^{3+} em sítios de coordenação diferentes no material de Lu_2O_3 . O mesmo foi observado para o material de ZrO_2 dopado com íons Ti, que apresenta bandas em 13000 , 19000 e 25000 cm^{-1} quando excitado na região do UV vácuo, em baixas temperaturas. Como citado anteriormente, também é possível identificar bandas de emissão semelhantes nos materiais $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ sob excitação na região do UV.

O gráfico de intensidade de luminescência em função da concentração de íons Ti (**Figura 5.24** - direita inferior) apresenta um máximo em 0,25 mol-% de titânio, evidenciando que os valores de 0,5, 1,0 e 1,5 mol-% mostram a contribuição da supressão de luminescência por concentração.

5.2.2. Fenômeno da luminescência persistente de $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}^{2+}$

A emissão da luminescência persistente da matriz de Lu_2O_3 dopada com íons Ti e co-dopada com Mg^{2+} foi observada para todos os materiais, porém os compostos co-dopados com Mg^{2+} apresentam um tempo de persistência mais longo. Isso se deve a formação de defeitos estruturais característicos proveniente da substituição aliovalente dos íons Mg^{2+} em sítios de Lu^{3+} . O espectro de emissão persistente do material de Lu_2O_3 dopado com íons Ti e Mg^{2+} (Ti: 0,1; Mg: 1,5 mol-%), foi registrado após 30 segundos cessada a irradiação, com excitação prévia centrada em 310 nm por 3 minutos (**Figura 5.25**).

Figura 5.25. Espectro de emissão de luminescência persistente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Ti,Mg}$ registrado após 30 segundos cessado a irradiação,

O espectro de emissão exibe uma banda larga com máximo centrado em 21170 cm^{-1} (470 nm), composta de duas contribuições gaussianas, uma em 19050 e outra em 22800 cm^{-1} (**Figura 5.25**). As duas contribuições também estão presentes no espectro de fotoluminescência ilustradas na **Figura 5.24**, porém a contribuição do decaimento da luminescência persistente é maior para banda em 19050 cm^{-1} .

A curva de emissão termoluminescente do material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti,Mg}$ ($0,1$ e $1,5\text{ mol-\%}$) preparado pelo método de micro-ondas é apresentada na **Figura 5.26**, previamente irradiado em 254 nm por 3 min com tempo de espera de 5 min após cessada a irradiação. A partir da deconvolução da curva de termoluminescência foram calculadas as energias dos *traps* utilizando o programa *TAnal v.1.0.3* [44]. A curva foi ajustada para uma cinética de 2^{a} ordem, que sugere que o re-armadilhamento do elétron é significativo.

Figura 5.26. Curvas de emissão termoluminescente, juntamente com a deconvolução com a energia relativa dos *traps*, para o material $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti,Mg}$.

A deconvolução exibe uma banda de alta intensidade em aproximadamente 180 °C e duas bandas de baixa intensidade nas regiões de 50 e 70 °C (**Figura 5.26**), que são atribuídas à presença de defeitos no material que atuam como armadilhas de elétrons ou buracos. As duas bandas TL de baixa intensidade em torno de 50 e 70 °C contribuem no armazenamento de energia do material em baixas temperaturas, apresentando o fenômeno de luminescência persistente. Por outro lado, a banda de maior intensidade em torno de 180 °C (**Figura 5.26**) está situada em uma temperatura muito alta para a liberação da energia do material a temperatura ambiente. Portanto, este material pode atuar como um sensor de luminescência persistente em temperaturas mais altas, devido as energias de *trap* serem oriundas de defeitos profundos.

A presença das bandas termoluminescentes são oriundas de defeitos do tipo vacância de óxido causados pela dopagem de Mg^{2+} em sítios de Lu^{3+} , como descrito nas **Equações 5.6 e 5.7**. O defeito causado por vacâncias de óxido é o mais provável dentre as combinações dadas pelo modelo de Kruger-Vink, devido a menor energia relativa necessária para se extrair o oxigênio da matriz de Lu_2O_3 .

De posse das informações de *band gap* reportado na referência [50], juntamente com os dados de excitação, emissão e dos *traps* de termoluminescência dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti},\text{Mg}^{2+}$, foi proposto o mecanismo ilustrado na **Figura 5.27** tomando como base o modelo de luminescência persistente de Aitasalo [51]. O processo pode ser resumido nas seguintes etapas:

- i) Sob irradiação UV, os elétrons são promovidos do nível fundamental t_{2g} do íon Ti^{3+} para os níveis excitados e_g , parcialmente sobreposto com a banda de condução;
- ii) A sobreposição dos níveis 3d com a banda de condução permite a migração de elétrons para os *traps* que promove a fotoionização gerando o par $[\text{Ti}^{\text{IV}} + e^-]$;

iii) o processo reverso da migração do elétron das armadilhas para a banda de condução ocorre com o ganho de energia térmica (kT). Os elétrons que escapam do armadilhamento podem se recombinar com um centro de titânio [$\text{Ti}^{\text{IV}} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$] decaindo radiativamente do estado excitado para o estado fundamental do íon Ti^{3+} com emissão de luz azulada.

Figura 5.27. Mecanismo de luminescência persistente para o material de Lu₂O₃ dopado com íons Ti e Mg²⁺.

5.2.3. Fotoluminescência dos materiais de $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}^{2+}$

Os espectros de excitação 3d (**Figura 5.28** - parte superior) dos materiais oxissulfetos $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (La, Gd e Y) não dopados apresentam banda larga de excitação em torno de 250 nm para todos os compostos, associada a uma banda larga de emissão em grande parte do espectro visível como mostrada na curva de nível. As bandas de excitação dos materiais são atribuídas a absorção da matriz (**Figura 5.28** - superior), uma vez que os *band gaps* são 270 nm ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$) [52,53], 258 nm ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) [54] e 225 nm ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) [55].

Os espectros de emissão para os materiais não dopados (**Figura 5.28** - parte inferior) apresentam banda larga para $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\lambda_{\text{máx}}$: 475 nm) e $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\lambda_{\text{máx}}$: 575 nm) característica de emissão de defeitos intrínsecos. Os materiais de oxissulfeto de terras raras podem gerar defeitos intrínsecos ao perder átomos de enxofre e oxigênio. Por outro lado, o espectro de emissão do $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopado (**Figura 5.28** - parte inferior direita) apresenta bandas de emissão finas características de íons terras raras sobrepostas com a banda larga da matriz. A emissão é compatível com a de íons TR^{3+} presentes como impurezas no precursor de Y_2O_3 e o componente principal atribuída a transição intraconfiguracionais $4f^n$. A presença de impurezas não

Figura 5.28. Contorno relativo a excitação 3d dos materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopados (parte superior esquerda, centro e direita). Espectros de emissão relativo ao máximo de excitação no mapa 3d, para os materiais $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ e $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ não dopados (parte superior esquerda, centro e direita).

intencionais de TR nos precursores de Y_2O_3 é bem comum, uma vez que é quimicamente muito difícil obter um óxido de terra rara com alta pureza. A química das terras raras se dá pela diferença de raio entre si, que varia apenas 20% para os 17 elementos.

Os espectros de excitação (**Figura 5.29** - esquerda) dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ co-dopados com Ti e Mg^{2+} mostram o surgimento de uma banda larga de alta intensidade, centrada em 340 nm ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$), 360 nm ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) e 370 nm ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) atribuída a transição *d-d* intraconfiguracional do íon Ti^{3+} . Um ombro presente em todas as bandas de excitação, em aproximadamente 400 nm, é atribuído a transição de transferência de carga $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$. A banda de excitação para o $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ apresenta intensidade muito menor que os demais materiais,

indicando que a emissão relacionada está sofrendo supressão por vias não-radiativas. Vale ressaltar que, para o material $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, é possível observar a transição do íon Gd^{3+} ($^8\text{S} \rightarrow ^6\text{I}_J$) indicando uma transferência de energia via dipolo elétrico $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$.

Figura 5.29. Espectros de excitação (esquerda) e emissão (direita) dos materiais material $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (R: La (preto), Gd (azul) e Y (vermelho)).

Os espectros de emissão das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR^{3+} : La, Gd e Y) co-dopadas com os íons Ti e Mg (**Figura 5.29** - direita) mostram uma banda larga de alta intensidade, centrada em 590 nm ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$), 615 nm ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) e 625 nm ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) atribuídas a transição $d-d$ intraconfiguracional do íon Ti^{3+} [26,56]. A banda de emissão possui dois ombros, um por volta de 450 nm e outro na região do vermelho. Este perfil espectral é apresentado para todos os materiais $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ e $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti}$ preparados neste trabalho, bem como para o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$ reportado na referência [24], que se deve a emissão característica do íon. Alguns trabalhos na literatura atribuem a emissão no infravermelho próximo em materiais dopados com íons Ti a formação de pares $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{\text{IV}}$ [26].

Os espectros de emissão dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ co-dopados com íons Ti e Mg (**Figura 5.29** - direita) possuem banda larga, devido a interação do metal Ti^{3+} ($3d^1$) com o

campo ligante. Além disso, os íons de metais de transição *d* apresentam grande deslocamento ΔR oriundo do campo ligante causando o alargamento da banda devido ao acoplamento vibracional. O deslocamento das bandas de emissão dos oxissulfetos para região do vermelho comparados aos materiais óxidos (ZrO_2 e Lu_2O_3) se deve ao fato da presença de ligantes S^{2-} de campo mais fraco em relação ao O^{2-} . Também, o íon Ti^{3+} inserido no ambiente químico dos oxissulfetos (4 ligantes O^{2-} , 3 ligantes S^{2-}) possuem desdobramento de níveis de energia (Δ) menor do que quando inserido em um ambiente de óxido.

Dentro da série de oxissulfetos de terras raras observa-se também um deslocamento para o vermelho de 590 (La) para 615 (Gd) e 625 nm (Y) (**Figura 5.29** – direita) devido as diferenças nas interações do campo ligante. O desdobramento do campo cristalino varia com o inverso raio iônico, dessa forma, quanto maior o raio, menor o desdobramento. Um modelo para explicar a deslocamento para o vermelho da banda será proposto e discutido.

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado (**Figura 5.30**) das matrizes La_2O_2S , Gd_2O_2S e Y_2O_2S mostram que os materiais possuem tempo de vida de emissão da ordem de 280, 380 e 418 μs , respectivamente. Este resultado apresenta-se em boa concordância com os dados de luminescência de titânio em diferentes materiais cerâmicos e vidros reportados na literatura [37,56]. O tempo de vida da ordem de microssegundos mostra que a transição envolvida é proibida por Laporte ($\Delta l = \pm 1$) e permitida por spin ($\Delta S = 0$). O ajuste bi-exponencial mostra que o titânio possivelmente ocupa dois sítios diferentes.

Figura 5.30. Curvas de decaimento de luminescência das matrizes $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ onde TR: La (preto), Gd (azul) e Y (laranja), com ajuste exponencial (linhas vermelhas).

A **Figura 5.31** apresenta o desdobramento de níveis de energia para os íons Ti^{3+} coordenados em um sítio octaédrico, e na presença de distorção trigonal. O estado ${}^2\text{D}$ dos íons $3d^1$ em um campo octaédrico desdobra-se no estado ${}^2\text{T}_2$ (fundamental) e ${}^2\text{E}$ (excitado), com separação de energia dado por $10Dq$. Em simetria trigonal, o estado fundamental ${}^2\text{T}_2$ é desdobrado em estados ${}^2\text{A}_2$ e ${}^2\text{E}_2$. A posição de menor energia entre os dubletos ${}^2\text{E}_2$ e ${}^2\text{A}_2$ é determinada se o octaedro é alongado ou comprimido, respectivamente, ao longo do eixo z . Utilizando esse modelo, é possível atribuir a banda excitação dos materiais com a transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{E}$, enquanto que a emissão se dá pela transição ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{A}_2$. Outro exemplo é a forte absorção na região de 260-280 nm observada para $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ [25] que é atribuída a altas concentrações de Ti^{3+} . Além disso, o espectro de absorção de Ti^{3+} na matriz de YAlO_3 [57], onde o Ti^{3+} substitui o Al^{3+} com simetria ortorrômbica, é composto por duas bandas absorção largas com pico em 434 e 492 nm, com separação de energia devido ao desdobramento dos estados excitados ${}^2\text{E}$. Enquanto que a emissão do mesmo composto possui banda larga com máximo em 605 nm. Estes dados de absorção e luminescência reportados na literatura indicam que os

materiais a base de oxissulfetos de terras raras comportam-se opticamente de maneira semelhantes.

Figura 5.31. Esquema de níveis de energia para o Ti^{3+} em simetrias octaédricas, e trigonais. Poliedro de coordenação de simetria C_{3v} presente nos materiais R_2O_2S .

5.2.4. Luminescência persistente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}^{2+}$

As curvas de decaimento da luminescência persistente dos materiais de $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ co-dopados com íons Ti e Mg^{2+} foram registradas após 30 segundos cessadas a excitação, sob irradiação em 366 nm por 5 minutos (**Figura 5.32** - esquerda). As curvas de decaimento mostram que o material $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ apresenta o tempo de persistência mais longo entre as amostras, sendo possível observar a luminescência do material mesmo após algumas horas cessada a excitação. O tempo de luminescência persistente do material $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ é ligeiramente mais curto que o material de Y^{3+} , entretanto, o material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ apresenta tempo de persistência mais curta entre todos os materiais sintetizados. Esta característica se deve provavelmente a diferentes estruturas de defeitos gerados nos diferentes materiais. Vale ressaltar que o método de micro-ondas utilizado para preparar os materiais pode gerar defeitos estruturais além dos existentes devido a co-dopagem.

Também foram registradas as curvas de emissão termoluminescente dos materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$, com irradiação em 366 nm por 5 minutos, registradas com 5 minutos após cessada a excitação (**Figura 5.32** - direita) para estudar a estrutura de defeitos do material. Pode se observar pelas curvas de termoluminescência que os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ (Y e Gd) apresentam perfis muito semelhantes (**Figura 5.32** – direita; linhas azul e vermelha) com evento muito intenso próximo a temperatura ambiente, condição adequadas para luminescência persistente. Entretanto, a curva de termoluminescência do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ti},\text{Mg}$ apresenta estrutura de defeitos bem diferente

Figura 5.32. Isotermas de decaimento da luminescência persistente para os materiais $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR: La (curva preta), Gd (azul) e Y (vermelha)) co-dopados com íon Ti e Mg^{2+} . Curvas de emissão termoluminescente, para o material $\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$ (TR: La (curva preta), Gd (azul) e Y (vermelha)) co-dopados com íon Ti e Mg^{2+} .

dos demais materiais, possuindo baixa densidade de defeitos estruturais próximos a temperatura ambiente (**Figura 5.32** – direita; linha de cor preta). O resultado de TL indica que o material não possui luminescência persistente de longa duração, como corroborado pelas curvas de decaimento.

De posse das informações de *band gap* [50], dados de excitação e emissão e dos *traps* de termoluminescência foram propostos os mecanismos como ilustrados nas **Figuras 5.33, 5.34 e 5.35**, baseado no modelo de Aitasalo [51]. O processo do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ pode ser resumido nas seguintes etapas (**Figuras 5.33**):

Figura 5.33. Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+} .

- i) Sob irradiação na região UV, os elétrons são promovidos do nível fundamental 2E para os níveis excitados 2E do íon Ti^{3+} que estão parcialmente sobreposto com a banda de condução.
- ii) Considerando que existe sobreposição dos níveis 3d com a banda de condução (BC), alguns elétrons podem migrar para os defeitos. Esse processo pode ocasionar a fotoionização gerando o par $[\text{Ti}^{\text{IV}} + e^-]$, após o elétron ser aprisionado no defeito.
- iii) o processo reverso da migração do elétron das armadilhas para a banda de condução ocorre com o ganho de energia térmica (kT). A relaxação radiativa do sistema é atribuída a transição $^2E \rightarrow ^2A_2$ do íon Ti^{3+} que ocorre com a liberação de um fóton de comprimento de onda equivalente ao da emissão observada.

Figura 5.34. Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+} .

O mecanismo da luminescência persistente do material $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ é semelhante para os materiais de oxissulfeto de gadolínio e ítrio, como ilustrado nas **Figuras 5.34 e 5.35** como esperado devido a semelhança dos raios iônicos das terras raras.

Figura 5.35. Mecanismo de luminescência persistente para o material de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ dopado com íons Ti e Mg^{2+} .

5.3. Materiais luminescentes aplicáveis em LEDs

Os materiais luminescentes com aplicação em LEDs estão em destaque nos dias de hoje pela larga utilização destes fósforos para a fabricação de lâmpadas de iluminação de estado sólido que são mais eficientes e duráveis que as análogas halógenas e fluorescentes. Neste trabalho foi preparado o fósforo $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado com íons Ce^{3+} para checar a viabilidade de obtenção desse composto pelo método assistido por micoro-ondas, bem como montar um dispositivo de iluminação de estado sólido.

5.3.1 Comportamento fotoluminescente do material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$

O efeito do fluxo nas propriedades ópticas foi estudado por espectroscopia de fotoluminescência e medidas de rendimento quântico. A **Figura 5.36** (esquerda - linha preta) mostra os espectros de excitação e emissão para os materiais obtidos com 5 % de BaF_2 . O espectro de excitação mostra duas bandas de absorção centradas em 342 e 459 nm, relacionada a absorção dos íons Ce^{3+} promovendo os elétrons f do estado fundamental ($^2F_{5/2}$) aos estados excitados $5d^1$ da estrutura cúbica distorcida. O material YAG:Ce mostra banda de emissão larga (largura a meia altura: 3600 cm^{-1}) centrada em 550 nm e a sua deconvolução gera duas bandas atribuídas **Figura 5.36** (esquerda - linha verde e roxa) ao desdobramento do campo cristalino

Figura 5.36. Dados de luminescência dos materiais $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ sintetizados com BaF_2 como fluxo (esquerda). Rendimento quântico absoluto da emissão do íon Ce^{3+} para as diferentes concentrações de BaF_2 utilizadas na preparação do fósforo (direita).

do íon Ce^{3+} . A banda em maior energia é atribuída a transição $5d^1 \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ e a de menor energia é oriunda da transição $5d^1 \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$.

A diferença dos níveis energia ${}^2\text{F}_{5/2}$ e ${}^2\text{F}_{7/2}$ para todos os materiais não variam grandemente entre si ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), muito acima da energia kT da temperatura ambiente (207 cm^{-1}), dessa forma a absorção proveniente de elétrons populando o estado excitado ${}^2\text{F}_{7/2}$ pode ser negligenciado. Um deslocamento de 200 cm^{-1} para o azul é observado com a variação de concentração do fluxo e pode ser relacionado a pequenas variações na concentração do íon ativador na rede cristalina [58].

A **Figura 5.36** (direita) mostra o rendimento quântico da fotoluminescência em função da concentração de BaF_2 utilizado na preparação. O rendimento quântico (ϕ) dos materiais não varia grandemente em função da concentração de BaF_2 ($\phi = 70$ a 80%) tendo em vista que a concentração dos íons Ce^{3+} deve ser apenas sofrer um leve decréscimo. Para a amostra com 10% é possível observar um aumento no rendimento quântico indicando que a concentração de íons Ce^{3+} está diminuindo, dessa forma as contribuições das relaxações não-radiativas ativadas por concentração se tornam menos importantes e o rendimento quântico é maior.

De posse dos dados espectroscópicos, o material foi avaliado como bom candidato para montar um dispositivo de iluminação de estado sólido, utilizando um LED de alta potência de emissão em 450 nm (GaN). Uma determinada quantidade ($\sim 0,1 \text{ g}$) do fósforo $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ foi dispersado em um polímero de silicone de maneira a se obter uma mistura homogênea. A mistura (polímero e fósforo) foi então transferida para um molde plástico e submetido a tratamento térmico de 100°C para cura do polímero. O dispositivo montado pode ser

visualizado na **Figura 5.37**, onde é possível observar que o LED sem a capa de fósforo emite luz azul, enquanto que quando recoberto emite luz branca de alta intensidade.

Figura 5.37. Montagem de um dispositivo de iluminação de estado sólido com utilizando um LED azul (450 nm) de 5 W de potência, recoberto com capa de silicone contendo o fósforo YAG:Ce³⁺ disperso. A parte superior da figura mostra o LED desligado com (esquerda) e sem a presença (direita) da capa de silicone, enquanto que a parte inferior mostra a situação com o LED ligado.

Nesta primeira etapa, observa-se que foi fabricado um LED de luz branca contendo o material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ como camada emissora inserida em um polímero óptico de silicone, com excitação na região do azul (~450 nm).

REFERÊNCIAS

- [1] Blasse, G.; Grabmaier, B.C. **Luminescent Materials**. Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [2] Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- [3] Bartolo, B. Di **Optical Interactions in Solids**. Singapore: World Scientific Books, 2010.
- [4] Yen, W.M.; Levenson, M.D. **Lasers, Spectroscopy and New Ideas: A Tribute to Arthur L. Schawlow**. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [5] Harrison, D.E.; Melamed, N.T.; et al. A New Family of Self-Activated Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 110, n. 1, p. 23, 1963.
- [6] Sarver, J.F. Preparation and Luminescent Properties of Ti-activated Zirconia. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, n. 2, p. 124–128, 1966.
- [7] Cong, Y.; Li, B.; et al. Long lasting phosphorescent properties of Ti doped ZrO₂. *Journal of Luminescence*, v. 126, p. 822–826, 2007.
- [8] Phatak, G.M.; Gangadharan, K.; et al. Luminescence properties of Ti-doped gem-grade zirconia powders. *Bulletin of Materials Science*, v. 17, n. 2, p. 163–169, 1994.
- [9] Zhao, W.; Wu, H.; et al. Blue-emitting yttria-stabilized tetragonal zirconia nanoparticles capped by PVA. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 3, p. 868–871, 2011.
- [10] Petrik, N.G.; Taylor, D.P.; et al. Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 9, p. 6770, 1999.
- [11] Smits, K.; Grigorjeva, L.; et al. Intrinsic defect related luminescence in ZrO₂. *Journal of Luminescence*, v. 131, n. 10, p. 2058–2062, 2011.
- [12] Hahn, R.; Berger, S.; et al. Bright visible luminescence of self-organized ZrO₂ nanotubes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 14, n. 2, p. 285–288, 2010.
- [13] Gallino, F.; Valentin, C. Di; et al. Band gap engineering of bulk ZrO₂ by Ti doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 17667–17675, 2011.
- [14] Livraghi, S.; Olivero, F.; et al. Titanium Ions Dispersed into the ZrO₂ Matrix: Spectroscopic Properties and Photoinduced Electron Transfer. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 18553–18558, 2010.
- [15] Gionco, C.; Paganini, M.C.; et al. Paramagnetic defects in polycrystalline zirconia: An EPR and DFT study. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 11, p. 2243–2253, 2013.

- [16] Cong, Y.; Li, B.; et al. Synthesis and Optical Property Studies of Nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Ti}$ Long-Lasting Phosphors. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 155, n. 11, p. 195–198, 2008.
- [17] Cong, Y.; Li, B.; et al. Effect of Oxygen Vacancy on Phase Transition and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline Zirconia Synthesized by the One-Pot Reaction. *Society*, p. 13974–13978, 2009.
- [18] Chen, Y.; Liu, B.; et al. The temperature effect of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ luminescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 537, p. 31–35, 2005.
- [19] Rodrigues, L.C. V.; Hölsä, J.; et al. Defect to R^{3+} energy transfer: colour tuning of persistent luminescence in CdSiO_3 . *Journal of Materials Chemistry C*, v. 2, n. 9, p. 1612–1618, 2014.
- [20] Iwasaki, K.; Takahashi, Y.; et al. Photoluminescence in Bazirite Crystal by Addition of Impurity Ions. *Key Engineering Materials*, v. 445, p. 221–224, 2010.
- [21] Iwasaki, K.; Takahashi, Y.; et al. Blue photoluminescence, greenish-blue afterglow and their Ti-concentration dependence in rare earth-free bazirite-type $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_3\text{O}_9$. *Optics Express*, v. 17, n. 20, p. 18054–18062, 2009.
- [22] Takahashi, Y.; Masai, H.; et al. Afterglow in synthetic bazirite, $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$. *Journal of Ceramic Society of Japan*, v. 116, p. 357–360, 2008.
- [23] Dalhoeven, G.A.M.; Blasse, G. On the Luminescence of Titanium-Doped Lithium Zirconate (Li_2ZrO_3). *Journal of Solid State Chemistry*, 1981.
- [24] Bausá, L.E.; Vergara, I.; et al. Ultraviolet laser excited luminescence of Ti-sapphire. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2, p. 9919–9925, 1990.
- [25] Wong, W.C.; McClure, D.S.; et al. Charge-exchange processes in titanium-doped sapphire crystals. I. Charge-exchange energies and titanium-bound excitons. *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 9, p. 5682–5692, 1995.
- [26] Gaft, M.; Nagli, L.; et al. The nature of red luminescence of natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. *Mineralogy and Petrology*, v. 85, n. 1-2, p. 33–44, 2005.
- [27] Kodama, N.; Yamaga, M. Crystal characterization and optical spectroscopy of Ti^{3+} doped CaGdAlO_4 crystals. *Physical Review B*, v. 57, n. 2, p. 811–817, 1998.
- [28] Andrade, L.H.C.; Lima, S.M.; et al. Long Fluorescence Lifetime of Ti^{3+} -Doped Low Silica Calcium Aluminosilicate Glass. *Physical Review Letters*, v. 100, n. January, p. 027402, 2008.
- [29] Andrade, L.H.C.; Lima, S.M.; et al. Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH – free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} ions. *Physical Review B*, v. 78, p. 224202, 2008.

- [30] Smits, K.; Grigorjeva, L.; et al. Europium doped zirconia luminescence. *Optical Materials*, v. 32, n. 8, p. 827–831, 2010.
- [31] Soares, M.R.N.; Nico, C.; et al. Red and infrared luminescence from tetragonal YSZ:Pr³⁺ single crystal fibres grown by LFZ. *Optical Materials*, v. 34, n. 1, p. 27–29, 2011.
- [32] Fidelus, J.D.; Yatsunenko, S.; et al. Relation between structural properties of Pr³⁺-doped yttria- stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency. *Scripta Materialia*, v. 61, n. 4, p. 415–418, 2009.
- [33] Soares, M.R.N.; Nico, C.; et al. Structural and optical properties of europium doped zirconia single crystals fibers grown by laser floating zone. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 1, 2011.
- [34] Soares, M.R.N.; Nico, C.; et al. Bright room-temperature green luminescence from YSZ:Tb³⁺. *Materials Letters*, v. 65, n. 12, p. 1979–1981, 2011.
- [35] Soares, M.R.N.; Soares, M.J.; et al. YSZ:Dy³⁺ single crystal white emitter. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 39, p. 15262, 2011.
- [36] Assefa, Z.; Haire, R.G.; et al. Photoluminescence and Raman studies of Sm³⁺ and Nd³⁺ ions in zirconia matrices: Example of energy transfer and host-guest interactions. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 60, n. 1-2, p. 89–95, 2004.
- [37] Yosida, T.; Henderson, B. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 2, p. 1111–1117, 1994.
- [38] Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; et al. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 143, p. 2670–2673, 1996.
- [39] Moon, C.; Masayuki, N.; et al. Blue long-lasting phosphorescence of Ti-doped BaZrO₃ perovskites. *Journal of Luminescence*, v. 129, p. 817–819, 2009.
- [40] Eeckhout, K. Van den; Poelman, D.; et al. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials*, v. 6, n. 7, p. 2789–2818, 2013.
- [41] Aitasalo, T.; Hietikko, A.; et al. Luminescence properties of BaMg₂Si₂O₇:Eu²⁺, Mn²⁺. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 451, n. 1-2, p. 229–231, 2008.
- [42] Pan, Z.; Lu, Y.; et al. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates. *Nature Materials*, v. 11, n. November 2011, p. 58–63, 2012.
- [43] Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C. V.; et al. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. *Optical Materials Express*, v. 2, n. 3, p. 331–340, 2012.
- [44] Chung, K.S.; Choe, H.S.; et al. A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation protection dosimetry*, v. 115, n. 1-4, p. 343–9, 2005.

- [45] Aitasalo, T.; Hölsä, J.; et al. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu^{2+} - and R^{3+} -Doped Calcium Aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{R}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 10, p. 4589–4598, 2006.
- [46] Rogers, E.G.; Dorenbos, P. Vacuum energy referred $\text{Ti}^{3+/4+}$ donor/acceptor states in insulating and semiconducting inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, v. 153, p. 40–45, 2014.
- [47] Dorenbos, P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 42, p. 22344, 2012.
- [48] Dorenbos, P. The electronic structure of lanthanide doped compounds with 3d, 4d, 5d, or 6d conduction band states. *Journal of Luminescence*, v. 151, p. 224–228, 2014.
- [49] Vegard, L. Die Konstitution de Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, p. 17–26, 1921.
- [50] Adachi Gy, G.; Imanaka, N. The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical reviews*, v. 98, n. 4, p. 1479–1514, 1998.
- [51] Aitasalo, T.; Derén, P.; et al. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 114–122, 2003.
- [52] Vali, R. Electronic, dynamical, and dielectric properties of lanthanum oxysulfide. *Computational Materials Science*, v. 37, n. 3, p. 300–305, 2006.
- [53] Forest, H.; Cocco, A.; et al. Energy storage in $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ with direct $4f^6 \text{Eu}^{3+}$ excitation. *Journal of Luminescence*, v. 3, p. 25–36, 1970.
- [54] Raukas, M.; Mishra, K.C.; et al. Electronic structure and associated properties of $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, v. 89, p. 980–982, 2000.
- [55] Mikami, M. First-principles band-structure calculation of yttrium oxysulfide. *Physical Review B*, v. 57, n. 15, 1998.
- [56] Gaft, M.; Nagli, L.; et al. The nature of blue luminescence from natural benitoite $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, n. 6, p. 365–373, 2004.
- [57] Yamaga, M.; Yosida, T.; et al. Electro paramagnetic resonance and optical spectra of Ti^{3+} -doped YAlO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 4, n. 35, p. 7285, 1992.
- [58] Bachmann, V.; Ronda, C.; et al. Temperature Quenching of Yellow Ce^{3+} Luminescence in $\text{YAG}:\text{Ce}$. *Chemistry of Materials*, v. 126, n. 9, p. 2077–2084, 2009.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÕES

Os nanomateriais luminescentes de ZrO_2 foram obtidos pelo método sol-gel combinando diferentes taxas de hidrólise ($W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{TBZ}] = 3, 4, 5, 6, 8$ e 10) com diferentes temperaturas de calcinação ($500, 600, 800$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$), gerando diversas proporções de fase. Vale destacar que a fase tetragonal da zircônia é favorecida em menores temperaturas de calcinação (500 e $600\text{ }^\circ\text{C}$), enquanto que a fase monoclinica $m\text{-ZrO}_2$ é predominante em maiores temperaturas de calcinação (800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$).

Os fósforos preparados foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X ($\text{CuK}\alpha$ e Radiação Síncrotron) e seus parâmetros estruturais foram obtidos pelo método de refinamento de *Rietveld*. Os dados estruturais de rede utilizados para determinar a formação das fases t - e $m\text{-ZrO}_2$, e os parâmetros de tamanho de cristalito foram comparados com os dados de microscopias eletrônicas de transmissão indicaram que os materiais apresentam tamanhos nanométricos ($\sim 50\text{ nm}$).

As análises de ICP-AES dos materiais indicaram a presença de impurezas de íons Ti na zircônia não dopada da ordem de 350 ppm . Os dados de EPR dos materiais de ZrO_2 evidenciaram a presença de íons Ti^{3+} . No estudo de controle de valência foi utilizado a análise de Síncrotron - XANES para sondar os estados de oxidação dos íons Pr e Tb dopados na matriz de zircônia, bem com o efeito do co-dopante Gd^{3+} . O resultado permitiu inferir que o co-dopante gerador de vacância de oxigênio atua como redutor dos íons Ti^{IV} e TR^{IV} dopados na matriz de ZrO_2 . Também, as análises ópticas permitiram inferir que o *design* de defeitos pode ser útil na síntese de materiais com propriedades ópticas desejadas através de métodos sintéticos simples. Além do mais, foi possível atribuir por meio dos dados fotoluminescentes a banda larga de emissão observada na zircônia não dopada como sendo a transição intraconfiguracional d-d do íon Ti^{3+} presente como impurezas.

Também foram preparados os materiais luminescentes utilizando as matrizes óxidos (Lu_2O_3) e oxissulfetos ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$; La, Gd e Y) obtidos através de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas de maneira rápida (~ 20 min) e reproduzível. Estas matrizes foram dopadas com os íons Ti^{3+} com o intuito de estudar as propriedades fotoluminescentes oriunda de ambientes químicos diferentes. Foi observado que o íon ativador Ti^{3+} atua de forma versátil e sintonizável e que depende da matriz hospedeira e, portanto, apresenta emissão intensa que varia desde o azul ($t\text{-ZrO}_2$), esverdeado ($m\text{-ZrO}_2$ e Lu_2O_3), amarelo-alaranjado ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$), laranja ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) e avermelhado ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$).

Ademais, o material $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopado com íons Ce^{3+} foi preparado pelo método assistido por micro-ondas com o objetivo de se aplicar em dispositivos de iluminação de estado sólido (SSL). O material luminescente foi obtido na sua fase pura em aproximadamente 20 minutos e suas propriedades ópticas foram estudadas. Por fim, um dispositivo de iluminação de estado sólido foi montado com sucesso a partir de um LED azul (GaN) de alta potência.

Neste trabalho foi demonstrado que as matrizes zircônia (ZrO_2), óxidos (Lu_2O_3) e oxissulfetos ($\text{TR}_2\text{O}_2\text{S}$; La^{3+} , Gd^{3+} e Y^{3+}) dopados com íons Ti^{3+} obtidos por diferentes métodos podem ser utilizados na aplicação de materiais que possuem luminescência persistente sintonizável. Este estudo abre nova frente para se obter materiais luminescentes economicamente viáveis e com menor custo energético, uma vez que o íon Ti é abundante e de fácil extração e separação. Também, os materiais cerâmicos podem ter suas propriedades ópticas controladas através da sua estrutura de defeitos abrindo novas possibilidades para se obter materiais mais eficientes. A síntese de materiais a partir do método por radiação micro-ondas se mostrou uma técnica poderosa na obtenção de materiais inorgânicos de conversão de energia.

6.1. Perspectivas

- Estudar a interação entre os íons Ti^{3+} e Ti^{IV} e suas contribuições na luminescência através de medidas espectroscópicas de tempo de vida.
- Consolidar a síntese rápida por aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas para obtenção de materiais luminescentes com aplicação luminescência persistente e LEDs.
- Estudar a estrutura pontual dos íons dopantes nos materiais através de experimentos de EXAFS.
- Realizar o estudo das propriedades dos centros paramagnéticos através da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

APÊNDICE

Figura A.1. Difratogramas de raios X para os materiais $\text{Zr}_{0,99-x}\text{Gd}_{x\text{Tb}0,01}\text{O}_2$ obtidos pelo método sol-gel.

Figura A.2. Espectros de de EPR (77 K) do material de ZrO_2 antes (linha preta) e após excitação por radiação UV em 253 nm por 15 minutos (linha vermelha).

ANEXO

SÚMULA CURRICULAR

José Miranda de Carvalho (IQ-USP)

1) EDUCATION

<i>Year</i>	<i>Activity</i>	<i>Institution</i>
2007	Bachelor Degree (Chemistry)	- University of São Paulo (USP), São Paulo-SP
2010-2015	Ph. D.	- Institute of Chemistry - USP, São Paulo-SP
2012	Ph. D. Exchange Program	- University of California Santa Barbara (UCSB), Materials Research Laboratory (MRL), USA
2013	Scientific Mission (4 months)	- University of Turku, Department of Chemistry, Turku, Finland

2) TEACHING AND AWARDS

Time interval	Teaching Assistant	Institution
2010 – 2010	Inorganic Chemistry	- Institute of Chemistry - USP, São Paulo- SP
2011 - 2011	Fundamentals on Spectroscopy	- Institute of Chemistry - USP, São Paulo- SP
2011 - 2011	Chemistry of the Elements	- Institute of Chemistry - USP, São Paulo- SP

- Best Poster Award, The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices. L.C.V.; Carvalho, J.M.C.; Laamanen, T.; Lastusaari, M.; Hölsä, J.; Nunes, L.A.O.; Brito, H.F. (2012)

- Bernhard Gross Prize of Best Work of the Symposium H at the XIII Brazilian MRS Meeting. Carvalho, José M., *et al.* (2014)

3) PUBLICATIONS

- 3.1) Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C.V.; Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Nunes, L.A.O.; Felinto, M.C.F.C.; Malta, O.L.; Brito, H.F. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO₂. *Optical Mat. Express*, 2, 331–430 (2012).
- 3.2) Rodrigues, Lucas C.V.; Hölsä, J.; Carvalho, J.M.; Pedroso, C.C.S.; Lastusaari, M.; Felinto, M.C.F.C.; Watanabe, S.; Brito, H.F. Co-Dopant Influence on the Persistent Luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺, R³⁺. *Phys. B, Condensed Matter*, 439, 67-71 (2013).
- 3.3). Terra, I.A.A.; Borrero-Gonzalez, L.J.; Carvalho, J.M; Terrile, M.C.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F.; Nunes, L.A.O. Spectroscopic properties and quantum cutting in Tb³⁺ Yb³⁺ co-doped ZrO₂ nanocrystals. *J. Appl. Phys.* 113, 073105-073105-6, (2013).
- 3.4) Carvalho, J.M.; Rodrigues, L.C.V.; Felinto, M.C.F.C.; Nunes, L.A.O.; Hölsä, J.; Brito, H.F. Structure-property relationship of luminescent zirconia nanomaterials obtained by sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 50, 873-881 (2014).
- 3.5) Rodrigues, L.C.V.; Lastusaari, M.; Brito, H.F.; Felinto, M.C.F.C.; Carvalho, J.M.; Hölsä, J.; Malta, O.L. Persistent luminescence of cadmium silicates. *Phys. Scripta*, 89, 044014 (2014).
- 3.6) Carvalho, J.M.; Pedroso, C.C.S.; Barbara, M.A.S.G.; Gluchowski, P.; Rodrigues, L.C V ; Felinto, M.C.F.C.; Hölsä, J.; Brito, H.F. Luminescence mechanism of titanium doped rare earth oxysulfides phosphors obtained by rapid microwave preparation. SBPMat, Symposium H (2014).
- 3.7) Carvalho, J.M.; Lastusaari, M.; Rodrigues, L.C.V.; Hölsä, H.; Felinto, M.C.F.C.; Brito, H.F.; Valence control of Pr in ZrO₂ nanocrystals by aliovalent Gd³⁺ co-doping. *Submitted*

4) RESEARCH GRANTS

- 4.1) **2014–2017**: CNPq (Processo No 407820/2013-2. Chamada: Linha 2 - LEDs, light emitters and non-conventional lighting systems. Título do Projeto: Development of new luminescent materials for application in solid state lighting devices.

6) MyResearchID LINK

- 6.1) <http://www.researcherid.com/rid/H-1565-2014>.

7) OTHER ACTIVITIES

7.1) Referee:

Optical Materials Express

Luminescence (Chichester, England Print)

Optics Letters

Journal of Luminescence

Brazilian Materials Research Society Referee for Abstract Acceptance– (2014).

Referee in the University of São Paulo International Symposium for Undergraduate Science Internship Projects (SIICUSP 2014)