INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio
dopados com íons terras raras para aplicações em células solares**

Versão Corrigida

LEONARDO HENRIQUE COMINI FRANCISCO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Prof^ª. Dra. Maria Claudia França da
Cunha Felinto

São Paulo
2021

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio
dopados com íons terras raras para aplicações em células solares**

Versão Corrigida

Versão original disponível no IPEN

LEONARDO HENRIQUE COMINI FRANCISCO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Prof^a. Dra. Maria Claudia França da
Cunha Felinto

São Paulo
2021

Fonte de Financiamento CAPES: Processo n. 88882.333433/2019-01

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

FRANCISCO, Leonardo H. C. ***Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em células solares.*** 2021. 163 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> Acesso em: dd mmm. aaaa.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Francisco, Leonardo Henrique Comini
Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de
estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em
células solares / Leonardo Henrique Comini Francisco;
orientadora Maria Claudia França da Cunha Felinto. -- São
Paulo, 2021.
163 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Luminescência. 2. Terras Raras. 3. Aluminato de
estrôncio. 4. B-dicetonatos. 5. Células solares. I. Felinto,
Maria Claudia França da Cunha, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Leonardo Henrique Comini Francisco

Título: Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em células solares

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 01/03/2021

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Maria Claudia França da Cunha Felinto

Instituição: IPEN

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Ercules Epaminondas de Souza Teotonio

Instituição: UFG

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Israel Pereira de Assunção

Instituição: IFSP

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria Claudia França da Cunha Felinto, pela orientação, incentivo e confiança.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito (Instituto de Química – Universidade de São Paulo), Prof. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco) e Prof. Dr. Everton Bonturim (Universidade Presbiteriana Mackenzie) pelas valiosas discussões e contribuição com o trabalho.

Ao Centro de Engenharia de Sistemas Químicos, (CESQ/PQI-EPUSP) e a Leonardo Almeida Diniz pelas análises de FTIR.

Ao Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações (CLA/IPEN-CNEN) pela infraestrutura concedida para a execução das medidas de SEM/EDS.

Ao Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia (CQMA/IPEN-CNEN) e ao Me. Luiz Gustavo Hiroki Komatsu pelos ensaios de TGA.

Ao Laboratório de Elementos do Bloco f (LEBf, IQ/USP) pela disponibilidade da infraestrutura utilizada para as análises por espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de luminescência.

Ao Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química (CA, IQ/USP) pelo atendimento e prestação de serviços para realização das análises de TEM.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) e à equipe da linha TGM, em especial à Dra. Verônica de Carvalho Teixeira, Dr. Douglas Galante e Leonardo Mitsuo Kofukuda pelo grande auxílio nas medidas de espectroscopia na região do UV-Vácuo.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) e à Universidade de São Paulo (USP) pela infraestrutura acadêmica oferecida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao projeto através do Programa de Excelência Acadêmica (PROEX), processo N°. 88882.333433/2019-01.

Aos amigos do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN-CNEN) Renan Paes Moreira, Caroline Kako Ostermann e Me. Francine Franzotti da Silva Salvador; do Centro do Reator Nuclear de Pesquisa (CRPq/IPEN-CNEN) Dra. Anastasia Burimova e do Laboratório de Elementos do Bloco f (IQ/USP) Dr. Leonnam Gotardo Merízio, Dr. Helliomar Pereira Barbosa e Me. Ian Pompermayer Machado por toda contribuição, conversas e apoio.

Por fim, à Heliodora Delgado Fernandes e a Lucas Martins Néia por toda a atenção, apoio e incentivo durante essa trajetória.

RESUMO

FRANCISCO, Leonardo H. C. ***Desenvolvimento de materiais luminescentes de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras para aplicações em células solares***. 2021. 163 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Atualmente, várias classes de materiais luminescentes dopados com íons terras raras têm chamado atenção devido à sistemas de conversão de energia estruturalmente construídos, capazes de estabelecer frequências específicas de absorção e emissão de luz, expondo novos materiais para potenciais aplicações na área de fotônica. Nesse cenário, este trabalho apresenta o desenvolvimento e funcionalização de materiais de aluminato de estrôncio dopados com íons terras raras sintetizados por via úmida. Os materiais preparados foram funcionalizados por síntese assistida por micro-ondas, utilizando uma combinação de aminosilanos e complexos β -dicetonatos de terras raras, a fim de aumentar sua absorção de luz e promover processos de transferência de energia. Análises por difração de raios X revelaram uma fase monoclinica característica e estável, a qual sofreu alterações significativas após processos de funcionalização. A morfologia e distribuição elementar foram analisadas por técnicas de microscopia, evidenciando alterações de superfície. Estudos espectroscópicos revelaram emissão característica na região do verde, atribuída à luminescência dos dopantes, visto que em materiais recobertos observou-se intensificação desta emissão, sugerindo interações eficientes entre os complexos β -dicetonatos, a rede de SiO_2 e a matriz inorgânica. Uma maior absorção para amostras recobertas também foi observada, juntamente com o aumento do tempo de persistência de luminescência em materiais funcionalizados. É destacado que, como os materiais preparados demonstraram faixas de emissão sobrepostas à absorção máxima de corantes comumente utilizados em células solares, estes materiais aspiram aumentar a eficiência de conversão e armazenamento de energia em dispositivos fotovoltaicos.

Palavras-chave: Luminescência; Terras Raras; Aluminato de estrôncio; β -dicetonatos; Células solares.

ABSTRACT

FRANCISCO, Leonardo H. C. ***Development of rare-earth-doped strontium aluminate luminescent materials for solar cells applications***. 2021. 163 p. Dissertation (Masters in Nuclear Technology) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Recently, several classes of rare-earth-doped luminescent materials have been drawing attention due to structurally engineered energy converting systems, capable of tuning absorption and emission wavelengths, outlining new materials and applications in photonics. In this scenario, this work presents the development and functionalization of rare-earth-doped strontium aluminate materials synthesized by wet-chemical routes. The prepared materials were functionalized by microwave assisted synthesis using a combination of aminosilanes and rare-earth β -diketonate complexes, in order to increase light absorption and promote energy transfer processes. Powder X-ray diffraction analysis revealed a stable characteristic monoclinic phase of strontium aluminate, which undergoes several structural changes after functionalization. Particle morphology and elemental distribution were probed by microscopy techniques, exhibiting surface alteration effects. Spectroscopic investigation revealed a characteristic green emission attributed to rare-earth luminescence. In functionalized samples, higher absorption coupled with emission shifts and intensification indicates effective interactions between the β -diketonate complex, the SiO_2 network, and the inorganic host-matrix. A wider absorption range on modified materials was also observed, alongside an increase in persistence decay time. It is highlighted that, as luminescence emission overlaps with the absorption range of commonly used dyes for solar cells, the compounds assembled in this work aspire to enhance energy conversion efficiency and storage on photovoltaic devices.

Keywords: Luminescence, Rare-earth, Strontium aluminate, β -diketonate, Solar cells.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Regras de seleção para transições intraconfiguracionais f-f.	42
Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados	62
Tabela 5.1 - Atribuição dos planos (h, k, l) através dos valores de 2θ obtidos experimentalmente para o difratograma do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de <i>Pechini</i>	88
Tabela 5.2 - Atribuição dos planos (h, k, l) através dos valores de 2θ obtidos experimentalmente para os compostos funcionalizados pelo método de micro-ondas.	90
Tabela 5.3 - Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados.	102
Tabela 6.1 - Valores experimentais calculados para o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor $^5\text{D}_0$ (<i>Arad</i>) e parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) determinados através dos espectros de emissão (300 K) dos complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} e do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	123
Tabela 6.2 - Coordenadas cartesianas de cor (x, y) e temperaturas de cor correlacionada (CCT).	126

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1** - Alterações da temperatura global e modelos de resposta para diferentes vias de emissão antropogênicas como fator determinante para a limitação do aquecimento global a 1.5° C.....27
- Figura 3.2** - Geração de energia elétrica prevista para diferentes vias de emissão de 1.5 °C propostas (IPCC, 2018), e para o cenário de transição rápida (IEA, 2017) categorizadas através do tipo de combustível (CCS: Captura e armazenamento de carbono, *Carbon capture and storage*). Os tracejados horizontais indicam o nível do fornecimento de energia primária em 2015, e nos intervalos totais de mínimo-máximo são representadas as médias estimadas, onde os diferentes símbolos representam vias de emissão distintas.29
- Figura 3.3** - Espectro de emissão do Sol, evidenciando faixas de absorção atribuídas à gases presentes atmosfera terrestre.....30
- Figura 3.4** - Espectro de absorção e níveis de energia do corante fotossensibilizador N719 adsorvido em nanopartículas de TiO₂. A densidade de estados (DOS, *Density of states*) calculada para os sistemas de TiO₂ e N719@TiO₂. e um esquema de adsorção para uma molécula do fotossensibilizador também são apresentados. ...31
- Figura 3.5** - (a) Esquema geral de funcionamento de uma DSSC. (b) Esquema de injeção de elétrons na banda de condução do TiO₂ através de um fotossensibilizador adsorvido na superfície. (VB e CB representam a banda de valência e de condução do TiO₂ e S₀ e S_n representam os estados fundamental e excitado do fotossensibilizador N719 respectivamente)32
- Figura 3.6** - Abundância relativa (em fração de átomos) elementos químicos presentes na crosta terrestre, em função do número atômico.35
- Figura 3.7** - Primeira, segunda, terceira e quarta energia de ionização de íons TR.36
- Figura 3.8** - Distribuição radial para as funções de onda de um íon TR³⁺, destacando a camada 4f blindada do ambiente químico.37

Figura 3.9 - Diagrama de Dieke para os níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} na matriz de LaF_3	38
Figura 3.10 - Distribuição dos níveis de energia de íons TR em relação ao Band Gap da matriz de $SrAl_2O_4$ onde: 1) Menor nível de energia da configuração $4f^N$ e 2) $4f^{N-1}5d$ para íons Ln^{3+} ; 3) Menor nível de energia da configuração $4f^M$ e 4) $4f^{M-1}5d$ para íons Ln^{2+} ; onde E_F é o nível de Fermi e $M=N+1$ e N representa o número de elétrons no estado fundamental da configuração $4f^N$	40
Figura 3.11 - Diagrama parcial dos níveis de energia para o íon Eu^{3+} , exibindo a degenerescência da configuração eletrônica H_{conf} para o estado $[Xe]4f^6$ através de perturbações por H_{RE} (repulsão eletrônica), H_{SO} (acoplamento spin-órbita) e H_{CL} (efeito do campo ligante).	41
Figura 3.12 - Representação da tautomeria ceto-enólica e da coordenação de íons metálicos em ligantes β -dicetonatos.	43
Figura 3.13 - Diagrama parcial de Jablonski ilustrando as posições relativas dos níveis de energia para um complexo hidratado de Eu^{3+} e processos fotofísicos decorrentes entre eles. (IC: Conversão Interna, Internal Conversion; ISC: Cruzamento Intersistema, Intersystem Crossing; ET: Transferência de Energia, Energy Transfer; RV: Relaxação Vibracional)	45
Figura 3.14 - Diagrama de energia representando a estrutura de bandas em sólidos cristalinos condutores, semicondutores e isolantes.	47
Figura 3.15 - Esquema ilustrando os níveis de energia e mecanismos envolvidos para (a) excitação direta no íon ativador (A); (b) excitação da matriz hospedeira (M) através de estados de transferência de carga (LMCT) com transferência de energia $A+e^- \rightarrow A$ e (c) excitação através de íons sensibilizadores (S), com transferência de energia $S \rightarrow A$. Cargas negativas (e^-) e positivas (h^+) são representadas por um círculo vermelho e branco respectivamente.	48
Figura 3.16 - Ilustração de defeitos Frenkel (a) e Schottky (b) num cristal de $NaCl$	49
Figura 3.17 - Representação da estrutura tridimeta de $SrAl_2O_4$ e seus dois sítios de Sr^{2+} construída no software Diamond 4.	52

Figura 3.18 - Modelos de luminescência persistente propostos por (a) <i>Matsuzawa</i> , (b) <i>Clabau</i> e (c) <i>Dorenbos</i> para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Cargas negativas (e-) e positivas (h+) são representadas por um círculo vermelho e branco respectivamente.	56
Figura 3.19 - (a) Ilustração de partículas core-shell com camadas epitaxiais e (b) não-epitaxiais, incluindo camadas poliméricas e moleculares. (c) esquema de conversão de energia em um material core-shell luminescente, onde camadas específicas absorvem a energia de excitação, que é transferida entre diferentes camadas a fim de modular o comprimento de onda de emissão.	58
Figura 4.1 - Fluxograma de síntese para os precursores de terras raras.....	63
Figura 4.2 - Representação esquemática para a formação de um precursor polimérico incorporando íons metálicos através do método de Pechini.	64
Figura 4.3 – Fotografia de (a) precursor polimérico; (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ e (c) esquema representando as condições para a formação da atmosfera redutora de CO durante a etapa de calcinação.	65
Figura 4.4 - Fluxograma de síntese para o método de Pechini.	65
Figura 4.5 - Reações de obtenção dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$	66
Figura 4.6 - Fluxograma de síntese para o método de Precipitação.	67
Figura 4.7 - (a) Fluxograma de síntese para a incorporação do ligante auxiliar no complexo tris-hidratado; (b) fotografia do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ obtido em solução de acetona.	68
Figura 4.8 - Representação dos gradientes de temperatura para 1 minuto de aquecimento de uma mistura através de (a) micro-ondas e (b) forno resistivo convencional, onde (0) representa o menisco da mistura e a temperatura de superfície é dada em K.	69
Figura 4.9 - Representações esquemáticas de uma partícula funcionalizada incorporando uma rede de sílica (SiO_2) e grupos funcionais amina (- NH_2) na superfície.	69
Figura 4.10 - Fluxograma de síntese para o método de recobrimento assistido por micro-ondas.	70
Figura 4.11 - Esquema de difração de raios X por um material cristalino.	72

Figura 4.12 - Efeitos da interação de um feixe de elétrons com uma amostra.....	73
Figura 4.13 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e estação experimental da linha TGM	78
Figura 5.1 – (a) Espectros de transmitância registrados na região do infravermelho para os complexos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ com destaque (b) para atribuição na região de $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$	82
Figura 5.2 - Espectros registrados na região do infravermelho para os materiais de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	84
Figura 5.3 - Difrátogramas de raios X para o precursor polimérico e o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sintetizado através do método de <i>Pechini</i> . Os picos de difração foram indexados a partir dos padrões reportados na literatura disponibilizados na plataforma ICSD.	86
Figura 5.4 - Célula unitária monoclinica da matriz de SrAl_2O_4 construída no software Diamond 4.....	87
Figura 5.5 - Difrátogramas de raios X para os complexos β -dicetonatos sintetizados, o aminosilano utilizado na etapa de modificação e os materiais modificados por micro-ondas. O picos de difração foram indexados à partir dos padrões reportados na literatura disponibilizados na plataforma ICSD.	89
Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de cristalito em função de $d_{(h,k,l)}$ estimado através do método de <i>Scherrer</i> para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	92
Figura 5.7 - Imagens de SEM registradas através de BSE para os materiais (a, b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, (c, d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2$ e (e, f) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ em diferentes magnificações.	93
Figura 5.8 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, indicando a distribuição elementar de Sr, Al, O, Eu e Dy.....	95
Figura 5.9 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2$, indicando a distribuição elementar de Sr, Al, O, Eu, Dy, Si e N.	96
Figura 5.10 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, indicando a distribuição elementar de Sr, Al, O, Eu, Dy, Si, N e F.	97
Figura 5.11 - Espectros de emissão de raios X característicos para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	98

Figura 5.12 - Curvas TG/DTG obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ para os complexos β-dicetonatos sintetizados.....	99
Figura 5.13 - Curvas TG/DTG obtidas em atmosfera 50 mL min ⁻¹ de ar (80% N ₂ , 20% O ₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ para os compostos de SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	100
Figura 6.1 - Espectros de reflectância difusa para os compostos de SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	105
Figura 6.2 - Transições 4f-4f observadas na região do ultravioleta através da técnica de reflectância difusa para os compostos de SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	106
Figura 6.3 - Cálculo do <i>Band Gap</i> através da função <i>Kubelka-Munk</i> para (a) o fósforo SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparado pelo método de <i>Pechini</i> e (b) modificado por micro-ondas, (c) com a incorporação do complexo [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂].	108
Figura 6.4 - Espectros de excitação para os complexos [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂].....	110
Figura 6.5 - Espectros de excitação para o material SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparado através do método de <i>Pechini</i>	112
Figura 6.6 - Espectros de excitação para o material SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂ preparado através do método de <i>Pechini</i> e modificado por micro-ondas.	113
Figura 6.7 - Espectros de excitação para o material SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂ ·[Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂] preparado através do método de <i>Pechini</i> e modificado por micro-ondas.	114
Figura 6.8 - Espectros de emissão para os complexos [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂]	116
Figura 6.9 - Espectros de emissão para o material SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ preparado através do método de <i>Pechini</i>	118
Figura 6.10 - Espectros de emissão para o material SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂ preparado através do método de <i>Pechini</i> e modificado por micro-ondas.	119

Figura 6.11 - Espectros de emissão para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ preparado através do método de <i>Pechini</i> e modificado por micro-ondas.....	121
Figura 6.12 - Curvas de cor padrão CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	125
Figura 6.13 - (a) Diagrama de cromaticidade para os compostos (A) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; (B) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ (C) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$; (D) $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$; (E) $\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2$. (b) Fotografias dos materiais sintetizados sob radiação ultravioleta (λ : 360 nm) registradas com uma câmera digital.	126
Figura 6.14 - Espectros de fotoluminescência (excitação) total na região do UV-Vácuo para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	129
Figura 6.15 – (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^65d^1(^2D)\rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	131
Figura 6.16 - (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^65d^1(^2D)\rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$	132
Figura 6.17 - (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^65d^1(^2D)\rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$	133
Figura 6.18 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	134
Figura 6.19 - Espectro de excitação do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ monitorado na transição hipersensível do íon Eu^{3+} não reduzido.....	135
Figura 6.20 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$	136
Figura 6.21 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$	136
Figura 6.22 - Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento dos níveis de energia para o íon ativador Eu^{2+} na matriz SrAl_2O_4	138

Figura 6.23 - Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento do estado fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} na matriz SrAl_2O_4	139
Figura 6.24 - Diagrama parcial de energia para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	140
Figura 6.25 - (a) Espectro de absorção no UV-Vis e (b) diagrama parcial de <i>Jablonski</i> para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$	141
Figura 6.26 - Curvas de decaimento da persistência obtidas com excitação na região de <i>Band Gap</i>	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-picNO:	4-metil piridina N-óxido ou 4-picolina N-óxido
AC:	Ácido Cítrico
APTMS:	(3-aminopropil)trimetóxisilano
BSE:	<i>Backscattered electrons</i> (Elétrons retroespalhados)
CB:	<i>Conduction Band</i> (Banda de condução)
CCD:	<i>Charge-coupled device</i> (Dispositivo de carga acoplada)
CCT:	<i>Correlated Color Temperature</i> (Temperatura de cor correlacionada)
CDQ:	<i>Carbon Quantum Dots</i> (Pontos quânticos de carbono)
CIE:	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> (Comissão Internacional de l'Eclairage)
CT:	<i>Charge transfer</i> (Transferência de carga)
DFT:	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
DRS:	<i>Diffuse reflectance spectroscopy</i> (Espectroscopia de reflectância difusa)
DSSC:	<i>Dye-sensitized solar cell</i> (Célula solar sensibilizada por corante)
ED:	<i>Electric Dipole</i> (Dipolo elétrico)
EDS:	<i>Energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva)
E _g :	<i>Energy Gap</i> ou <i>Band Gap</i> (Banda Proibida)
EG:	Etileno Glicol
EPR:	<i>Electron Paramagnetic Resonance</i> (Espectroscopia de Ressonância paramagnética eletrônica)
ET:	<i>Energy transfer</i> (Transferência de energia)
FED:	<i>Forced Electric Dipole</i> (Dipolo elétrico forçado)
FTIR:	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier)
FWHM:	<i>Full width at half maximum</i> (Largura à meia altura)
HOMO:	<i>Highest occupied molecular orbital</i> (Orbital molecular ocupado mais alto)
MD:	<i>Magnetic Dipole</i> (Dipolo magnético)
NC:	Número de Coordenação
IC:	<i>Internal Conversion</i> (Conversão interna)
ICSD:	Inorganic Crystal Structure Database (Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas)
IEA:	<i>International Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia)

IPCC:	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas)
ISC:	<i>Intersystem Crossing</i> (Cruzamento Intersistema)
IUPAC:	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LED:	<i>Light emitting diode</i> (Diodo emissor de luz)
LMCT:	<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i> (Transferência de Carga Ligante-Metal)
LUMO:	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> (Orbital molecular não ocupado mais baixo)
N3:	Cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II)
N719:	Di-tetrabutilamônia cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutênio(II)
OLED:	<i>Organic light emitting diode</i> (Diodo emissor de luz orgânico)
PMT:	<i>Photomultiplier</i> (Fotomultiplicadora)
RV:	Relaxação Vibracional
SE:	<i>Secondary Electrons</i> (Elétrons secundários)
SEM:	<i>Scanning electron microscopy</i> (Microscopia eletrônica de varredura)
TEOS:	Tetraetoxissilano
TGA:	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análise termogravimétrica)
TGM:	<i>Toroidal grating monochromator</i> (Monocromador de grade toroidal)
TR:	Terras raras
tta:	2-tenoiltrifluoracetona
UV:	Ultravioleta
V:	Vacância
VB:	<i>Valence Band</i> (Banda de valência)
Vis:	Visível
XRPD:	<i>X-ray powder diffraction</i> (Difração de raios X – método do pó)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS	24
	2.1 Objetivos Específicos	24
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
	3.1 Células Solares.....	28
	3.2 Materiais Luminescentes	33
	3.2.1 Terras Raras	34
	3.2.2 Luminescência em Compostos de Coordenação (Complexos)	43
	3.2.3 Luminescência em Materiais Inorgânicos	46
	3.3 Defeitos em Sólidos Cristalinos.....	48
	3.4 Luminescência Persistente	50
	3.4.1 Estrutura do fósforo SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+}	51
	3.4.2 Mecanismos de Luminescência Persistente	53
	3.5 Estruturas <i>Core-Shell</i> e Funcionalização	57
4	EXPERIMENTAL.....	62
	4.1 Materiais	62
	4.2 Métodos de Síntese.....	62
	4.2.1 Preparação dos Precursores de Terras Raras.....	63
	4.2.2 Método de <i>Pechini</i>	63
	4.2.3 Método de Precipitação	66
	4.2.4 Método de Recobrimento Assistido por Micro-ondas.....	68
	4.3 Métodos de Análise e Instrumental	71
	4.3.1 Difratometria de Raios X – Método do Pó (XRPD)	71
	4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	73
	4.3.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).....	74
	4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	74
	4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	75

4.3.6 Espectroscopia no UV–Vis.....	76
4.3.7 Espectroscopia de Fotoluminescência	77
4.3.8 Espectroscopia de Fotoluminescência na região do UV-Vácuo.....	77
5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	81
5.1 Estudo da Composição.....	81
5.2 Determinação da Estrutura Cristalina.....	85
5.3 Morfologia e Mapeamento Elementar	92
5.4 Análise Térmica	99
6 INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA	105
6.1 Reflectância Difusa no UV-Vis.....	105
6.2 Espectroscopia de Excitação	110
6.3 Espectroscopia de Emissão	115
6.4 Parâmetros de Intensidade das Transições 4f-4f	121
6.5 Diagrama de Cromaticidade e Temperatura de Cor Correlacionada ..	125
6.6 Fotoluminescência no UV-Vácuo.....	128
6.7 Diagramas de Energia	137
6.8 Decaimento da Luminescência Persistente	143
7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	146
REFERÊNCIAS	150

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da demanda mundial por energias limpas, juntamente com o avanço do desenvolvimento científico-tecnológico atual, a utilização da energia solar têm sido um dos focos de concentração em constante expansão para uma transição global com estabelecimento majoritário de energia proveniente de fontes renováveis. Atualmente, por meio de dispositivos fotovoltaicos, o setor de energia elétrica acumula o maior destaque para aplicações da conversão de energia solar. De acordo com as últimas estimativas da Agência Internacional de Energia (IEA), a geração de energias renováveis têm um crescimento global previsto em 50% entre 2019 e 2024, em que 60% desse total seja atribuído à energia solar fotovoltaica. Ainda, vias de emissão de 1,5°C reportadas no último relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) prevêem um aumento significativo (59-97%) da contribuição de energias renováveis para a geração de eletricidade até 2050. (ROGELJ et al., 2018; IEA, 2020a, 2020b)

Globalmente, destaca-se que em 2019, o crescimento de energia solar fotovoltaica em operação nos Estados Unidos foi em torno de 25% em relação ao ano de 2018. Já na União Europeia, esta ampliação foi de 98% durante o ano de 2019, devido à sua rápida implementação em países como Espanha, Alemanha e Holanda. No mesmo período, o Brasil totalizou 2.1 GW de capacidade fotovoltaica solar, mais do que duplicando sua capacidade de 2018 (1.0 GW), e se tornando líder em adição de capacidade na América Latina. Vários incentivos fiscais têm estimulado essa expansão, em que pequenos consumidores residenciais e comerciais passaram a receber retorno financeiro sobre seus investimentos. (IEA, 2020a, 2020b)

Neste cenário, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas para aumentar a eficiência da conversão de luz solar em eletricidade e melhorar o rendimento de

dispositivos fotovoltaicos. Com o avanço da nanotecnologia e o desenvolvimento de novos materiais, várias classes de materiais luminescentes dopados com terras raras, e particularmente, materiais apresentando o fenômeno de luminescência persistente, tal como aluminatos e silicatos ($\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) têm ganhado destaque para uma vasta gama de aplicações; como em biomarcadores luminescentes, dispositivos de iluminação LEDs (Diodo emissor de luz, *Light-emitting diode*) e OLEDs (Diodo orgânico emissor de luz, *Organic light-emitting diode*), sensibilizadores de células solares, sensores ópticos e de temperatura, entre outros. (LI et al., 2016)

Ademais, dispositivos desenvolvidos para conversão de energia solar dedicam-se a ter absorção de luz eficiente na região de máximo de emissão; correspondendo ao verde na região do espectro visível (≈ 520 nm), sendo que materiais luminescentes geralmente empregados nestes dispositivos devem possuir emissão eficiente nesta região. A performance dos processos de conversão de energia decorrentes da incorporação de fósforos $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ em células solares fotoeletroquímicas têm demonstrado aumentos de até 48% de eficiência quando comparados aos mesmos dispositivos sem a integração desses materiais. Estratégias similares também foram encontradas para o aumento da eficiência de módulos fotovoltaicos de silício cristalino, utilizando substratos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}/\text{SiO}_2$. Simultaneamente, avanços recentes na síntese e *design* de nanomateriais luminescentes multifuncionais também têm despertado interesse em novas maneiras de combinar materiais distintos, a fim de se obter propriedades específicas desejadas para diferentes aplicações altamente direcionadas. Vários destes avanços têm por base a incorporação estrutural de uma arquitetura hierárquica em camadas, conhecida como estrutura *core-shell*. (WENHAM., et. al., 2012; CHEN et al., 2015; LI et al., 2016; BORDUAS e DONAHUES, 2018)

Logo, esse trabalho propõe a modificação e funcionalização incorporando complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} altamente luminescentes em fósforos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, com o intuito de aumentar sua seção de absorção de energia além de modular sua emissão de luz; visando aprimorar a eficiência de dispositivos fotovoltaicos em que sejam aplicados. Enfatiza-se que, em contraste com a

convenção que se conhece na literatura, neste trabalho foram utilizados métodos de síntese por via úmida, aspirando um melhor controle de morfologia e homogeneidade; além da diminuição do tamanho de partícula; sendo este último um fator essencial para ampliar a área de interface, favorecendo processos químicos e fotofísicos entre camadas distintas.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo a síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes e espectroscópicas de materiais funcionalizados baseados na matriz de aluminato de estrôncio dopada com íons terras raras, apresentando emissão na região visível do espectro eletromagnético; a fim de obter-se novos materiais para aplicação em dispositivos fotovoltaicos, com ênfase na conversão de energia solar.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar por via úmida, através do método de *Pechini*, o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} ;
- Sintetizar através do método de precipitação, os complexos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot (\text{L})_2]$; onde tta: 2-tenoiltrifluoracetona e L: H_2O ou 4-picolina N-óxido (4-picNO);
- Funcionalizar o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} com uma camada de SiO_2 incorporando o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ por síntese via úmida assistida por micro-ondas;
- Caracterizar estruturalmente os materiais preparados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva, termogravimetria e espectroscopia no infravermelho;
- Investigar as propriedades espectroscópicas e luminescentes dos materiais, por meio da combinação das técnicas de espectroscopia de reflectância difusa e espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo, UV e Visível; a fim de determinar experimentalmente a energia de *Band Gap* e explorar processos de transferência de energia nos materiais preparados.

Capítulo 3

REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

De acordo com o último relatório publicado pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) abrangendo os impactos do aquecimento global de 1,5°C acima de níveis pré-industriais e vias relacionadas de emissão de gases de efeito estufa; o aquecimento do planeta induzido pelo homem atingiu aproximadamente 1°C acima de níveis pré-industriais em 2017, e têm apresentado uma taxa de aumento de cerca de 0,2°C por década. (ALLEN et. al., 2018)

O aquecimento global é, por definição, considerado um aumento na combinação das temperaturas de superfície do ar e do mar, relacionadas à uma média global de um período de 30 anos. Usualmente, ele é citado como relativo ao período entre os anos 1850–1900, o qual é utilizado como uma aproximação de temperaturas pré-industriais. Atualmente, é constatado que o aumento da temperatura já resultou em alterações profundas em sistemas naturais por todo o planeta, tal como o aumento de secas, enchentes, ondas de calor e eventos climáticos extremos; além do aumento do nível do mar, acidificação dos oceanos e a perda de biodiversidade. (IPCC, 2012, 2014)

A abrangência deste contexto indica que a influência humana se tornou o principal agente causador de mudanças no planeta; fator que delimitou o fim de um período Holoceno geologicamente estável em uma nova era: o Antropoceno. O conceito do período Antropoceno está diretamente conectado às aspirações do Acordo de Paris. Devido à abundância de evidências empíricas para a taxa sem precedentes e a escala global de impactos observados provenientes da influência humana no sistema terrestre; inúmeros especialistas reconheceram que o planeta havia entrado em uma nova época geológica. Este período pode ser então utilizado como um “conceito de fronteira”, o qual emoldura ideias críticas no entendimento de dinâmicas e desafios específicos visando respostas climáticas a fim de limitar o aquecimento global a 1,5°C em relação a níveis pré-industriais. (STEFFEN et. al., 2016; WATERS et. al., 2016; BRONDIZIO et. al., 2016)

Deste modo, ações ambiciosas de mitigação se tornam indispensáveis para limitar o aquecimento global e promover um desenvolvimento sustentável, em que respostas às mudanças climáticas tornam necessárias novas abordagens capazes de integrar vários níveis de interconectividade, a fim de se atingirem vias de emissão limitadas a um aquecimento global 1,5°C. Estas vias de emissão são definidas como aquelas que, dado o conhecimento atual sobre as possíveis respostas climáticas, proporcionam chances para o aquecimento estar abaixo ou retornar à 1,5°C no ano de 2100, caso este limite seja ultrapassado. (ALLEN et. al., 2018)

Destaca-se com urgência que, durante o período de 2006–2015, a atividade humana resultou em um aumento médio de temperatura equivalente a 0,87°C ($\pm 0,12^\circ\text{C}$) comparada à época pré-industrial (**Figura 3.1**). Caso a atual taxa de aquecimento seja mantida, é esperado que o planeta atinja um aumento global de temperatura de 1,5°C por volta do ano 2040. (IPCC, 2018)

Figura 3.1 - Alterações da temperatura global e modelos de resposta para diferentes vias de emissão antropogênicas como fator determinante para a limitação do aquecimento global a 1.5° C.

Fonte: Adaptado de (IPCC, 2018)

Consequentemente, para limitar o aumento de temperatura ao limite desejado até o ano de 2100, implica-se o alcance de emissões líquidas zero de CO₂ por volta da metade do século, em conjunto com uma profunda redução da emissão de outros compostos. Todas as vias de mitigação consistentes com um

aumento de 1,5°C já propostas são caracterizadas por, entre outras demandas, a descarbonização da eletricidade e de outros combustíveis. (IPCC, 2018)

Através das vias de emissão de 1,5°C, é antecipada a transformação do sistema global de energia com rápidas transições até a metade do século, acompanhada de uma evolução sustentada subsequente. Portanto, espera-se que um aumento da quota de eletricidade no sistema de energia primário seja acompanhado de sua descarbonização, em que a maior parte da energia obtida seja proveniente de fontes renováveis e/ou energia nuclear. É importante enfatizar que a parcela de energia de fontes renováveis (incluindo biomassa, hidrelétrica, solar, eólica e geotérmica) aumenta significativamente (38-88% no sistema de energia primário em 2050) em todas as vias de emissão de 1,5°C previstas, sem ultrapassagem ou com ultrapassagem limitada desta temperatura, em conjunto com uma diminuição da parcela de energia proveniente de combustíveis fósseis para 0-11% no mesmo período. (ROGELJ, et. al., 2018)

Ainda, através de todas as vias de emissão de 1,5°C, também é visto um crescimento pronunciado (34-71%) na parcela final de energia atribuída ao fornecimento de eletricidade até 2050. Especificamente, a fração de eletricidade obtida através de fontes renováveis tende a aumentar de 23% (em 2015) para 59-97% (em 2050) através de todas as vias (**Figura 3.2**), sendo que o conjunto das energias eólica, solar e de biomassa sejam destaques nesta contribuição. (BRUCKNER et al., 2014; IEA, 2017)

3.1 Células Solares

Neste cenário, a produção de energia limpa através da luz solar tem se tornado uma opção altamente atrativa devido à magnitude da energia disponível e ao crescente desenvolvimento tecnológico aplicado ao armazenamento e conversão de luz em eletricidade utilizando dispositivos fotovoltaicos. (ELLABBAN et. al., 2014; RASUL et. al., 2017; PETROVA-KOCH, et. al. 2020)

Sucintamente, o princípio de funcionamento de dispositivos fotovoltaicos convencionais (como em células solares de silício cristalino) tem por base a conversão de luz em eletricidade através da excitação de transportadores de carga

em uma junção p-n; a qual é capaz de separar pares elétron-buraco (e^-h^+) através de processos de absorção de luz, gerando uma corrente elétrica. (WENHAM, et. al., 2012)

Figura 3.2 - Geração de energia elétrica prevista para diferentes vias de emissão de 1.5 °C propostas (IPCC, 2018), e para o cenário de transição rápida (IEA, 2017) categorizadas através do tipo de combustível (CCS: Captura e armazenamento de carbono, *Carbon capture and storage*). Os tracejados horizontais indicam o nível do fornecimento de energia primária em 2015, e nos intervalos totais de mínimo-máximo são representadas as médias estimadas, onde os diferentes símbolos representam vias de emissão distintas.

Fonte: Adaptado de (ROGELJ, J., et. al., 2018)

Deste modo, o desempenho de células solares depende fundamentalmente do tipo e intensidade de luz solar que alcança o dispositivo. Na **Figura 3.3** é apresentado o espectro solar, que segue o perfil de emissão característico de um corpo negro com temperatura próxima de 6000 K. É importante evidenciar que, além de seu perfil de emissão, faixas de absorção e espalhamento de luz por componentes da atmosfera terrestre devem ser consideradas para o desenvolvimento de dispositivos que façam uso da luz solar. Portanto, dispositivos desenvolvidos para conversão de energia solar dedicam-se a ter absorção de luz eficiente na região de máximo de emissão; correspondendo ao verde na região do espectro visível (≈ 520 nm). (WENHAM., et. al., 2012; BORDUAS e DONAHUES, 2018)

Embora atualmente a maior parte de células solares sejam baseadas em silício cristalino, uma variedade de outros materiais e sistemas têm sido amplamente estudados, tais como células solares perovskitas, bifaciais, orgânicas e sensibilizadas por corantes. (KOSYACHENKO, 2015; PETROVA-KOCH, et. al. 2020)

Figura 3.3 - Espectro de emissão do Sol, evidenciando faixas de absorção atribuídas à gases presentes atmosfera terrestre.

Fonte: Adaptado de (BORDUAS e DONAHUES; 2018)

Especificamente, avanços promissores com a incorporação de novos materiais têm sido recentemente observados em células solares sensibilizadas por corantes (DSSCs, *Dye-Sensitized Solar Cells*) (GONG et. al., 2017), tais como o desenvolvimento de novos materiais fotossensibilizadores (AL-ALWANI et. al., 2016), a utilização de corantes naturais (RICHHARIYA et. al., 2017), o estudo da formação de nanoagregados na interface entre materiais fotossensibilizadores e semicondutores (DENG et. al., 2020), a incorporação de pontos quânticos de carbono (CQDs, *Carbon quantum dots*) (GAO et. al., 2020), a aplicação de nanopartículas de prata como via de potencializar processos de transferência de carga em interfaces (BHOJANAA et. al., 2020), a natureza e modificação de interações e processos fotofísicos (CUI et. al., 2018; ANGELIS et. al., 2011), o desenvolvimentos estruturais de nanomateriais para fotoanodos (CHEN et. al., 2012), além do emprego de novas classes de eletrólitos nestes dispositivos. (IFTIKHAR et. al., 2019)

As DSSCs fazem parte de uma classe de células fotoeletroquímicas, que utilizam corantes orgânicos capazes de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético. O mecanismo para geração de corrente elétrica nestes

dispositivos fotovoltaicos é sucintamente descrito nos processos I-IV a seguir; e pode ser visto esquematicamente através da estrutura de energia de fotossensibilizadores adsorvidos em nanopartículas de TiO_2 (**Figura 3.4**), dos processos redox envolvidos e de transições eletrônicas decorrentes da absorção de luz. (ANGELIS. et. al., 2011; CHEN. et. al., 2012; IFTIKHAR et. al., 2019)

Figura 3.4 - Espectro de absorção e níveis de energia do corante fotossensibilizador N719 adsorvido em nanopartículas de TiO_2 . A densidade de estados (DOS, *Density of states*) calculada para os sistemas de TiO_2 e N719@TiO_2 , e um esquema de adsorção para uma molécula do fotossensibilizador também são apresentados.

Fonte: Adaptado de (ANGELIS et. al., 2011)

- I) Fótons incidentes são absorvidos por corantes fotossensibilizadores (tipicamente complexos de rutênio como o N3 ou seu respectivo sal, o N719) adsorvidos na superfície de nanopartículas de TiO_2 .

- II) Transições de excitação ($S_0 \rightarrow S_n$) decorrentes da absorção de luz por fotossensibilizadores injetam *elétrons* em estado excitado na banda de condução do TiO_2 , resultando na oxidação (S^+) do composto.
- III) Os elétrons na banda de condução do TiO_2 são transportados por difusão até um fotoanodo. Ocorre então a geração de corrente elétrica, através da qual elétrons se deslocam até um eletrodo, na parte oposta do dispositivo.
- IV) O fotossensibilizador oxidado (S^+) recebe elétrons do mediador redox (tipicamente I^-), regenerando o estado fundamental (S_0). O mediador redox então sofre difusão até o eletrodo e é reduzido, retornando ao seu estado inicial.

A eficiência desse processo (**Figura 3.5**) depende fundamentalmente de quatro componentes de energia: (1) os estados HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do fotossensibilizador e (2) LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) do fotossensibilizador no estado excitado; (3) o nível de *Fermi* do TiO_2 e (4) o potencial redox do mediador no eletrólito. (GONG et. al., 2017)

Figura 3.5 - (a) Esquema geral de funcionamento de uma DSSC. (b) Esquema de injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 através de um fotossensibilizador adsorvido na superfície. (VB e CB representam a banda de valência e de condução do TiO_2 e S_0 e S_n representam os estados fundamental e excitado do fotossensibilizador N719 respectivamente)

Fonte: Adaptado de (CHEN, Y. H. et. al., 2012)

Atualmente, a incorporação de materiais luminescentes capazes de converter diferentes frequências de luz incidentes para a região de máxima absorção de fotossensibilizadores tem sido amplamente investigada nessa classe de dispositivos. Compostos de aluminato de estrôncio dopados com terras raras ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) têm se mostrado particularmente apropriados para esse sistema, uma vez que possuem luminescência persistente com emissão na região do verde (≈ 520 nm), correspondente à região de máximo de absorção para os corantes comumente utilizados (N3 e N719). Deste modo, a incorporação de novos materiais luminescentes contribui para o aumento da eficiência destes dispositivos, tornando-os uma alternativa mais competitiva para geração de energia limpa. (ANGELIS, F. et. al., 2011)

3.2 Materiais Luminescentes

Definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) como a emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente, o fenômeno de luminescência pode ser classificado de acordo com a natureza da fonte de excitação. (IUPAC, 2019)

Dentre as várias classes de luminescência, alguns exemplos comumente citados são a quimiluminescência, bioluminescência, eletroluminescência, catodoluminescência, triboluminescência, radioluminescência, termoluminescência e fotoluminescência. Especificamente, tratando-se de fotoluminescência, é possível especificar e classificar comportamentos fotofísicos distintos relacionados à emissão de luz, incluindo fenômenos de fluorescência e fosforescência. (IUPAC, 2019)

A fotoluminescência pode ser classificada como fluorescência na ocasião em que uma molécula em estado excitado (geralmente um estado singleto, S_n) relaxa para um menor nível de energia com mesma paridade de spin (geralmente o estado fundamental, S_0) emitindo um fóton. O tempo de vida de fluorescência, o qual se refere ao tempo em que a molécula permanece no estado excitado, apresenta

ordem de nano a picosegundos devido à natureza permitida das transições de emissão $S_n \rightarrow S_0$ ($\Delta S=0$). (BRITO et. al., 2009)

Por outro lado, um fenômeno de fosforescência é caracterizado por uma mudança da multiplicidade de *spin*. Neste processo, elétrons em estado excitado (geralmente um estado singleto, S_n) passam, por via de um cruzamento intersistema (ISC, *Intersystem Crossing*), para estados de energia com multiplicidade de *spin* distinta (tipicamente para um estado tripleto, T_1). O resultado deste processo é o retorno ao estado fundamental através de transições proibidas por *spin* ($\Delta S \neq 0$; e.g. $T_1 \rightarrow S_0$), que ocorrem muito mais lentamente comparadas à transições permitidas. Portanto, o tempo de vida de fosforescência é significativamente maior (geralmente na ordem de milisegundos) comparado à fluorescência. (BRITO et. al., 2009)

3.2.1 Terras Raras

Terras raras (TR) são um grupo de 17 elementos químicos incluindo a série dos lantanídeos (La – Lu) acrescidos do Sc e Y. Embora alguns íons possam ser encontrados nos estados divalente (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Tm^{2+} , Yb^{2+}) ou tetravalente (Ce^{IV} , Tb^{IV} , Pr^{IV}), o estado trivalente é o mais estável para esta série. Já os elementos Sc e Y são categorizados como TRs em virtude de serem encontrados nas mesmas reservas de íons lantanídeos, além de possuírem propriedades químicas similares. O termo “terras” portanto, refere-se à forma de minérios ou óxidos nos quais estes elementos são encontrados. Já em relação à sua abundância, a utilização do termo “raras” pode gerar interpretações equivocadas, visto que mesmo os elementos menos abundantes deste grupo (Tm e Lu), são encontrados em maior quantidade na crosta terrestre em comparação à outros metais (Au, Ag e Pt) (**Figura 3.6**). Deste modo, o termo refere-se à dificuldade de separação química destes elementos através de seus minerais de origem, devido à sua grande similaridade. (COTTON, 2006)

Na natureza, TRs não são encontrados como metais individuais, porém em conjunto, através de reservas minerais geralmente constituídas de silicatos, carbonatos, óxidos e fosfatos. Ressalta-se que as fontes de TRs mais comuns são

a bastnaesita (TRCO_3F) e a monazita (TRPO_4), compondo respectivamente 70 e 20% das fontes de extração. (VONCKEN, 2016)

Figura 3.6 - Abundância relativa (em fração de átomos) elementos químicos presentes na crosta terrestre, em função do número atômico.

Fonte: (SALVADOR, 2019)

Para íon TR apresentando a configuração $[\text{Xe}]4f^N$, o estado trivalente costuma ser o mais estável, fator atribuído ao ambiente químico comumente encontrado em compostos contendo íons TR que favorece o estado trivalente, em conjunto com elevadas energias de ionização $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$ para a maioria destes íons (**Figura 3.7**). É constatado que as duas primeiras energias de ionização apresentam variação pouco significativa para a série dos lantanídeos, em contraste com o perfil apresentado para a terceira e quarta energias de ionização, onde comportamentos não lineares são observados. Entretanto, alguns íons TR também podem apresentar estados divalente e tetravalente estáveis, tal como $\text{Eu}^{2+}(4f^7)$ e $\text{Yb}^{2+}(4f^{14})$, que se destacam na série através de sua elevada terceira energia de ionização. Já a estabilidade de íons tetravalentes é descrita através do baixo valor da quarta energia de ionização, tal como para os íons Ce^{IV} e Tb^{IV} . (COTTON, 2006)

Dentre as propriedades únicas observadas para os íons TR^{3+} , destaca-se a chamada contração lantanídica, que refere-se à diminuição do raio iônico ao longo da série (La–Lu). Isto ocorre em razão de sua configuração eletrônica, já que uma fraca blindagem entre diferentes elétrons 4f promovem o aumento da carga nuclear

efetiva com o aumento do número atômico (Z : 57–71). Deste modo, pode-se observar uma diferença significativa (La^{3+} 1,16 Å e Lu^{3+} 0,977 Å; NC: 8) nos valores de raio iônico desta série. (COTTON, 2006)

Figura 3.7 - Primeira, segunda, terceira e quarta energia de ionização de íons TR.

Fonte: (MACHADO, 2016)

Devido às suas propriedades ópticas e magnéticas ímpares, a utilização de TRs está em constante expansão. Várias de suas aplicações estão diretamente correlacionadas às propriedades espectroscópicas peculiares dos íons TR^{3+} . É conhecido que a subcamada $4f^N$ é blindada do ambiente químico por subcamadas externas totalmente preenchidas. (**Figura 3.8**) Portanto, como consequência desta blindagem, os desdobramentos dos níveis de energia do subnível $4f$ são reduzidos para aproximadamente 100 cm^{-1} , implicando em microestados de energia próximos e bem definidos, além de bandas de emissão finas. (COTTON, 2006; BÜNZLI e PECHARSKY, 2016)

É ressaltado que, luminescência derivada de transições intracofinguracionais $f \rightarrow f$ e de transições $d \rightarrow d$ apresentam comportamentos muito distintos. Espectros de metais d quase não possuem detalhes sobre transições zero-fônon devido ao menor número de microestados da configuração d^N , além de uma interação com o campo ligante muito mais pronunciada em razão da extensão da distribuição radial dos orbitais d . Portanto, estes fatores resultam, em bandas largas nos espectros de luminescência. (QIN, 2017)

Figura 3.8 - Distribuição radial para as funções de onda de um íon TR^{3+} , destacando a camada 4f blindada do ambiente químico.

Fonte: Adaptado de (BARBOSA, 2018).

Destaca-se que transições intraconfiguracionais (4f–4f) de íons TR^{3+} são proibidas pela regra de *Laporte*, que pode ser relaxada através do efeito do campo ligante ou campo cristalino. Esta regra permite somente transições por dipolo elétrico entre orbitais de paridades opostas ($\Delta \ell = \pm 1$), porém, com a imposição de distorções de simetria através do campo ligante ou campo cristalino, ocorre uma combinação entre as funções de onda dos orbitais de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d^1$), relaxando a regra de *Laporte*. Como resultante desta configuração, íons TR^{3+} apresentam tempos de vida longos e bandas de emissão finas quando comparado ao comportamento óptico característico dos metais de transição. Estas características conferem aos íons TR^{3+} características atômicas, com uma estrutura eletrônica muito bem definida (**Figura 3.9**) (BRITO et. al., 2009; BINNEMANS, 2015)

Entretanto, devido ao caráter proibido de transições intraconfiguracionais (4f–4f), íons TR^{3+} possuem baixos valores de absorvidades molares, o que resulta em fotoluminescência pouco eficiente via excitação direta do íon ativador. Deste modo, comumente se utiliza um material sensibilizador capaz de absorver a energia de excitação na faixa desejada e transferi-la de forma eficiente ao íon ativador, que por sua vez é responsável pela emissão de luz via transições de decaimento

radiativo. Para tal, complexos de TR^{3+} ou matrizes hospedeiras inorgânicas são comumente empregadas. (BINNEMANS, 2015)

Figura 3.9 - Diagrama de *Dieke* para os níveis de energia da configuração $4f^N$ dos íons TR^{3+} na matriz de LaF_3 .

Fonte: Adaptado de (BÜNZLI e PECHARSKY, 2016)

Ainda, para íons terras raras divalentes (TR^{2+}), tal como para Eu^{2+} e Yb^{2+} , transições interconfiguracionais ($4f^{N-1}-5d^1$) podem ser observadas. Em contraste às transições intraconfiguracionais ($4f^N-4f^N$), transições $4f^{N-1}-5d^1$ são permitidas pela regra de *Laporte* ($\Delta l = \pm 1$), e possuem alta intensidade e tempo de vida curto em comparação com transições $4f^N-4f^N$. Isto ocorre pois transições $4f^{N-1}-5d^1$ envolvem orbitais externos (5d) fortemente influenciados através da interação com o campo ligante (H_{CL}). Este cenário resulta em um forte efeito nefelauxético, atribuído ao caráter covalente da interação metal-ligante e em bandas de emissão largas referidas ao acoplamento vibrônico entre seus níveis de energia. (COTTON, 2006; BINNEMANS, 2015)

Materiais contendo íons TR também tendem a apresentar transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT, *ligand-to-metal charge transfer*). A LMCT pode ser descrita como uma transição eletrônica permitida localizada. Resumidamente, os fatores que afetam transições LMCT podem ser resumidos à (1) distância de ligação ligante (L) – metal (M), (2) a eletronegatividade de L e (3) a eletroafinidade de M. Deste modo, transições LMCT geralmente são favorecidas (deslocadas para regiões de menor energia) com a diminuição da distância de ligação L–M, a diminuição da eletronegatividade de L, e com o aumento da eletroafinidade de M. Para íons Ln^{3+} por exemplo, a transição LMCT também pode ser entendida como a formação de um estado virtual de Ln^{2+} ($Ln^{3+} + e^- \rightarrow Ln^{2+}$). (BRITO et. al., 2009; BÜNZLI e PECHARSKY, 2016)

Ademais, embora seja comum representar os níveis de energia de íons TR em função de sua energia relativa, é importante ressaltar que as posições desses níveis de energia são individualizadas em relação ao *Band Gap* para íons TR dopantes em uma matriz hospedeira, por exemplo. Devido ao efeito de blindagem da camada 4f, estas posições são determinadas através das propriedades intrínsecas de cada elemento, de modo que se observa um padrão de *zig-zag* constante ao longo da série de íons TR^{2+} e TR^{3+} independente da natureza da matriz hospedeira. Por outro lado, a interação entre de elétrons de camadas mais externas ($5d^N$) e o campo ligante é similar para toda a série dos lantanídeos, resultando numa posição constante destes níveis de energia ao longo da série. (**Figura 3.10**) (DORENBOS, 2012; SUTA e WICKLEDER, 2019)

Ressalta-se que a compreensão do posicionamento dos níveis de energia de íons TR dopantes é de fundamental importância para o desenvolvimento de mecanismos de luminescência, tal como o armazenamento de energia, e transporte de carga em materiais luminescentes persistentes. Nesta área, enfatiza-se que o íon Eu^{3+} é comumente utilizado como material de referência, pois seu estado fundamental e seu primeiro estado emissor não são degenerados, auxiliando na interpretação espectral, onde é possível identificar o ambiente químico e o grupo pontual do íon através das regras de seleção para suas transições eletrônicas. (BINNEMANS, 2015)

Figura 3.10 - Distribuição dos níveis de energia de íons TR em relação ao *Band Gap* da matriz de SrAl_2O_4 onde: 1) Menor nível de energia da configuração $4f^N$ e 2) $4f^{N-1}5d$ para íons Ln^{3+} ; 3) Menor nível de energia da configuração $4f^M$ e 4) $4f^{M-1}5d$ para íons Ln^{2+} ; onde E_F é o nível de Fermi e $M=N+1$ e N representa o número de elétrons no estado fundamental da configuração $4f^N$.

Fonte: (DORENBOS, 2007).

O íon Eu^{3+} possui a configuração $[\text{Xe}]4f^6$, com uma degenerescência equivalente à 3003 microestados possíveis. A degenerescência desta configuração é parcialmente elevada através de diferentes tipos de perturbações ao íon Eu^{3+} (**Figura 3.11**), tais como: repulsão eletrônica (interação eletrostática entre diferentes elétrons $4f$), acoplamento *spin-órbita* (interação entre o spin do momento magnético de um elétron $4f$ e do campo magnético gerado através de seu

movimento), e o efeito do campo ligante ou campo cristalino (interações entre elétrons 4f e elétrons dos ligantes). A configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ e as perturbações acima citadas são representadas pelos operadores Hamiltonianos H_{conf} , H_{RE} , H_{SO} e H_{CL} respectivamente. (BINNEMANS, 2015)

Figura 3.11 - Diagrama parcial dos níveis de energia para o íon Eu^{3+} , exibindo a degenerescência da configuração eletrônica H_{conf} para o estado $[\text{Xe}]4f^6$ através de perturbações por H_{RE} (repulsão eletrônica), H_{SO} (acoplamento spin-órbita) e H_{CL} (efeito do campo ligante).

Fonte: Adaptado de (MACHADO, I. P., 2016).

Deste modo, após a introdução do efeito de repulsão eletrônica (H_{RE}), a configuração (H_{conf}) $[\text{Xe}]4f^6$ do íon Eu^{3+} é caracterizada por termos ^{2S+1}L (S e L representam os números quânticos de *spin* total e momento angular orbital total respectivamente); expandindo-se para níveis $^{2S+1}L_J$ após a introdução da interação *spin*-órbita (H_{SO}) (J : número quântico angular total) para o íon livre. Finalmente, com a incorporação do efeito do campo ligante ou campo cristalino (H_{CL}), obtêm-se os níveis *Stark* irreduzíveis $^{2S+1}L_{MJ}$ (MJ : $2J+1$), classificação dada para o desdobramento observado através da imposição de um campo magnético. O estado fundamental desta configuração eletrônica pode ser então encontrado

através da regra de *Hund*, na qual a multiplicidade de *spin* ($2S+1$) deve ser a mais alta possível (um septeto para esta configuração), onde para $4f^N$: $N < 7$ o menor valor de J (J : 0-6 para o íon Eu^{3+}) é definido como o estado fundamental: 7F_0 . (BINNEMANS, 2015)

A maior parte das transições observadas no espectro de emissão do íon Eu^{3+} são transições induzidas por dipolo elétrico (ED, *electric dipole*). Este tipo de transição é caracterizada através da interação do íon TR^{3+} com o campo elétrico através de um dipolo elétrico. A criação de um dipolo elétrico pressupõe um movimento linear de carga, resultando em transições de paridade ímpar. Portanto, o operador de dipolo elétrico possui propriedades de transformação ímpar sob centro de inversão. Transições intraconfiguracionais de dipolo elétrico são proibidas pela regra de *Laporte*, e são comumente denominadas como transições por dipolo elétrico forçado (FED). Os parâmetros de intensidade das transições de FED podem ser determinados pela teoria de *Judd-Ofelt*. (BRITO et. al., 2009; BÜNZLI, 2015)

Algumas transições, tal como a $(\text{Eu}^{3+}) \ ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, possuem um caráter de dipolo magnético (MD, *magnetic dipole*). Transições por MD são permitidas e consideradas independentes do ambiente químico. Essas transições são resultantes da interação entre o íon TR^{3+} e o componente de campo magnético da luz, através de um dipolo magnético. Este tipo de transição pode ser entendida como um deslocamento rotacional de carga e possui paridade par, já que uma transformação rotacional não é revertida sob centro de inversão. As regras de seleção para transições intraconfiguracionais $4f \rightarrow 4f$ de ED e MD são sucintamente apresentadas na **Tabela 3.1**. (BRITO et. al., 2009; BÜNZLI, 2015)

Tabela 3.1 - Regras de seleção para transições intraconfiguracionais f-f.

Transições por dipolo elétrico forçado (FED)	Transições por dipolo magnético (MD)
$ \Delta S = 0$	$ \Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$ \Delta L = 0$
$ \Delta J \leq 6$ e $ \Delta J \leq 2, 4, 6$ se $J=0$ ou $J'=0$ (como para o íon Eu^{3+})	$ \Delta J = 0 \pm 1$, mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida

Fonte: (BINNEMANS, 2015)

Em princípio, transições de quadrupolo elétrico (EQ, *electric quadrupole*) também podem ocorrer. Transições de EQ podem ser consideradas como dois dipolos distintos, de modo que seus momentos de dipolo se anulem. Estas transições possuem paridade par, porém de intensidade muito menor comparadas à transições MD e ED. (BINNEMANS, 2015)

3.2.2 Luminescência em Compostos de Coordenação

O *design* de complexos de íons TR^{3+} , em particular, contendo ligantes enolatos, com especial destaque para a classe de β -dicetonatos, têm sido amplamente investigado dentre os compostos de coordenação de TRs. Desde sua descoberta, complexos de TR^{3+} contendo ligantes β -dicetona têm se destacado como materiais luminescentes altamente eficientes resultando em luminescência intensa, encontrando inúmeras aplicações em potencial, tais como em biomarcadores, LEDs (*Light-Emitting Diode*) e OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*), sensibilizadores para células solares, sensores de temperatura. e dispositivos moleculares conversores de luz. (BRITO et. al., 2009; BÜNZLI, 2015)

Estruturalmente, ligantes β -dicetonatos são caracterizados por sua tautomeria ceto-enólica, onde, sob condições apropriadas, é possível substituir o hidrogênio enólico por íons metálicos, favorecendo sua função enol. (**Figura 3.12**) (BRITO et. al., 2009)

Figura 3.12 - Representação da tautomeria ceto-enólica e da coordenação de íons metálicos em ligantes β -dicetonatos.

Fonte: Adaptado de (BRITO et. al., 2009)

Comumente sintetizados à partir de cloretos de TR^{3+} , as propriedades espectroscópicas de complexos β -dicetonatos de TR^{3+} dependem, em princípio, da diferença de energia relativa entre os estados eletrônicos dos ligantes e dos íons TR^{3+} coordenados. Nestes compostos, o decaimento radiativo molecular, depende fundamentalmente da posição dos estados excitados dos ligantes empregados. Estados singletos (S_n) em complexos são usualmente determinados experimentalmente através de espectroscopia na região do UV-Vis. Em contraste, a posição para o estado tripleto (T_1) de um dado ligante em um complexo de TR^{3+} é comumente estabelecida através de transições $T_1 \rightarrow S_0$ para complexos análogos de Gd^{3+} à 77 K; tal como reportado na literatura para uma variedade de ligantes β -dicetonatos. Este método é particularmente oportuno para complexos de Ln^{3+} devido à grande diferença de energia entre o estado fundamental ($^8S_{7/2}$) e o primeiro estado excitado ($^6P_{7/2}$) do íon Gd^{3+} , fator que impossibilita eventos de transferência de energia do estado T_1 para os íons de Gd^{3+} . Ademais, em função da grande similaridade química na série dos lantanídeos, é previsto que parâmetros estruturais não apresentem variações significativas para a coordenação de diferentes íons Ln^{3+} em ligantes β -dicetonatos equivalentes. (TEOTÔNIO, 2004; BRITO et. al., 2009; NETO et. al., 2019)

Ainda, é importante notar que em complexos β -dicetonatos de TR^{3+} , o número de coordenação de 8 (NC: 8) é usualmente observado, tanto para complexos *tris* [$\text{TR}^{3+}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{unidentado})_2$], como para os *tetrakis* [$\text{TR}^{3+}(\beta\text{-dicetonato})_4$] dodecaédricos. (TEOTÔNIO, 2004)

O interesse em complexos β -dicetonatos de TR^{3+} relacionado às suas propriedades fotoluminescentes é, sobretudo, devido ao conhecido “efeito antena”. Este efeito é caracterizado por uma eficiente absorção de luz através dos ligantes utilizados, favorecendo processos de transferência de energia intramoleculares para o íon metálico do complexo, ocasionando em sua luminescência característica atribuída ao decaimento radiativo dos íons incorporados nestes complexos. (SASTRI et. al., 2003; BRITO et. al., 2009; BINNEMANS, 2015)

Também é relevante ressaltar que, complexos *tris*-hidratados [$\text{TR}^{3+}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_2$] comumente preparados possuem osciladores vibracionais (O–H) em sua estrutura (derivados de moléculas de água coordenadas ao íon TR^{3+});

conhecidos por agir como supressores de luminescência e diminuindo a eficiência quântica desses sistemas. Portanto, o desenvolvimento de complexos β -dicetonatos de TR^{3+} incorporando ligantes auxiliares, capazes de substituir moléculas de água na estrutura, têm sido amplamente investigada para melhorar processos de absorção de energia e prevenir vias de decaimento não-radiativo, promovendo o aumento da intensidade de luminescência nestes compostos. (KOVACS et. al., 2018; FRANCISCO et. al. 2019; NETO et. al., 2019)

Através de um diagrama de *Jablonski* (**Figura 3.13**), é possível ilustrar os estados eletrônicos envolvidos em transições de absorção e emissão correspondentes à processos de fluorescência e fosforescência e luminescência em complexos de TR^{3+} , bem como possíveis vias de decaimento não-radiativo intrínsecas de sua estrutura eletrônica e níveis de energia.

Figura 3.13 - Diagrama parcial de *Jablonski* ilustrando as posições relativas dos níveis de energia para um complexo hidratado de Eu^{3+} e processos fotofísicos decorrentes entre eles. (IC: Conversão Interna, *Internal Conversion*; ISC: Cruzamento Intersistema, *Intersystem Crossing*; ET: Transferência de Energia, *Energy Transfer*; RV: Relaxação Vibracional)

Fonte: Adaptado de (BINNEMANS, 2015).

Em complexos de TR^{3+} também é de grande importância a consideração e influência de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT, *ligand-metal charge transfer*). Na literatura, já foi reportado que, em dependência da posição relativa de energia de estados LMCT, efeitos de supressão de luminescência podem ocorrer devido à vias de decaimento não-radiativo que envolvam estados excitados dos ligantes ou do íon TR^{3+} . Geralmente, isto ocorre em estados LMCT localizados na região do ultravioleta próximo ou visível, resultantes de uma alta afinidade eletrônica do íon metálico em conjunto com um baixo potencial de ionização dos ligantes presentes no complexo. (RÄSÄNEN et. al., 2014; BÜNZLI, 2015; NETO et. al., 2019)

3.2.3 Luminescência em Materiais Inorgânicos

Materiais fotoluminescentes inorgânicos são usualmente constituídos de sólidos cristalinos semicondutores ou isolantes, que agem como uma matriz hospedeira para íons ativadores dopantes responsáveis pela emissão de luz. (BLASSE e GRABMAIER, 1994; DIAZ, 2019)

Sucintamente, a natureza destes materiais é muitas vezes caracterizada por seu valor de *Band Gap* ou *Energy Gap* (E_g), o qual corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência (VB) e a parte inferior da banda de condução (CB). Como definido em física do estado sólido, o intervalo de E_g representa uma faixa de energia em um sólido onde nenhum estado eletrônico é permitido. Este modelo é comumente utilizado para definir, através de faixas de E_g , a condutividade em sólidos cristalinos. (**Figura 3.14**) De acordo com a literatura, valores de E_g atribuídos à sólidos condutores correspondem à 0–0,3 eV; enquanto semicondutores são atribuídos à faixa 0,3–5 eV e isolantes possuem $E_g > 5$ eV. (CALLISTER, 2018)

Figura 3.14 - Diagrama de energia representando a estrutura de bandas em sólidos cristalinos condutores, semicondutores e isolantes.

Fonte: Adaptado de (MERÍZIO, 2019).

Logo, através da incorporação de dopantes na estrutura cristalina de sólidos inorgânicos, é possível introduzir níveis de energia na faixa correspondente ao *Band Gap* da matriz hospedeira. Esta prática é muito conveniente, em especial, para a incorporação de dopantes que não possuam absortividades molares significativas, tais como íons TR^{3+} , que podem se beneficiar de processos de absorção de energia provenientes da matriz hospedeira a fim de popular níveis de energia emissores, promovendo a luminescência destes compostos. (DORENBOS, 2012)

Como a excitação direta de íons ativadores TR^{3+} (A) em matrizes inorgânicas (comumente inativas opticamente) não é eficiente, é possível fazer uso de outras vias de excitação de íons ativadores através da introdução de sensibilizadores co-dopantes ou por meio de transferência de carga proveniente da matriz. (DORENBOS, 2012)

Resumidamente, íons sensibilizadores (S) são capazes de absorver a energia de excitação e transferi-la de forma eficiente para estados excitados de íons ativadores, estimulando sua luminescência. Por outro lado, em transições de transferência de carga (LMCT, *Ligand-Metal charge transfer*), elétrons da VB são transferidos para o ativador através de um estado virtual do íon reduzido ($\text{A}+\text{e}^-$), o qual é responsável por popular estados excitados do íon ativador (A). Esquemas ilustrando estes processos são expostos na **Figura 3.15**. (YEN, et. al. 2006)

Figura 3.15 - Esquema ilustrando os níveis de energia e mecanismos envolvidos para (a) excitação direta no íon ativador (A); (b) excitação da matriz hospedeira (M) através de estados de transferência de carga (LMCT) com transferência de energia $A + e^- \rightarrow A$ e (c) excitação através de íons sensibilizadores (S), com transferência de energia $S \rightarrow A$. Cargas negativas (e^-) e positivas (h^+) são representadas por um círculo vermelho e branco respectivamente.

Fonte: Adaptado de (MERÍZIO, 2019).

3.3 Defeitos em Sólidos Cristalinos

Estruturas cristalinas ideais são comumente descritas como estruturas que possuem um arranjo ordenado de seus constituintes, formando uma rede cristalina que se estende em todas as direções. Entretanto, cristais reais possuem um série de defeitos estruturais, que podem variar desde impurezas à íons ausentes ou deslocados. Defeitos pontuais como vacâncias e íons intersticiais podem ocorrer naturalmente durante a formação de uma estrutura cristalina, e são categorizados como defeitos intrínsecos. Por outro lado, a modificação de uma estrutura cristalina através da incorporação de íons dopantes substitucionais podem gerar defeitos extrínsecos. (CALLISTER, 2018)

Para a descrição de defeitos em sólidos cristalinos, comumente utiliza-se a notação de *Kröger-Vink*, definida através de E_S^C , em que E representa uma espécie, tal como átomos, vacâncias (V), elétrons (e^-) e buracos (h^+); S representa o sítio ocupado pela espécie, onde o símbolo i é utilizado para identificar posições intersticiais; e C refere-se à diferença de carga em relação ao sítio original, de modo que cargas positivas são representadas através de um ponto ($\bullet$), negativas por meio de uma apóstrofe ($'$) e carga relativa zero através de uma cruz ($\times$) (KRÖGER e VINK, 1958)

Defeitos intrínsecos são ainda sub-categorizados entre defeitos *Frenkel* e *Schottky*. Um defeito *Frenkel* é definido pelo deslocamento de um átomo de seu sítio original para uma posição intersticial. Por exemplo, em um cristal de NaCl, a saída de um íon Na^+ gera um conjunto V'_{Na} e $\text{Na}^{\bullet}_i$. Já defeitos Schottky (para sólidos cristalinos de estequiometria 1:1) consistem em pares de vacâncias entre um cátion e um ânion; sendo descrito para um cristal de NaCl através de um par V'_{Na} e $V^{\bullet}_{\text{Cl}}$. (**Figura 3.16**) (SMART e MOORE, 2005; CALLISTER, 2018)

Figura 3.16 - Ilustração de defeitos Frenkel (a) e Schottky (b) num cristal de NaCl.

Fonte: (MERÍZIO, 2019).

Por outro lado, defeitos extrínsecos podem ser gerados através da substituição em condições impróprias para a formação de uma solução sólida. Uma solução sólida, ou seja, uma mistura entre dois ou mais constituintes sem a ocorrência de distorções da estrutura cristalina ou segregação de fases, pode ocorrer caso seja respeitada a regra de *Vegard*. (VEGARD, 1921; SMART e MOORE, 2005)

De acordo com a regra de Vegard, o limite de compatibilidade para que ocorra a formação de uma solução sólida é definido por: (I) uma diferença de raio iônico inferior à 15%, (II) compatibilidade de carga entre os elementos envolvidos e (III) similaridade estrutural entre os constituintes. (SMART e MOORE, 2005)

Defeitos extrínsecos são geralmente observados através de efeitos de compensação de carga introduzidos por meio da substituição de dopantes de valência diferente à do substituinte. Por exemplo, ao dopar um cristal de NaCl com CaF_2 , a incompatibilidade de valência entre os cátions envolvidos geram cargas positivas ($\text{Ca}_{\text{Na}}^\bullet$), vacâncias (V'_{Na}) e íons intersticiais (F'_i) para manter a neutralidade da rede, tal como representado nas **Equações 3.1 e 3.2**. (CALLISTER, 2018)

Por fim, destaca-se que a introdução de defeitos pontuais extrínsecos também altera a estrutura dos níveis de energia no interior do *Band Gap* da matriz hospedeira, onde vacâncias aniônicas e catiônicas inserem níveis de energia próximos à base da banda de condução e ao topo da banda de valência respectivamente. (DORENBOS, 2007)

3.4 Luminescência Persistente

Materiais luminescentes também podem apresentar um comportamento de luminescência persistente (termo oficialmente aceito no *International Workshop on Persistent Phosphors*, Bélgica, 2011), no qual a emissão de luz continua por um período de tempo que pode variar de segundos a várias horas após cessada a incidência de energia de excitação. Embora seja muitas vezes confundida com a fosforescência devido aos dois fenômenos apresentarem emissão de luz prolongada, os mecanismos de emissão e armazenamento de energia são completamente distintos. Ressalta-se que a luminescência persistente é observada somente para materiais inorgânicos e envolve o armazenamento de transportadores de carga em defeitos (*traps*) presentes no material. (HÖLSA, 2009 a; BRITO et. al., 2012; SMET et. al., 2012)

Atualmente, embora ainda exista muito debate sobre os diferentes mecanismos propostos para a explicação do comportamento de luminescência persistente em diversos materiais, é aceito categorizar este fenômeno como um tipo de luminescência termoestimulada. Deste modo, vários dos mecanismos propostos descrevem, de maneira geral, a excitação ocasionando a separação de transportadores de carga (pares e^-h^+), os quais ficam armazenados em defeitos estruturais da rede cristalina do material. A recombinação destes transportadores de carga é então promovida através do ganho de energia térmica, dando origem à emissão de luz. (EECKHOUT et. al., 2010; SMET et. al., 2015)

Vários dos materiais luminescentes persistentes mais estudados até hoje são baseados em aluminatos e silicatos dopados com európio. O material mais utilizado comercialmente para as mais diversas aplicações de luminescência persistente é o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, de emissão verde característica. Este material é quimicamente estável e é capaz de emitir luz por um período superior a 24 h. Um destaque particular também é dado para o fósforo $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ de emissão na região do azul, com tempo de persistência comparado ao de $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. (LASTUSAARI et. al., 2014; BONTURIM et. al., 2018; VITOLA et. al., 2019; MALKMÄKI et. al., 2020)

3.4.1 Estrutura do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

A matriz SrAl_2O_4 é um composto estável dentro do sistema $(\text{SrO})_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ e possui uma fase monoclinica em temperatura ambiente. Sua estrutura de tridimita é composta por “anéis” formados por tetraedros de AlO_4^- e íons de Sr^{2+} distribuídos em seu interior. Nesta estrutura (**Figura 3.17**) existem quatro sítios cristalográficos tetraédricos não equivalentes para íons de Al^{3+} e dois sítios cristalográficos distintos para os íons de Sr^{2+} , com número de coordenação (i.e. NC: 7) e distância média de ligação Sr–O (i.e. 2.695 e 2.667 Å) similares. (DUTCZACK et. al., 2015)

É importante notar a incorporação de íons dopantes na matriz hospedeira como vias para introdução de defeitos estruturais e de estados localizados na região de *Band Gap*, interrompendo sua simetria de longo alcance. Para a matriz de SrAl_2O_4 , defeitos estruturais são comumente observados como vacâncias de Sr^{2+} (V_{Sr}'') e de O^{2-} ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). Estas vacâncias podem então agir como *traps* de

transportadores de carga (h^+ para V_{Sr}'' e e^- para $V_O^{\bullet\bullet}$). (DUTCZACK et. al., 2015; VITOLA et. al., 2019)

Figura 3.17 - Representação da estrutura tridimensional de $SrAl_2O_4$ e seus dois sítios de Sr^{2+} construída no software Diamond 4.

Fonte: Adaptado de (Dutczak. et. al., 2015)

Outras possibilidades de defeitos que podem agir como *traps* ou atrair outros defeitos para compensação de carga são íons intersticiais ou substitucionais presentes na estrutura. Para o fósforo $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ é observado o efeito de compensação de carga para íons de Dy^{3+} substitucionais em sítios de Sr^{2+} . Novamente, incompatibilidades de carga geradas (1+) podem agir como *traps* de elétrons, ou pode ocorrer uma cooperação entre estes defeitos de modo que dois íons de Dy^{3+} necessitem de três sítios de Sr^{2+} , proporcionando a compensação de carga. Entretanto, é importante enfatizar que a capacidade destes defeitos em agir como *traps* de transportadores de carga depende profundamente da posição de seus níveis de energia em relação à matriz hospedeira. (DUTCZACK et. al., 2015; VITOLA et. al., 2019)

Também é preciso observar que o método de síntese, concentração de dopantes e atmosfera redutora utilizada são fatores determinantes na formação e na espécie de defeitos no material. Por exemplo, o processo de redução $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$

favorece a formação de $V_O^{\bullet\bullet}$ além de distorções localizadas na estrutura cristalina; enquanto um excesso de Dy^{3+} pode levar à formação de $DyAlO_3$ e outros parâmetros de síntese podem resultar em diferentes quantidades e agregação de defeitos estruturais. Vacâncias de Al^{3+} (V_{Al}''') também podem existir dentro da estrutura, porém em menor quantidade, já que não são energeticamente favoráveis devido a força e a curta distância da ligação Al–O. (VITOLA et. al., 2019)

De modo geral, a incorporação dos dopantes (íons de Eu e Dy) em diferentes sítios da matriz de $SrAl_2O_4$ é definida através do valor de raio iônico dos diferentes componentes do sistema. De acordo com dados da literatura verificados experimentalmente por ressonância paramagnética eletrônica (EPR, *Electron paramagnetic resonance*), os íons Eu^{2+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} substituem preferencialmente em sítios de Sr^{2+} . Ademais, considerando a similaridade cristalográfica entre os sítios de Sr^{2+} presentes na matriz, é esperado que a substituição por íons dopantes em ambos os sítios ocorra de maneira análoga. Enfim, subprodutos de processos de síntese convencionalmente adotados para matrizes de $SrAl_2O_4$ ainda podem originar fases secundárias de outros sistemas $(SrO)_x \cdot (Al_2O_3)_y$, tal como a formação de $Sr_3Al_2O_6$ previamente reportada na literatura. Nestes casos, como os íons de Sr^{2+} também se encontram em sítios de alta simetria (próximos de O_h e D_{4d}), possuindo números de coordenação distintos (NC: 6 e 8), alterações no comportamento espectroscópico de íons ativadores TR^{3+} substituintes nessa matriz são esperadas em relação à uma fase pura de $SrAl_2O_4$. (CLABAU et. al., 2005; HÖLSA et. al., 2009 b; DUTCZACK et. al., 2015; VITOLA et. al., 2019)

Embora seja amplamente estudado, o material persistente $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$, Dy^{3+} ainda apresenta alguns desafios para com o estabelecimento da natureza de defeitos envolvidos na persistência de luminescência em espécies onde íons de Eu^{3+} e Eu^{2+} coexistem como resultado de processos parciais de redução.

3.4.2 Mecanismos de Luminescência Persistente

Apesar de ainda não existir um consenso sobre todos os mecanismos decorrentes na luminescência persistente, vários modelos foram propostos com o intuito de descrever detalhadamente processos fotofísicos que tenham a capacidade de provocar o armazenamento de energia por estes materiais.

A procura por um mecanismo capaz de descrever a luminescência persistente do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ se iniciou com o modelo de *Matsuzawa* (**Figura 3.18a**) que descreve a redução $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^+$ e o armazenamento de transportadores de carga (h^+) nos íons co-dopantes promovendo a formação da espécie Dy^{4+} . Dado que o íon Eu^+ é extremamente instável, em conjunto com o posicionamento equivocado dos níveis de energia para os dopantes Eu^{2+} e Dy^{3+} , este modelo se tornou impróprio para a descrição do comportamento de persistência de luminescência à vista de desenvolvimentos subsequentes. (MATSUZAWA et. al., 1996)

Futuramente, foi proposto por *Clabau* um mecanismo para a persistência de luminescência do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, (**Figura 3.18b**) o qual, em contraste com o modelo de *Matsuzawa*, presume a ionização de Eu^{2+} . Através de resultados obtidos por EPR, foi notada uma redução na concentração de Eu^{2+} durante o processo de excitação, e um aumento desta concentração durante o curso de emissão de luz. Logo, foi proposto que durante o processo de excitação, transportadores de carga (e^-) migram de estados excitados do íon Eu^{2+} para defeitos ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$), resultando na conversão $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$; já no processo de emissão, íons de Eu^{3+} seriam reduzidos através da recombinação dos transportadores de carga. O mecanismo também considera a transição LMCT para o íon Eu^{3+} e o armadilhamento de transportadores de carga (h^+) em outras espécies de defeitos (V_{Sr}''); entretanto, falhas relativas ao posicionamento dos estados LMCT e $4f^7(^8\text{S}_{7/2})$ do íon Eu^{2+} devem ser consideradas. (CLABAU et. al., 2005; CLABAU et. al., 2006)

Posteriormente, através de uma série de estudos sistemáticos reportados na literatura, *Dorenbos* propôs um mecanismo de luminescência persistente partindo do princípio do posicionamento dos níveis de energia introduzidos no *Band Gap* através dos íons dopantes. No modelo de *Dorenbos* (**Figura 3.18c**) para $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, o processo de excitação $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ do íon Eu^{2+} , com os estados $4f^65d^1$ próximo à CB promove a formação de um estado virtual de Eu^{3+} ($\text{Eu}^{2+} + \text{h}^+$) após os transportadores de carga (e^-) se deslocarem através da CB e serem armazenados em níveis de energia de íons Dy^{3+} co-dopantes, resultando num estado virtual Dy^{2+} ($\text{Dy}^{3+} + \text{e}^-$). A recombinação é então proposta através do ganho de energia térmica, promovendo os transportadores de carga do estado Dy^{2+} para CB, à partir de onde

estes retornam para os níveis $4f^65d^1$, seguido do decaimento radiativo para o estado $4f^7$ originando a luminescência característica. Neste modelo, estados excitados de íons co-dopantes próximos à CB atuam como *traps*, e sua profundidade pode ser controlada através da identidade do íon co-dopante incorporado na matriz hospedeira. (DORENBOS, 2000; 2003; 2004; 2005a; 2005b; 2007; 2012a; 2012b; 2013a; 2013b; 2017)

De modo geral, dentre os diversos modelos já propostos para diferentes classes de materiais estudados, a justificativa presentemente aceita para o fenômeno da luminescência persistente é atribuída à liberação termoestimulada de transportadores de carga confinados em *traps*, resultando em processos de recombinação (e^-h^+) no íon ativador. Em conclusão, é visto que as principais diferenças entre os vários mecanismos já propostos na literatura referem-se à (1) a natureza dos transportadores de carga; (2) as vias de migração dos transportadores de carga; (3) a natureza dos processos de excitação e se ocorrem ou não processos de transferência de energia e (4) a natureza e atividade de *traps* envolvidos.

Embora ainda existam desafios relacionados à compreensão total dos mecanismo de luminescência persistente, inúmeros avanços já têm demonstrado a possibilidade de projetar materiais persistentes com boa assimilação relacionada ao *Band Gap* da matriz hospedeira e à estrutura dos níveis de energia de dopantes e co-dopantes para as mais variadas áreas de aplicação, particularmente com desenvolvimentos significativos já observados em biomedicina, fotônica e ciência dos materiais. (HE et. al., 2013; SINGH, 2014; LI et.al., 2016)

Figura 3.18 - Modelos de luminescência persistente propostos por (a) Matsuzawa, (b) Clabau e (c) Dorenbos para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. Cargas negativas (e^-) e positivas (h^+) são representadas por um círculo vermelho e branco respectivamente.

Fonte: (MATSUZAWA et. al., 1996; CLABAU et. al., 2005; DORENBOS, 2005b; MERÍZIO, 2019).

3.5 Estruturas *Core-Shell* e Funcionalização

De um modo geral, materiais luminescentes utilizados comercialmente consistem principalmente de partículas da ordem de vários micrômetros ($>100\ \mu\text{m}$) de tamanho. Sua produção em larga escala tipicamente requer a síntese em altas temperaturas durante longos períodos de tempo, método que favorece o crescimento do tamanho de partícula. Enquanto o tamanho de partícula de materiais luminescentes produzidos em larga escala permanece um obstáculo para aplicações específicas, processos *top-down* costumam resultar em efeitos prejudiciais às propriedades ópticas de materiais luminescentes. Em contraste, métodos *bottom-up* muitas vezes falham em obter propriedades ópticas satisfatórias e comparáveis à materiais sintetizados por vias de estado sólido convencionais, limitando sua aplicabilidade prática. (IQBAL et. al., 2012)

Um dos efeitos mais pronunciados já reportado na literatura é o aumento do espalhamento de luz relacionado à diminuição do tamanho de nanocristais, fator que tipicamente resulta numa redução significativa da intensidade de emissão da fotoluminescência. Atualmente, a pesquisa em novos materiais luminescentes têm buscado desenvolver materiais e métodos inovadores que sejam capazes de superar estas barreiras e aumentar a aplicação prática destes materiais. Entre outros métodos estudados, o encapsulamento e funcionalização de materiais luminescentes têm se destacado com superioridade em relação ao aprimoramento das propriedades ópticas de materiais já desenvolvidos, onde vários desses materiais tem por base a incorporação de estruturas *core-shell* em fósforos luminescentes. (LI e ZHANG, 2008; REISS et. al., 2009; FISCHER et. al., 2016)

Essencialmente, partículas *core-shell* são divididas em camadas, de modo com que essas possam ter composições distintas, possibilitando a adequação da estrutura às propriedades desejadas. Portanto, a elaboração de materiais *core-shell* permite introduzir uma arquitetura hierárquica, onde cada camada pode ser pré-definida para uma propriedade particular, tal como estrutura eletrônica e/ou físico-química. Este fator proporciona várias oportunidades para manipular parâmetros como a distribuição de íons lantanídeos dentro da estrutura. (CHEN et. al., 2014; ROJAS-HERNANDEZ et. al., 2017)

As estruturas de materiais *core-shell* geralmente estudadas podem ser categorizadas em duas categorias: (I) partículas *core-shell* contendo camadas epitaxiais, de estruturas cristalinas altamente similares (**Figura 3.19a**) e (II) partículas *core-shell* contendo camadas não-epitaxiais, incorporando desde componentes moleculares a poliméricos, funcionalizados e/ou adsorvidos à superfície (**Figura 3.19b**). (CHEN et. al., 2014)

Como consequência da integração deste tipo de estrutura, para materiais luminescentes é possível (1) ampliar a seção de absorção de energia de excitação, (2) promover processos de transferência de energia e (3) modular o comprimento de onda de emissão (**Figura 3.19c**); além de (4) reduzir a supressão de luminescência relacionada à efeitos de superfície e (5) prevenir mecanismos de relaxação cruzada. Ainda, a introdução de novas funcionalidades nesta classe materiais tende a impulsionar o desenvolvimento de materiais luminescentes multifuncionais para diversas áreas de aplicação altamente direcionadas. (WANG et. al., 2011; YU et. al., 2019; KANG et. al., 2019)

Figura 3.19 - (a) Ilustração de partículas *core-shell* com camadas epitaxiais e (b) não-epitaxiais, incluindo camadas poliméricas e moleculares. (c) esquema de conversão de energia em um material *core-shell* luminescente, onde camadas específicas absorvem a energia de excitação, que é transferida entre diferentes camadas a fim de modular o comprimento de onda de emissão.

Fonte: Adaptado de (CHEN et. al. 2014)

(1) Como inúmeros materiais luminescentes baseados em TRs possuem baixa absortividade molar, a integração de estruturas *core-shell* proporciona um meio de aumentar a seção de absorção de luz nestes materiais, especialmente ao se utilizar de camadas contendo compostos orgânicos capazes de absorver e transferir energia para íons ativadores, em conjunto com a incorporação de co-dopantes ativadores em camadas distintas, permitindo um elevado controle fotônico em domínios distintos. (CHEN et. al., 2014)

(2) Processos de transferência de energia entre íons TR são de vital importância em uma variedade de materiais luminescentes. Através do controle estrutural imposto por meio da introdução de diferentes camadas nesses materiais, é possível otimizar interações desejadas entre íons distintos, proporcionando um método efetivo para a manipulação de processos de transferência de energia na nanoescala. (WANG et. al., 2011; CHEN et. al., 2014)

(3) A utilização de uma estrutura em camadas com dois ou mais íons ativadores têm sido uma estratégia comumente utilizada a fim de modular a "cor" de emissão de materiais fotoluminescentes. Esta estratégia muitas vezes também explora a combinação de íons distintos para a obtenção de uma emissão "multicolorida", a qual pode ser elaborada para obtenção de luz branca através do isolamento espacial de íons ativadores através de estruturas multicamadas apropriadas. A seleção do comprimento de onda de emissão também pode ser controlada através da imposição dos processos de transferência de energia não radiativa ou através de transferência de energia de ressonância por fluorescência. (WANG et. al., 2011; CHEN et. al., 2014)

(4) A redução da supressão de luminescência relacionada à efeitos de superfície é um método utilizado para aprimorar a eficiência da fotoluminescência através do controle do ambiente de íons ativadores localizados na superfície. Com a tendência da diminuição do tamanho de partícula, o aumento da razão entre área superficial e volume impulsiona a supressão direta da luminescência de íons ativadores localizados na superfície através de mecanismos de relaxação vibracional. Portanto, o recobrimento da superfície por camadas epitaxiais e não-epitaxiais têm sido amplamente utilizado para prevenir estes mecanismos, tendo por resultado o aumento de intensidade da fotoluminescência em relação a materiais convencionais. (FISCHER et. al., 2015; FISCHER et. al., 2016; ROJAS-HERNANDEZ et. al., 2017)

(5) Processos de relaxação cruzada são uma das principais adversidades encontradas devido à supressão de luminescência através do aumento da concentração de íons ativadores. Este mecanismo é primordialmente considerado para a fotoluminescência de *down-conversion* em materiais com alta concentração de íons ativadores, onde o uso conjunto de íons co-dopantes num mesmo domínio

muitas vezes resulta em perda de energia com graves implicações em suas propriedades ópticas. Fundamentalmente, os processos de relaxação cruzada são derivados da interação Coulombiana entre íons dopantes presentes na estrutura. Esta interação depende diretamente da distância entre os íons envolvidos, sendo esta determinada através de sua concentração. Embora uma redução da concentração de dopantes seja uma estratégia usual para limitar perdas de energia por relaxação cruzada, este método limita a eficiência da fotoluminescência. Entretanto, é possível gerar um confinamento espacial entre íons ativadores e/ou sensibilizadores através da incorporação de arquiteturas *core-shell* a fim de aumentar a distância entre íons dopantes na estrutura, fator que resulta no aumento de eficiência da luminescência nesses materiais. (CHEN et. al., 2014)

Inúmeras abordagens para a modificação superficial de materiais luminescentes também têm sido amplamente exploradas a fim de melhorar sua solubilidade, estabilidade e especificidade voltadas para aplicações altamente direcionadas. Dentre essas, destacam-se os processos de recobrimento e funcionalização da superfície com redes poliméricas de SiO₂ orientados para aplicações biológicas, onde a introdução de grupos funcionais na superfície de fósforos inorgânicos resulta em materiais fotoluminescentes híbridos, apropriados para promover processos de bioconjugação subsequentes. (CHEN et. al., 2016; XU et. al., 2018; QIAO et. al., 2020)

Entretanto, estas vias também podem ser exploradas para a incorporação de compostos fotoluminescentes (e. g. compostos de coordenação) na superfície da estrutura, abrindo um novo leque de possibilidade entre diferentes combinações de matrizes, ligantes e íons ativadores, que podem resultar em comportamentos ópticos ímpares, com aplicações em potencial que se estendem desde a biomedicina até fotônica. (LOURENÇO et. al., 2011; 2013; DIAS, 2013)

Capítulo 4

EXPERIMENTAL

4 EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada dos diferentes procedimentos experimentais adotados e das rotas de síntese e técnicas instrumentais utilizadas para a caracterização dos compostos estudados.

4.1 Materiais

Na **Tabela 4.1** são expostos todos os reagentes utilizados, bem como sua procedência, para a síntese dos materiais preparados.

Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados

Substâncias	Procedência
Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich (99,9%)
Dy ₂ O ₃	Sigma-Aldrich (99,9%)
Sr(NO ₃) ₂	Sigma-Aldrich (99%)
Al(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O	Synth (99%)
2-Tenoiltrifluoroacetona (tta)	Sigma-Aldrich (99%)
4-picolina N-óxido (4-picNO)	Sigma-Aldrich (98%)
Ácido Nítrico	Synth (65%)
Ácido Clorídrico	Synth (37%)
Ácido Cítrico (AC)	Synth (99%)
Etileno Glicol (EG)	Sigma-Aldrich (99%)
Hidróxido de Amônio	Synth (30%)
Etanol P.A.	Synth (99.5%)
Isopropanol P.A.	Synth (99%)
Acetona P.A.	VETEC (99.5%)
Carvão ativo	Synth (99%)

Fonte: O Autor

4.2 Métodos de Síntese

O fósforo SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ foi preparado à partir do método *Pechini* e posteriormente recoberto por uma camada de (SiO₂)_n-(CH₂)_n-(NH₂) incorporando o complexo [Eu(tta)₃(4-picNO)₂] por síntese via úmida assistida por micro-ondas.

4.2.1 Preparação dos Precursores de Terras Raras

A síntese dos precursores de terras raras foi realizada a partir a reação dos óxidos TR_2O_3 (TR: Eu^{3+} e Dy^{3+}) e de ácido nítrico e ácido clorídrico para a obtenção de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ e $\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ respectivamente. Neste procedimento, os óxidos de terras raras foram suspensos em água destilada mantida sob agitação constante, onde em seguida foi adicionado ácido nítrico ou ácido clorídrico. A mistura foi mantida sob aquecimento leve até o fim da reação, resultando em nitratos e cloretos de terras raras altamente solúveis em água. Os compostos foram cristalizados com a evaporação do solvente e secos sob vácuo em temperatura ambiente. Um esquema do processo pode ser visto na **Figura 4.1**.

Figura 4.1 - Fluxograma de síntese para os precursores de terras raras.

Fonte: O Autor.

4.2.2 Método de Pechini

Neste método de síntese, comumente conhecido por resultar em materiais altamente homogêneos, é explorada uma combinação de processos de formação de complexos metal-citrato e a polimerização do substrato orgânico através de reações de transesterificação. Portanto, neste método utilizam-se sais metálicos como precursores em conjunto com ácido cítrico (AC) como agente quelante, e etilenoglicol (EG) como agente de reticulação, promovendo a formação de um gel após uma etapa de tratamento térmico, processo representado esquematicamente na **Figura 4.2**.

Figura 4.2 - Representação esquemática para a formação de um precursor polimérico incorporando íons metálicos através do método de *Pechini*.

Fonte: Adaptado de (DANKS et al., 2016)

Ainda, embora vários materiais preparados através do método de *Pechini* possuam grandes agregados de cristalitos, o uso de nitratos como precursores pode resultar na formação de "espumas" através da liberação de N_2O , com um processo análogo às reações por combustão. Estes mecanismos são capazes de reduzir a segregação de íons metálicos na estrutura do material e gerar uma composição majoritariamente homogênea. O método de *Pechini* é amplamente utilizado para a síntese de inúmeros materiais luminescentes, tais como $LaAlO_3:TM^{3+}, Tb^{3+}$; $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ e $YVO_4:M$ ($M: Eu^{3+}; Dy^{3+}; Sm^{3+}; Er^{3+}$) (CHEN et al., 2011; DIMESSO, 2016; DANKS et al., 2016)

Sucintamente, para a síntese do fósforo $Sr_{0.94}Al_2O_4:Eu^{2+0.02}, Dy^{3+0.04}$ pelo método de *Pechini* desenvolvida neste trabalho, partiu-se dos precursores $[M(NO_3)_x \cdot n(H_2O)]$ ($M: Sr^{2+}, Al^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}$), em que as respectivas quantidades estequiométricas foram suspensas em uma solução aquosa de ácido cítrico. A mistura foi mantida sob agitação constante em temperatura ambiente, onde o volume adotado de etileno glicol foi lentamente adicionado até sua completa dissolução, sendo possível observar a formação de uma solução viscosa de aparência translúcida característica. Esta solução foi então submetida a um tratamento térmico em $300^\circ C$ durante um período de 6 horas, resultando num precursor polimérico (**Figura 4.3a**). Este precursor foi macerado e calcinado a $1100^\circ C$ durante 6 horas, utilizando atmosfera de monóxido de carbono, produzido via carvão ativado (**Figura 4.3b**). Um esquema representando as condições utilizadas para a calcinação em atmosfera de CO é representado na **Figura 4.3c**.

Figura 4.3 – Fotografia de (a) precursor polimérico; (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ e (c) esquema representando as condições para a formação da atmosfera redutora de CO durante a etapa de calcinação.

Fonte: O Autor.

A amostra resultante foi macerada novamente para a obtenção de um pó fino, e armazenada em temperatura ambiente. As razões utilizadas (2:1 em relação à Dy:Eu) e (3:1 em relação à AC:nM, onde M: Sr, Al, Eu, Dy) foram adotadas por convenção. Um esquema resumido do processo de síntese pode ser vista no fluxograma da **Figura 4.4**.

Figura 4.4 - Fluxograma de síntese para o método de *Pechini*.

Fonte: O Autor.

4.2.3 Método de Precipitação

A síntese dos complexos β -dicetonatos utilizados neste trabalho foi realizada pelo método de precipitação previamente reportado na literatura (TEOTÔNIO, 2004; FRANCISCO et. al., 2019). As reações de obtenção para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ preparados são exibidas na **Figura 4.5**.

Figura 4.5 - Reações de obtenção dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Fonte: O Autor.

Neste método, dissolveu-se o ligante β -dicetonato [2-tenoiltrifluoroacetona (tta)] em etanol sob aquecimento leve (50°C). Em seguida, foi adicionado NH_4OH até a neutralização do pH da mistura. A solução foi mantida sob agitação constante, onde subsequentemente foi adicionada a quantidade estequiométrica de uma solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, reduzindo o pH da mistura. Novamente, foi adicionado NH_4OH até a neutralização do pH. Essa solução foi mantida em agitação constante durante um período de 2 h até a formação de um óleo, seguido de precipitação de um sólido amarelado característico. Este composto foi filtrado e recristalizado em etanol, sendo posteriormente mantido sob vácuo em temperatura ambiente, obtendo-se o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Este procedimento é representado no fluxograma da **Figura 4.6**.

Figura 4.6 - Fluxograma de síntese para o método de Precipitação.

Fonte: O Autor.

Para a substituição de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , foi incorporado o ligante auxiliar 4-picolina-N-óxido (4-picNO). Nesta etapa de síntese, foi preparada uma solução de acetona contendo o complexo hidratado previamente preparado. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação constante, onde foi adicionado o volume estequiométrico de uma solução de 4-picNO em acetona.

O complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ foi obtido após a evaporação do solvente, e posteriormente recristalizado em etanol, sendo armazenado sob pressão reduzida em temperatura ambiente. O fluxograma desse processo, em conjunto com uma fotografia da solução obtida de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ em acetona são apresentados na **Figura 4.7**.

Figura 4.7 - (a) Fluxograma de síntese para a incorporação do ligante auxiliar no complexo *tris*-hidratado; (b) fotografia do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ obtido em solução de acetona.

Fonte: O Autor.

4.2.4 Método de Recobrimento Assistido por Micro-ondas

Atualmente, métodos de síntese assistido por micro-ondas têm sido extensivamente explorados devido ao aquecimento confinado de materiais em períodos de reação muito mais curtos comparados à métodos convencionais.

É destacado que o aquecimento assistido por micro-ondas não ocorre através de processos de transferência de calor como em fornos resistivos, sendo que quando submetida à radiação micro-ondas o processo de aquecimento se dá por conversão de energia, (seja por processos de polarização ou condução iônica). Portanto, o uso de radiação micro-ondas resulta em um aquecimento volumétrico uniforme em todo o material, tal como pode ser visto através dos gradientes de temperatura expostos na **Figura 4.8**. (ZHU e CHEN, 2014; GUÉNIN, 2016)

Figura 4.8 - Representação dos gradientes de temperatura para 1 minuto de aquecimento de uma mistura através de (a) micro-ondas e (b) forno resistivo convencional, onde (0) representa o menisco da mistura e a temperatura de superfície é dada em K.

Fonte: Adaptado de (ZHU e CHEN, 2014)

Comumente, para preparação de materiais funcionalizados com sílica, são usados os métodos de Stöber e/ou microemulsão empregando tetraetoxissilano (TEOS). Entretanto, a utilização de aminosilanos por síntese assistida por micro-ondas têm se demonstrado uma alternativa simples e eficiente para a modificação da superfície, incorporando uma rede de SiO_2 em complexos luminescentes. Ainda, essa classe possui o grupo terminal amina ($-\text{NH}_2$) (**Figura 4.9**), facilitando a bioconjugação de materiais preparados por este método, além de eliminar o uso de solventes tóxicos e surfactantes.

Figura 4.9 - Representações esquemáticas de uma partícula funcionalizada incorporando uma rede de sílica (SiO_2) e grupos funcionais amina ($-\text{NH}_2$) na superfície.

Fonte: (DIAS, 2013)

Neste trabalho, foi utilizado o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), um aminosilano que é transparente à região de micro-ondas. Portanto, a

funcionalização de uma camada de SiO_2 na superfície do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ previamente preparado é atribuída ao aquecimento do suscepter empregado (H_2O para reações em meio aquoso). Deste modo, a reação na interface aqui descrita têm como resultante uma camada $(\text{SiO}_2)_n\text{--CH}_2\text{--NH}_2$ covalentemente ligada à superfície da matriz suspensa em misturas de APTMS, incluindo ou não o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ (LOURENÇO et. al., 2011; 2013; DIAS, 2013). Este complexo foi selecionado devido à sua elevada absorção de luz na região do ultravioleta – faixa de interesse para promover luminescência persistente na região do visível para o fósforo utilizado. Um esquema resumido do processo de síntese pode ser visto no fluxograma da **Figura 4.10**.

Figura 4.10 - Fluxograma de síntese para o método de recobrimento assistido por micro-ondas.

Fonte: O Autor.

No processo de síntese, uma quantidade estequiométrica (2% mol em relação à matriz) do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ foi adicionada a um volume fixo (5 mL) de APTMS para a preparação de um composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{--}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$. Para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ não foi adicionado o complexo nesta etapa. A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente, onde posteriormente adicionou-se a o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ previamente preparado. Esta suspensão foi submetida a um número de ciclos em banho

ultrassom à temperatura ambiente (5 min) e aquecimento por micro-ondas com potência de 900 W (1 min). Os ciclos foram repetidos até a formação de uma solução viscosa característica, a qual foi mantida em repouso durante 24 horas. Em seguida, esta solução foi seca em estufa a 150°C durante um período de 30 minutos. Finalmente, o produto foi suspenso em água destilada para eliminação do APTMS excedente, lavado e separado por centrifugação a 3000 RPM.

4.3 Métodos de Análise e Instrumental

A seguir serão apresentados os métodos e condições experimentais adotadas para a análise e caracterização dos materiais sintetizados.

4.3.1 Difratometria de Raios X – Método do Pó (XRPD)

O princípio da técnica de difração de raios X consiste na interação entre radiação eletromagnética pertencente à faixa dos raios X e materiais cristalinos. Essencialmente, a difração ocorre com o espalhamento de raios X por átomos de um cristal, resultando na ocorrência de interações construtivas do feixe difratado em ângulos particulares de incidência, os quais satisfazem a Lei de Bragg (**Equação 4.1**). Isto ocorre pois o comprimento de onda dos raios X pertence a mesma ordem de magnitude da distância entre seus centros de espalhamento (átomos em um cristal).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (4,1)$$

Onde n representa a ordem de difração (um número inteiro positivo), λ é comprimento de onda dos raios X, d_{hkl} corresponde à distância interplanar entre dois planos (hkl) e θ é ângulo de *Bragg*. É importante notar que o feixe incidente e o feixe difratado são co-planares e o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido equivale à 2θ (**Figura 4.11**), o qual é medido experimentalmente. (CALLISTER, 2018)

Também é preciso considerar que comumente, num mesmo valor de 2θ observam-se reflexões de segunda, terceira, ... n - ordem. Portanto é necessário combinar a Lei de *Bragg* com relações geométricas distintas para cada tipo de estrutura cristalina. Esta combinação delimita os possíveis valores dos índices de

Miller (uma notação cristalográfica de planos de difração em estruturas cristalinas) para os prováveis planos de difração de uma célula unitária (a menor unidade de repetição capaz de descrever uma estrutura cristalina), sendo uma etapa fundamental ao “*indexar*” um difratograma. (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009)

Figura 4.11 - Esquema de difração de raios X por um material cristalino.

Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2018)

De modo geral, estes parâmetros são especificados dado um conjunto de planos cristalinos, que por sua vez é definido através da estrutura cristalina e de seus parâmetros de rede (dimensões físicas de uma célula unitária). Conclui-se então que a ocorrência de difração é determinada unicamente pelo tamanho e formato da célula unitária em um cristal. Especificamente, para a difração de raios X pelo método de pó, cada grão de pó da amostra analisada descreve um pequeno cristal, orientado aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Deste modo, todos os conjuntos de planos cristalinos podem resultar em difração, sendo que ao todo, a massa utilizada seja equivalente a um monocristal sob rotação numa determinada faixa de 2θ . (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009)

Neste trabalho, todos os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, através de um aparelho Rigaku Miniflex II utilizando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($1,5406 \text{ \AA}$) com uma geometria *Bragg-Brentano*. As medidas foram feitas na faixa de $3\text{--}80^\circ(2\theta)$, utilizando um passo de $0.03^\circ/\text{s}$ sob uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 15 mA.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Sucintamente, a técnica de microscopia eletrônica de varredura faz uso de um feixe de elétrons, gerado termionicamente através de um filamento (geralmente de tungstênio) para gerar imagens com alta magnificação. No processo de análise, elétrons do feixe incidente interagem com a superfície de uma amostra, resultando em uma variedade de sinais que podem ser utilizados para obter informações sobre a composição, morfologia e topografia da amostra. É ressaltado que o feixe incidente interage pontualmente com um volume superficial, penetrando tipicamente alguns micrômetros, dependendo da voltagem de aceleração adotada e da densidade da amostra. Portanto, interações distintas em profundidades de penetração diferentes resultam em sinais de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, entre outros, como ilustrado na **Figura 4.12**. Deste modo, uma micrografia é gerada através da “varredura” do feixe sob a superfície de toda a amostra. (GOLDSTEIN et. al., 2018; EZZAHMOULY et. al., 2019)

Figura 4.12 - Efeitos da interação de um feixe de elétrons com uma amostra.

Fonte: Adaptado de (EZZAHMOULY et. al., 2019)

Dentre os modos aquisição de imagens mais utilizados, destacam-se a aquisição por elétrons secundários (SE) de baixa energia (< 50 eV) e gerados

próximo à superfície; além de elétrons retroespalhados (BSE), de maior energia e resultantes do espalhamento elástico entre o feixe e a amostra. (GOLDSTEIN et. al., 2018) Neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (via BSE) foram obtidas no Centro de Laser e Aplicações (CLA) do IPEN, através do microscópio HITACHI TM3000, com fonte de tungstênio e voltagem de aceleração de 5 e 15 kV, sob vácuo em temperatura ambiente. Para a preparação das amostras, os materiais foram dispersos em isopropanol e mantidos sob ultrassom por 30 minutos em temperatura ambiente, sendo posteriormente depositados em fita de carbono com a subsequente evaporação do solvente.

4.3.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

É uma técnica espectroscópica analítica amplamente utilizada para análise elementar qualitativa/quantitativa e caracterização química de uma amostra, tendo como princípio sua emissão de raios X característicos. Sendo uma técnica acoplada à microscopia eletrônica de varredura, um feixe de elétrons incidente na amostra resulta na ionização de seus elétrons no estado fundamental, seguido do decaimento de elétrons de maior energia para o estado fundamental, com emissão raios X. Portanto, a análise por EDS toma como base o princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura eletrônica única, permitindo apenas valores discretos em seu espectro de emissão na região de raios X. (GOLDSTEIN et. al., 2018; SCIMECA et. a., 2018)

Os mapas de distribuição elementar e os espectros de raios X foram obtidos no Centro de Laser e Aplicações (CLA) do IPEN através de um detector XFlash 430H acoplado ao microscópio HITACHI TM3000, com fonte de tungstênio. Os dados foram obtidos numa voltagem de aceleração de 15kV, sob vácuo em temperatura ambiente, e processados com o software Quantax70.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste numa técnica experimental que correlaciona alterações na massa de um composto em função de sua temperatura. Esta relação fornece informações importantes sobre fenômenos físicos e químicos de um material, tais como, decomposição térmica, transições de fase e reações de

oxidação/redução. Neste experimento, uma pequena quantidade de amostra é posicionada em uma balança de precisão, sendo submetida a um aumento ou diminuição de temperatura em taxas e ambiente atmosférico pré-definidos. Os resultados obtidos são normalmente expressos em relação percentual à massa inicial de amostra. Já para a interpretação das curvas de TGA, comumente é utilizada a primeira derivada da curva (DTG), a fim de determinar pontos de inflexão precisos, auxiliando a análise quantitativa dos resultados obtidos. (GABBOTT, 2008)

Os ensaios de TGA foram realizados no Laboratório de Polímeros e Nanotecnologia, pertencente ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN. A análise foi feita em um aparelho Mettler Toledo-TGA/851 na faixa de 30–950°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em uma atmosfera de ar sintético padrão (80% N₂ e 20% O₂) em fluxo de 50 mL min⁻¹.

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas técnicas de espectroscopia no infravermelho, tem-se como princípio básico a absorção de luz na faixa do infravermelho por um dado material. A absorção no infravermelho geralmente é correlacionada com ressonância de modos vibracionais moleculares, ou seja, é particular para a simetria, grupo pontual e ligações químicas presentes em uma molécula ou cristal. Ressalta-se que essa técnica é profundamente correlacionada com uma variedade de outros métodos de espectroscopia de absorção e espectroscopia vibracional para caracterização química e estrutural de materiais. Em métodos comuns de análise por espectroscopia no infravermelho, um espectrofotômetro incide um feixe infravermelho monocromático sob uma amostra, e registra a quantidade de luz absorvida pelo material. Este processo é repetido para toda a faixa de frequências desejadas. Deste modo, pode-se visualizar espectros de infravermelho em relação à sua absorbância ou transmitância. (TASUMI, 2014; THOMPSON, 2018)

Por outro lado, a técnica de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) faz uso de um feixe infravermelho de banda larga que incide na amostra após atravessar um interferômetro de Michelson. Neste arranjo experimental, a banda do feixe de infravermelho é alterada pontualmente,

sendo registrado um interferograma em função da transmitância total do feixe, e, enfim determinando a absorção para cada comprimento de onda individual. Este método de aquisição destaca-se por possuir maior relação sinal/ruído e maior precisão comparado à análise dispersiva comum. (TASUMI, 2014; THOMPSON, 2018)

As análises por FTIR foram realizadas no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos, pertencente ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Todos espectros de transmitância no infravermelho foram adquiridos na faixa de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ com uma resolução pontual de 1 cm^{-1} , através de um aparelho Shimadzu IR-Prestige21 para as amostras diluídas em KBr (1% w.t.).

4.3.6 Espectroscopia no UV–Vis

A técnica de espectroscopia na região do UV–Vis compreende os métodos de análise por espectroscopia de absorção e espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. No caso da espectroscopia de absorção, é mensurada a intensidade de um feixe de luz que atravessa um dado material, em comparação com a intensidade total de incidência. Esta técnica tem base na absorção de fótons promovendo transições eletrônicas no material. Já para o método de análise por DRS, o sinal obtido é referente à intensidade de luz refletida por um material sólido, sendo coletado por meio de uma esfera integradora e comparado com um material de referência, resultando numa relação percentual de reflectância. Neste trabalho, devido à natureza dos materiais estudados, foi dada atenção especial à técnica de DRS. (GÜNZLER e WILLIAMS, 2001; MISHRA et. al., 2018)

Os espectros de absorção e de reflectância difusa, foram obtidos no Laboratório de Elementos do Bloco f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo através de um espectrômetro Shimadzu UV–2600, na faixa de 220-1400 nm, utilizando um passo de 0.1 nm/s, fendas de 5.0 nm e BaSO₄ como material de referência.

4.3.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Espectroscopia de Fotoluminescência consiste em uma técnica de análise experimental onde é estudada a resposta óptica de um material decorrente da incidência de luz (Ultravioleta, Visível ou Infravermelho). Esta técnica tem como princípio a população e decaimento radiativo de níveis de energia excitados em moléculas, átomos ou íons. Sucintamente, uma fonte de excitação incide um feixe de luz num material, podendo promover transições eletrônicas decorrentes da absorção de fótons; o sinal coletado corresponde, portanto, às transições radiativas de emissão do material em análise. É importante destacar que, como os estados de energia envolvidos em transições eletrônicas comumente compreendem múltiplos estados vibracionais, o uso da espectroscopia de luminescência torna possível a determinação estrutural dos níveis de energia para os materiais estudados. (GAFT et. al., 2005; ENGELBORGHES e VISSER, 2014)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos no Laboratório de Elementos do Bloco f do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, através de um espectrofluorímetro HORIBA Fluorog-3, e processados pelo software FluorEssence. No arranjo experimental adotado, a aquisição de espectros de emissão e excitação foi feita numa geometria axial de 22.5° com abertura de fendas correspondente à 1.0–2.0 nm numa grade de difração de 1200 linhas/mm. Filtros de 370, 399 e 450 nm foram utilizados para evitar harmônicas da fonte de excitação (lâmpada de Xenônio de 450 W). Os espectros de emissão foram registrados à temperatura ambiente (300 K) por um detector CCD, enquanto os espectros de excitação foram medidos através de uma fotomultiplicadora (PMT) com um passo de 1 nm/s. Também foram adquiridos espectros de emissão com uma geometria lateral de 45° através da PMT.

4.3.8 Espectroscopia de Fotoluminescência na região do UV-Vácuo

A espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo é amplamente utilizada para investigar a região do Band-Gap em sólidos cristalinos. Através desta técnica, é possível descrever a estrutura de bandas, a largura de Band-Gap e a posição de níveis de energia, bem como suas funções em processos ópticos observados. Esse tipo de caracterização impulsiona o desenvolvimento

sistemático de novos materiais para aplicações específicas, em que é desejado um elevado grau de controle sobre suas propriedades ópticas e eletrônicas. (BRAZILIAN SYNCHROTRON LIGHT LABORATORY, s.d.; SAMSON e EDERER, 2000)

Todas as análises por espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo foram realizadas na linha de luz Monocromador de Grade Toroidal (TGM), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – **Figura 4.13**. A linha TGM é dedicada à técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta na faixa de energia de 3 a 330 eV. As configurações experimentais para espectroscopia de fotoluminescência na linha TGM são constituídas de modos distintos de aquisição. Para o modo de excitação, uma fibra óptica é posicionada próxima à amostra, em que o sinal coletado é direcionado à uma fotomultiplicadora (PMT). Já para o modo de emissão, o sinal coletado pela fibra óptica é redirecionado à um espectrômetro com um detector CCD acoplado na faixa de 200–900 nm. Também é possível realizar medidas resolvidas no domínio do tempo para materiais com luminescência persistente. (BRAZILIAN SYNCHROTRON LIGHT LABORATORY, s.d)

Figura 4.13 - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e estação experimental da linha TGM

Fonte: (BRAZILIAN SYNCHROTRON LIGHT LABORATORY, s.d)

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia de fotoluminescência na região do UV-Vácuo foram realizadas em temperatura ambiente na faixa de 4.5–7.5 eV, utilizando um filtro de quartzo de 200 nm de espessura para evitar harmônicas de segunda ordem da linha de luz. Ademais, o sinal adquirido foi corrigido aplicando salicilato de sódio como referência padrão. Sob estas condições, foram realizadas medidas de excitação, emissão e decaimento de persistência.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

5.1 Estudo da Composição

Para o estudo da composição dos materiais sintetizados neste trabalho foram registrados espectros de transmitância na região do infravermelho, a partir dos quais foi possível extrair informações importantes sobre a natureza dos diferentes compostos estudados. A **Figura 5.1** exibe os perfis para os complexos β -dicetonatos preparados, onde foram investigadas as frequências de estiramento associadas à β -dicetona (tta), e a incorporação do ligante auxiliar à partir do complexo *tris*-hidratado.

Para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é prontamente identificada uma banda larga na região de $3550\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, sendo atribuída ao característico estiramento $\nu\text{O-H}$, além de um pico em 3610 cm^{-1} presente no mesmo grupo; referente à presença de moléculas de água livres. Por sua vez, no espectro de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ é observada uma contribuição muito menor do estiramento $\nu\text{O-H}$ (podendo também ser atribuída à água adsorvida no background de KBr) em benefício do estiramento $\nu\text{C-H}$, indicando a substituição pelo ligante auxiliar (4-picNO) empregado. Nota-se que a banda $\nu\text{C-H}$ também se encontra presente no complexo hidratado, porém convoluída com intenso estiramento $\nu\text{O-H}$.

O restante da região espectral apresenta um comportamento semelhante para ambos os complexos, onde são observados $\nu\text{O=C=O}$ (2350 cm^{-1}) atribuído ao *background* (CO_2) e estiramentos característicos do ligante (tta) na região de $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. É ressaltado que devido à presença do grupo CF_3 nesse ligante, ocorre uma diminuição da densidade eletrônica presente na ligação Metal-Oxigênio, com um subsequente aumento da densidade para o grupo quelante da β -dicetona. Isto resulta no deslocamento de $\nu\text{C=O}$, $\nu\text{C=C}$ para frequências maiores, e da e ligação Metal-Oxigênio para menores frequências de vibração, de modo que o estiramento $\nu\text{Eu-O}$ foi identificado na região de 580 cm^{-1} . (TEOTÔNIO, 2004)

Figura 5.1 – (a) Espectros de transmitância registrados na região do infravermelho para os complexos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ com destaque (b) para atribuição na região de $1800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Fonte: O Autor

É também verificado que não foram observadas grandes alterações entre os perfis dos complexos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, fator que indica um estiramento $\nu\text{N-O}$ convoluído aos demais modos vibracionais observados. Já os perfis de transmitância no infravermelho para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ são exibidos na **Figura 5.2**.

É possível verificar que, para o material não modificado, a baixa intensidade da banda $\nu\text{O-H}$ sugere pouca absorção de água através da superfície. Por outro lado, através da ocorrência de várias bandas na região de $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ é possível identificar as vibrações características $\nu\text{Sr-O-Al}$ ($782, 806, 850$ e 900 cm^{-1}), $\nu\text{Al-O}$ ($592, 613, 645$ e 710 cm^{-1}) e $\nu\text{Sr-O}$ (554 cm^{-1}) correspondentes à matriz SrAl_2O_4 . (ROJAS-HERNANDEZ et al., 2015)

Já para os compostos $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, foi observado um pico intenso de absorção referente ao estiramento $\nu\text{Si-O-Si}$ (995 cm^{-1}) resultante da incorporação da camada de SiO_2 nestes materiais. É conhecido que o estiramento $\nu\text{Si-O-C}$ presente no aminosilano utilizado para a síntese projeta bandas de absorção intensas nas regiões de $970\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, $1175\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$, 1075 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Portanto, verifica-se que para as amostras estudadas não foram identificados os modos vibracionais correspondentes ao precursor utilizado na etapa de modificação do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; fator que confirma a ocorrência de uma etapa de condensação em uma fase polimérica de SiO_2 . Ainda, foi identificada uma forte contribuição do estiramento $\nu\text{O-H}$ para esses compostos, correspondente à adsorção de água na camada superficial de SiO_2 . Também foi identificado um componente vibracional $\nu\text{C-H}$ sobreposto à banda $\nu\text{O-H}$. (DIAS, 2013)

Figura 5.2 - Espectros registrados na região do infravermelho para os materiais de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.

Por fim, foi observado um pico intenso na região de 1528 cm^{-1} , característico do modo vibracional $\delta\text{N-H}$ proveniente do grupo amina ($-\text{NH}_2$) presente na superfície da camada de SiO_2 . Com a incorporação do complexo β -dicetonato na

estrutura, não foram notadas alterações significativas em relação ao composto modificado somente com o aminosilano. Este fator pode ser entendido através da sobreposição das bandas presente no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ com as faixas de absorção observadas para $\delta\text{H-O-H}$ (1653 cm^{-1}) e para a camada de SiO_2 já discutida, além da baixa concentração utilizada no processo de síntese.

5.2 Determinação da Estrutura Cristalina

Aluminatos de estrôncio pertencentes ao sistema $(\text{SrO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ podem existir em diversas estruturas cristalinas, tal como nos compostos de SrAl_2O_4 e SrAl_4O_7 (monoclínica), $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (cúbica), $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (hexagonal), e $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (ortorrômbica). Portanto, de modo a estudar as fases e a estrutura dos materiais sintetizados, foi aplicada a técnica de difratometria de raios X pelo método do pó. Os difratogramas para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de *Pechini*, bem como de seu precursor polimérico são exibidos na **Figura 5.3**, em conjunto com padrões disponíveis no banco de dados para estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*).

Para o precursor polimérico tratado termicamente a 300°C é possível identificar um perfil amorfo característico, o que indica a formação de uma rede polimérica através da esterificação resultante da reação entre o ácido cítrico e etileno glicol utilizados. Este comportamento é atribuído a um arranjo molecular não ordenado, onde o baixo número de reflexões (n) observados para os diferentes valores de d_{hkl} resultaram em duas bandas largas presentes no difratograma.

Já para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ submetido à uma etapa de tratamento térmico a 1100°C em atmosfera de CO são observados vários picos de difração, evidenciando a formação de uma fase cristalina após a calcinação do precursor. Em sua maioria, os picos de difração observados foram indexados à fase monoclínica, da matriz de SrAl_2O_4 [Grupo espacial: $P\ 1\ 2_1\ 1\ (4)$, $Z=4$], **Figura 5.4**. Ainda, através dos valores de 2θ obtidos experimentalmente também foi identificada a presença de uma fase secundária cúbica de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, a qual apresenta vários sítios distintos de Sr^{2+} com alta simetria (NC: 6 e 8).

Figura 5.3 - Difratogramas de raios X para o precursor polimérico e o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sintetizado através do método de *Pechini*. Os picos de difração foram indexados a partir dos padrões reportados na literatura disponibilizados na plataforma ICSD.

Fonte: O Autor

Figura 5.4 - Célula unitária monoclinica da matriz de SrAl_2O_4 construída no software Diamond 4.

Fonte: ICSD, 2020.

Dado que a presença $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ altera a relação $(\text{SrO})_x/(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$ (para SrAl_2O_4 $x/y=1$ e $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ $x/y=3$), a estequiometria adotada para o sistema de SrAl_2O_4 foi compensada através da formação de uma fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como subproduto, tal como identificado através da presença dos picos de difração indexados à este composto. Para a fase cristalina de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, íons de Al^{3+} em sítios octaédricos são facilmente substituídos impurezas características do grupo 3d – como por exemplo íons de Cr^{3+} –, entretanto a incorporação de íons dopantes de maior tamanho em relação à seu raio iônico (i.e. íons Ln^{3+}) não é favorecida. (MONTEIRO et al., 2008; ŁODZIANA e PARLIŃSKI, 2003)

Todos os valores dos picos de difração indexados são apresentados na **Tabela 5.1**. Ainda, é plausível assumir que a intensificação dos picos de difração em valores onde $d_{hkl}(\text{SrAl}_2\text{O}_4) \approx d_{hkl}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ possa ser derivada da presença da fase cristalina de alumina, tal como observado para $d_{130}(\text{SrAl}_2\text{O}_4)$ e $d_{104}(\text{Al}_2\text{O}_3)$. Finalmente, é destacado que não foram identificados subprodutos correspondentes aos óxidos SrO , Eu_2O_3 e Dy_2O_3 através da rota de síntese utilizada, sendo um indicador em potencial da substituição dos íons dopantes (Eu e Dy) na matriz hospedeira sem a ocorrência de segregação de fases.

Tabela 5.1 - Atribuição dos planos (h, k, l) através dos valores de 2θ obtidos experimentalmente para o difratograma do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de *Pechini*.

Fase	2θ (°)	d_{hkl}	(h, k, l)
SrAl_2O_4	14.52	6.095	(0, 1, 1)
	17.22	5.145	(1, 0, 0)
	19.92	4.453	(1, 1, 0)
	22.11	4.017	(1, 1, $\bar{1}$)
	22.74	3.907	(0, 2, 1)
	23.52	3.779	(0, 1, 2)
	28.41	3.139	(0, 1, $\bar{2}$)
	29.25	3.051	(0, 2, 2)
	29.91	2.985	(1, 1, 2)
	35.10	2.554	(1, 3, 0)
	36.36	2.469	(2, 1, 0)
	36.93	2.432	(1, 1, $\bar{3}$)
	38.76	2.321	(1, 1, 3)
	40.77	2.211	(1, 3, $\bar{2}$)
	41.88	2.155	(1, 3, 2)
	42.90	2.106	(0, 0, 4)
	45.12	2.008	(2, 2, $\bar{2}$)
	46.50	1.951	(0, 4, 2)
	47.19	1.924	(2, 2, 2)
	47.85	1.899	(0, 2, 4)
	48.69	1.867	(2, 3, 1)
	52.77	1.733	(0, 4, 3)
	54.80	1.674	(2, 4, 0)
	55.74	1.648	(1, 3, $\bar{4}$)
	56.67	1.623	(3, 0, $\bar{2}$)
	57.45	1.603	(1, 1, $\bar{5}$)
	58.80	1.569	(2, 2, $\bar{4}$)
	60.18	1.536	(2, 4, 2)
	62.85	1.477	(1, 4, $\bar{4}$)
	74.04	1.279	(3, 1, 4)
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	31.89	2.804	(4, 4, 0)
	43.86	2.062	(3, 5, 5)
	51.54	1.772	(0, 4, 8)
Al_2O_3	25.56	3.482	(0, 1, 2)
	35.13	2.552	(1, 0, 4)

Fonte: O Autor.

Por sua vez, os materiais modificados por micro-ondas apresentaram perfis de difração em que várias alterações de fase decorrentes da etapa de silanização da superfície foram observadas (**Figura 5.5**).

A partir da funcionalização da superfície do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, foi vista uma forte redução da intensidade de difração para os planos d_{hkl} previamente atribuídos à matriz SrAl_2O_4 , além da manifestação de uma banda larga característica, correspondente à rede amorfa de SiO_2 . Esta região amorfa também é observada para o aminosilano (APTMS) precursor.

Figura 5.5 - Difratoogramas de raios X para os complexos β -dicetonatos sintetizados, o aminosilano utilizado na etapa de modificação e os materiais modificados por micro-ondas. O picos de difração foram indexados à partir dos padrões reportados na literatura disponibilizados na plataforma ICSD.

Fonte: O Autor

Analisando os perfis de difração, é evidente que o método de síntese utilizado na etapa de funcionalização resultou em alterações severas da estrutura cristalina de superfície nos materiais, em que foi identificada a formação de uma fase cristalina de SrSiO_3 através de seus planos de difração (d_{002} , d_{100} , e d_{102}) sobrepostos à banda de SiO_2 . Com a exceção da banda de SiO_2 , não foram observadas grandes alterações entre os compostos funcionalizados, mesmo após incorporação do complexo β -dicetonato na estrutura. sendo que entre os dois perfis apenas é notada uma maior contribuição da região amorfa para o composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ atribuída ao excesso de SiO_2 em relação à $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$. Ainda, como os perfis de difração para os complexos estudados apresentam picos característicos com d_{hkl} sobrepostos à região amorfa de SiO_2 , identificar corretamente a presença e a contribuição individual de todos os picos de difração destes compostos se torna uma tarefa desafiadora. A relação dos picos de difração indexados para os compostos funcionalizados é apresentada na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2 - Atribuição dos planos (h, k, l) através dos valores de 2θ obtidos experimentalmente para os compostos funcionalizados pelo método de micro-ondas.

Fase	2θ (°)	d_{hkl}	(h, k, l)
SrAl_2O_4	17.13	5.172	(1, 0, 0)
	23.49	3.784	(0, 1, 2)
	28.53	3.126	(0, 1, 2)
	29.25	3.051	(0, 2, 2)
	33.48	2.674	(0, 1, 3)
	34.92	2.567	(1, 3, 0)
	36.18	2.481	(2, 1, 0)
	47.25	1.922	(2, 2, 2)
	49.42	1.843	(1, 4, 2)
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	51.33	1.778	(2, 2, 3)
	15.84	5.590	(2, 2, 0)
	27.60	3.229	(2, 2, 4)
	30.81	2.899	(1, 2, 5)
	43.74	2.068	(3, 5, 5)
Al_2O_3	25.32	3.514	(0, 1, 2)
	34.92	2.567	(1, 0, 4)
SrSiO_3	24.93	3.569	(1, 0, 0)
	30.78	2.902	(0, 1, 2)
	43.89	2.061	(0, 1, 4)

Fonte: O Autor.

Através dos difratogramas obtidos também foi estimado o tamanho médio de cristalito. Sucintamente, o tamanho de cristalito consiste nas dimensões de um domínio de difração, no qual os centros de espalhamento estão organizados de

maneira ordenada, resultando em um espalhamento altamente coerente dos raios X incidentes. É importante destacar que o tamanho médio de cristalito corresponde às dimensões de apenas um domínio de difração inserido em um agregado policristalino, o qual constitui o material particulado. A equação de *Scherrer* (**Equação 5.1**) é comumente utilizada para determinar o tamanho de cristalito, e é relacionada ao alargamento de um pico de difração, além do formato dos domínios de difração em um cristal. (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009)

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

Onde τ representa o tamanho do cristalito, K é fator de forma, próximo a uma unidade (comumente 0,9), λ é o comprimento de onda dos raios X, β corresponde a largura na meia altura do pico de difração em radianos (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg. É importante ressaltar que o parâmetro FWHM deve ser corrigido pelo fator de alargamento instrumental. Esta correção foi feita por meio de um padrão de difração de NaCl obtido nas mesmas condições experimentais através da **Equação 5.2**.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (5.2)$$

Sendo que β_{exp} e β_{inst} correspondem à FWHM para o pico de difração da amostra e do padrão respectivamente. Estas equações podem ser compreendidas em função do número ou ordem de reflexões (n) presentes em um cristalito, sendo que o tamanho do domínio de difração é diretamente proporcional à coerência no espalhamento de raios X. Isto implica que para uma diminuição do tamanho de cristalito, seja observado um alargamento nos picos de difração obtidos. (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009)

A distribuição de tamanho do cristalito em função de d_{hkl} para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ pode ser vista na **Figura 5.6**, indicando um tamanho médio da ordem de ≈ 30 nm. Como o tamanho de cristalito observado está diretamente correlacionado ao valor de FWHM e comumente difratogramas de raios X podem apresentar uma ampla faixa de variação deste parâmetro, é necessário utilizar uma série de picos difração para que se possa obter uma aproximação confiável do

tamanho médio. Ainda, é de extrema importância destacar que, embora muitas vezes erroneamente correlacionada com o tamanho de partícula, a aproximação do tamanho de cristalito feita pelo método de *Scherrer* refere-se somente à dimensão dos domínios de difração e não trazem informações diretas sobre o tamanho de partícula do material.

Figura 5.6 - Distribuição do tamanho de cristalito em função de $d_{(h,k,l)}$ estimado através do método de *Scherrer* para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor.

Para os materiais funcionalizados com SiO_2 , o tamanho de cristalito não foi aproximado através deste método devido à baixa intensidade relativa do sinal coletado e a presença de uma banda larga sobreposta à vários dos picos de difração de interesse. Estes fatores afetam de maneira drástica e direta o parâmetro FWHM, resultando em aproximações que não possuem significância comparada ao cálculo efetuado para o composto não modificado.

5.3 Morfologia e Mapeamento Elementar

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas através do sinal coletado por elétrons retroespalhados (BSE), dado que estes emergem de pontos profundos em relação à superfície da amostra. Este método de aquisição foi adotado devido à intensidade do sinal obtido via BSE, tornando-se possível realizar

a análise conjunta do espectro de raios X característicos das amostras estudadas. As imagens de SEM exibindo as características morfológicas para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ são apresentadas na **Figura 5.7**.

Figura 5.7 - Imagens de SEM registradas através de BSE para os materiais (a, b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, (c, d) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ e (e, f) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ em diferentes magnificações.

Para o material não modificado são identificadas faces bem definidas nas partículas observadas, fator indicativo da presença de uma fase com alta cristalinidade. O tamanho de partícula observado para todos os materiais é da ordem de aproximadamente 20-30 μm – para as partículas de maior tamanho –, embora se tenham registrado partículas menores com dimensões próximas à 5-10 μm . Ainda, foram identificados pontos muito menores ($\approx 1 \mu\text{m}$), onde devido ao limite de resolução do aparelho utilizado, não foi possível obter informações estruturais nesta ordem de grandeza.

Para os materiais modificados por micro-ondas foi observado um efeito pronunciado da alteração na superfície das partículas registradas por SEM, onde é visualizada uma porosidade atribuída ao recobrimento do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ por uma camada de $\text{SiO}_2\text{-R}$. É destacado ainda que não são notadas alterações significativas neste comportamento em virtude da incorporação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ na rede de SiO_2 .

De acordo com os mapas de distribuição elementar (**Figuras 5.8, 5.9 e 5.10**) foi determinada a composição da matriz hospedeira e a distribuição dos íons dopantes através de sua emissão de raios X característicos. Os mapas obtidos através das imagens de SEM representaram de maneira geral, a composição característica da matriz SrAl_2O_4 , onde é visto que os íons dopantes (Eu e Dy) incorporados projetam uma distribuição homogênea por todo o material. Entretanto, é notado um fenômeno de “sombreamento” atribuído a regiões iluminadas de maneira não homogênea pelo feixe de elétrons incidente – devido à posição relativa e à morfologia superficial das partículas estudadas –, fator que gerou desde uma baixa intensidade até a ausência de sinal correspondente à seções específicas dos materiais analisados por meio desta técnica.

Figura 5.8 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, indicando a distribuição elementar de Sr, Al, O, Eu e Dy.

Fonte: O Autor

Por sua vez, após a modificação do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, verificou-se a presença de Si por toda a extensão das partículas analisadas, demonstrando a eficiência do método para o recobrimento da superfície, em conjunto com a correspondente distribuição de N, atribuído à existência de grupos amina ($-\text{NH}_2$) ligados à camada de SiO_2 . Ademais, a presença do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ foi identificada através do sinal de F natural do grupo ($-\text{CF}_3$) do ligante (tta).

Figura 5.9 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$, indicando a distribuição elemental de Sr, Al, O, Eu, Dy, Si e N.

Fonte: O Autor

Figura 5.10 - Mapas de EDS para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, indicando a distribuição elementar de Sr, Al, O, Eu, Dy, Si, N e F.

Fonte: O Autor

Os espectros de raios X característicos obtidos nas seções de mapeamento elemental são exibidos na **Figura 5.11**. É possível verificar a presença de três picos característicos às linhas de emissão K_{α} (Sr, Al e O). É notado também que a linha K_{α} Si encontra-se convoluída ao pico observado para K_{α} Sr. Essa mistura é resultante da resolução pontual disponível para o modo de aquisição utilizado, impossibilitando a deconvolução dos componentes individuais nessa região, que também é sobreposta com o perfil *bremsstrahlung* característico em baixas energias. (DESLATTES et al., 2005)

Figura 5.11 - Espectros de emissão de raios X característicos para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor

Através dos perfis de emissão também é possível notar a intensificação relativa da linha K_{α} O em conjunto com um deslocamento do pico na região de K_{α} (Si, Sr) para menores energias no material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$. Estes fenômenos foram atribuídos à presença de água na camada de SiO_2 e à contribuição excessiva da linha K_{α} Si na região de 1.74 keV respectivamente. Ainda, após a incorporação do complexo, é verificado um aumento do parâmetro FWHM na região de K_{α} (Si, Sr). A ausência da emissão dos íons dopantes foi relacionada à faixa de energia

utilizada (no caso das linhas K_α), e embora linhas de emissão derivadas da camada L possam ser observadas para estas espécies (Eu e Dy) na região de 5-7 keV, assumiu-se como responsável a baixa concentração de dopagem da matriz SrAl_2O_4 para a ausência destas componentes. (DESLATTES et al., 2005)

5.4 Análise Térmica

As curvas de TG/DTG obtidas pelo ensaio de termogravimetria para os materiais estudados são apresentadas nas **Figuras 5.12 e 5.13**.

Figura 5.12 - Curvas TG/DTG obtidas em atmosfera 50 mL min^{-1} de ar ($80\% \text{ N}_2$, $20\% \text{ O}_2$), sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para os complexos β -dicetonatos sintetizados.

Fonte: O Autor

Figura 5.13 - Curvas TG/DTG obtidas em atmosfera 50 mL min⁻¹ de ar (80% N₂, 20% O₂), sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para os compostos de SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺.

Fonte: O Autor

Sucintamente, através da primeira derivada da curva TG obteve-se a curva DTG (dm/dt), em que se observaram os intervalos de temperatura (ΔT) onde ocorreram as maiores variações de massa (Δm). Na **Tabela 5.3**, são correlacionados vários dos eventos de perda de massa (onde $\Delta m < 0$) para os diferentes materiais sintetizados em toda a faixa de temperatura estudada.

Para as curvas termogravimétricas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, são identificados perfis similares à exceção dos eventos de desidratação e perda de água de coordenação para o complexo *tris*-hidratado observados na faixa de 30-141 °C e 141-224 °C respectivamente. A ausência de eventos nesta faixa de temperatura para o perfil do complexo indica a substituição de moléculas de água através da coordenação do ligante auxiliar (4-picNO). (TEOTÔNIO, 2004; TEOTÔNIO et al., 2008)

Nos intervalos de temperatura correspondentes à decomposição térmica dos ligantes para os complexos β -dicetonatos, foram observados dois eventos principais nos intervalos de 224-280 e 280-314 °C para o complexo *tris*-hidratado, totalizando uma perda de massa de 34.4% nesta região. Em contraponto, para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, um único evento de $\Delta m = 53,7\%$ foi constatado próximo a essa região (204-368 °C). A etapa final da decomposição destes compostos consiste de subsequentes eventos $\Delta m < 0$ até o limite de temperatura determinado experimentalmente. Nesse último intervalo (314-950 e 368-950 °C) são identificados eventos de perda de massa equivalentes à um total de 22.1 e 23.8% para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ respectivamente.

Já através dos termogramas registrados para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, eventos de desidratação são observados para todos os materiais, embora a relação dm/dt para o fósforo não modificado seja significativamente menor nesta região. Os eventos de ganho de massa ($\Delta m > 0$) são atribuídos à reações de oxidação através da interação da amostra com a atmosfera (80% N_2 , 20% O_2) (HILDAL e PEREPEZKO, 2018), enquanto a perda de massa à altas temperaturas é geralmente atribuída à decomposição de $\text{M}(\text{CO}_3)_x$ residuais. (ARVANITIDIS et al., 1997; BAGHERISERESHKI et al., 2018)

Tabela 5.3 - Eventos de variação de massa (Δm) para as faixas de temperatura (ΔT) observadas através das curvas TG e DTG dos materiais sintetizados.

Amostra	ΔT (°C)	Δm (%)
Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	30–141	-4.9
	141–224	-10.0
	224–280	-24.7
	280–314	-9.7
	314–383	-1.3
	383–423	0.2
	423–745	-9.7
	745–885	-9.7
	885–935	-1.9
Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂	60–204	-0.8
	204–368	-53.7
	368–709	-9.7
	709–950	-14.4
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	37–345	-2.2
	345–547	0.5
	547–642	0.1
	642–869	-4.4
	869–950	-0.7
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂	32–96	-11.3
	96–180	-4.1
	180–279	6.0
	279–362	6.5
	362–412	-2.2
	412–465	1.4
	465–588	-8.4
	588–647	-3.5
	647–712	-1.0
	712–749	0.6
	749–826	-11.8
	826–874	-4.4
	874–912	0.3
	912–950	-0.8
SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂ - [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂]	30–169	-7.9
	169–264	-11.5
	264–302	-1.4
	302–387	-2.1
	387–524	2.7
	524–698	-2.3
	698–798	-2.2
	798–850	-7.8
	850–887	-3.5
	887–930	-2.3
	930–950	-0.6

Fonte: O Autor.

Para os materiais modificados com APTMS via micro-ondas, são observados eventos relacionados à degradação de SiO_2 e dos grupos (R-NH_2) nos intervalos 362-712 °C e 302-698 °C. Ainda, o evento característico de termodecomposição dos ligantes (tta, 4-picNO) também é visto para a amostra $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+} @ \text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ na região de 169-302 °C.

Capítulo 6

INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA

6 INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA

6.1 Reflectância Difusa no UV-Vis

Neste trabalho, os experimentos de espectroscopia no UV-Vis foram realizados por reflectância difusa, uma vez que a matriz preparada é sólida e insolúvel, devido à sua natureza característica de óxidos mistos. As análises por reflectância difusa buscam não só estimar os valores experimentais de *Band Gap* dos materiais, como também revelar informações sobre a natureza das transições eletrônicas de íons dopantes incorporados na matriz inorgânica. Na **Figura 6.1** são apresentados os espectros de reflectância para os diferentes compostos de

Figura 6.1 - Espectros de reflectância difusa para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

Fonte: O Autor.

De maneira geral, a partir do perfil observado nos espectros de reflectância, é possível afirmar que os materiais estudados possuem absorção intrínseca na região do ultravioleta. Não somente sendo observado o comportamento óptico da matriz SrAl_2O_4 , são evidenciadas bandas de absorção referentes à rede de SiO_2 incorporada na superfície do material particulado, como também transições ($S_0 \rightarrow S_n$) atribuídas à absorção dos ligantes orgânicos presentes nos complexos incorporados no material modificado por micro-ondas. Ademais, também são observadas as transições intraconfiguracionas (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$; ${}^6\text{F}_{7/2}$; ${}^6\text{H}_{5/2}$; ${}^6\text{F}_{9/2}$ e ${}^6\text{H}_{9/2}$) com uma ou mais componentes na região do infravermelho próximo, atribuídas aos íons de Dy^{3+} co-dopantes. Já na região do ultravioleta (**Figura 6.2**), é possível identificar as transições de absorção (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ e ${}^5\text{L}_6$) e (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$ e ${}^4\text{M}_{19/2}$) para os íons Eu^{3+} não reduzido e Dy^{3+} respectivamente. Estas transições não são observadas para o composto contendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ devido a sobreposição de sua banda larga de absorção $S_0 \rightarrow S_n$. (CARNALL et al., 1989; BINNEMANS, 2015)

Figura 6.2 - Transições 4f-4f observadas na região do ultravioleta através da técnica de reflectância difusa para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor.

A obtenção dos valores de *Band Gap* através da espectroscopia no UV-Vis é geralmente feita por meio do método de *Tauc*, o qual propõe a determinação do *Band Gap* utilizando dados de absorção em função da energia de excitação. Esta relação é descrita através da **Equação 6.1**. (VIEZBICKE et al., 2015)

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (6.1)$$

Onde h é a constante de *Planck*, ν refere-se a frequência da radiação eletromagnética, α é o coeficiente de absorção, A representa uma constante de proporcionalidade e E_g é a energia do *Band Gap*. Já o valor de n é definido como uma constante de transição, o qual assume diferentes valores para transições proibidas ou permitidas, bem como para transições diretas ou indiretas, sendo:

Transições diretas permitidas: $n = 1/2$

Transições diretas proibidas: $n = 3/2$

Transições indiretas permitidas: $n = 2$

Transições indiretas proibidas: $n = 3$

De modo geral, os processos de absorção são dominados por transições permitidas, sendo que o procedimento padrão para a análise dos espectros consiste em plotar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ para $n = 1/2$ e $n = 2$ a fim de identificar a curva capaz de produzir o melhor *fitting*, extrapolando a seção linear de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ até sua interseção com o eixo $h\nu$ a fim de determinar o valor de E_g . Já para análises realizadas pelo método de reflectância difusa, pode-se utilizar o modelo de *Kubelka-Munk* de constante única a fim de substituir o coeficiente α por $F(R_\infty)$, como descrito na **Equação 6.2**. (KANG, 2006)

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = [(K/S)h\nu]^{1/n} = \{[(1 - R_\infty)^2/2R_\infty]h\nu\}^{1/n} \quad (6.2)$$

Onde $F(R_\infty)$ corresponde à função de *Kubelka-Munk*, sendo que K e S são respectivamente os coeficientes de absorção e de espalhamento do material e R_∞ é a reflectância medida experimentalmente corrigida por um padrão (i.e. BaSO₄). Desta maneira, obtiveram-se as relações apresentadas na **Figura 6.3**.

Figura 6.3 - Cálculo do *Band Gap* através da função *Kubelka-Munk* para (a) o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de *Pechini* e (b) modificado por micro-ondas, (c) com a incorporação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Fonte: O Autor.

Para o cálculo de $F(R_\infty)$ do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ primeiramente foi realizada uma regressão linear ($R_\infty \rightarrow 0$) a partir da seção linear de seu espectro de reflectância. Essa abordagem se fez necessária devido aos limites espectrais do instrumento usado, onde não foi possível detectar um pico de mínimo através de R_∞ para este composto. Os parâmetros estatísticos do coeficiente de determinação (R^2) e soma residual de quadrados (RSS) demonstraram bons valores para essa aproximação, sendo $R^2 \rightarrow 1$ (0,98529) e $\text{RSS} \rightarrow 0$ (0,21861) para o modelo utilizado

Através da função $F(R_\infty)$ é possível identificar perfis de *Tauc* característicos. Em baixas energias, a absorção tende a zero, enquanto próximo ao *Band Gap* o aumento de absorção projeta uma região linear, de modo que a saturação dos processos de absorção em energias mais altas resultam em um desvio da linearidade. Na região de baixa energia, o desvio de linearidade observado, também conhecido como “*Urbach tail*”, pode ser associado com os estados de absorção de defeitos próximos à borda da banda de condução, e são descritos através de uma exponencial que corresponde à uma típica distribuição da densidade de estados nesta região.

Portanto, os valores de E_g foram determinados extrapolando a seção linear das curvas $F(R_\infty) \rightarrow 0$. Para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Foram encontrados os valores de 6,62 eV para transições diretas e 6,53 eV para transições indiretas. De acordo com valores de E_g já reportados na literatura, é constatado que a aproximação por transição direta é a mais adequada para a matriz de SrAl_2O_4 . Já para os materiais modificados por micro-ondas, uma banda óptica na região do ultravioleta provocou grandes alterações nos perfis $F(R_\infty)$ obtidos, onde a contribuição da camada de SiO_2 no composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ resultou nos valores de E_g : 4,32 e 3,63 eV; enquanto um alargamento desta banda derivado da sobreposição de transições $S_0 \rightarrow S_n$ no material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ provocou uma diminuição para E_g : 4,30 e 3,54 eV em transições diretas e indiretas respectivamente; fator que evidencia a introdução de novos estados de energia na estrutura eletrônica dos materiais.

6.2 Espectroscopia de Excitação

A espectroscopia de fotoluminescência foi aplicada neste trabalho como um dos métodos principais de análise explorados. Através desta técnica pretende-se estabelecer uma relação entre o comportamento óptico e as alterações estruturais dos materiais preparados, decorrentes dos diferentes métodos de síntese utilizados; bem como da modificação de sua superfície. A atribuição das transições observadas nos espectros de luminescência foi realizada de acordo com base em estudos reportados na literatura (CARNALL et al., 1989; HÖLSA et al., 2009 c; BINNEMANS, 2015; DORENBOS, 2017; VITOLA et al., 2019)

Na **Figura 6.4** são exibidos os espectros de excitação para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, registrados à temperatura ambiente com monitoramento na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (λ_{em} : 612 nm).

Figura 6.4 - Espectros de excitação para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$

Fonte: O Autor.

Através desses resultados, é possível observar uma banda larga na região do Ultravioleta e Visível atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_n$ pertencente aos ligantes (tta e 4-picNO) presentes nos complexos. (TEOTÔNIO, 2004; TEOTÔNIO et al., 2008).

Ainda, as transições intraconfiguracionais ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ referentes ao íon Eu^{3+} são identificadas sobrepostas à banda de absorção dos ligantes. Ressalta-se também que foi constatado que a coordenação do ligante auxiliar (4-picNO) provocou um alargamento (FWHM) da banda de absorção $S_0 \rightarrow S_n$ comparado ao complexo *tris*-hidratado; fenômeno o qual foi atribuído à absorção intrínseca do ligante auxiliar empregado. Nestes compostos, a alta intensidade da banda de absorção atribuída aos ligantes ainda evidencia o alto potencial de processos de transferência de energia Ligante $\rightarrow$ Eu^{3+} conhecido como “efeito antena”. (TEOTÔNIO et al., 2008; BINNEMANS, 2015)

Já os espectros de excitação para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ foram adquiridos com monitorando-se em transições distintas de emissão atribuídas aos íons Eu^{2+} [$4f^65d^1({}^2D) \rightarrow 4f^7({}^8S_{7/2})$] e Eu^{3+} [${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J: 2, 4)] não-reduzido, a fim de estudar e individualizar o comportamento espectroscópico para cada íon.

Na **Figura 6.5** são apresentados os espectros de excitação para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ sintetizado através do método de *Pechini*, onde é possível observar perfis altamente distintos para as diferentes transições estudadas. Evidencia-se que, monitorando na emissão do íon Eu^{2+} , a transição interconfiguracional de banda larga [$4f^7({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1({}^2D)$] referente ao mesmo íon é observada na região de 360 nm, em conjunto com transições intraconfiguracionais [${}^7F_J \rightarrow {}^5L_6$ (J: 0, 1)] de Eu^{3+} . Por outro lado, um comportamento muito diferente é verificado monitorando-se a excitação na transição hipersensível [${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$] do íon Eu^{3+} , através do qual identificou-se a banda de transferência de carga (LMCT) [$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$] na região de 280 nm, além de uma intensa transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ característica ao íon Eu^{3+} . Outras transições 4f-4f referentes aos íons Eu^{3+} [${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$] e Dy^{3+} [${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}$; ${}^4M_{19/2}$ e ${}^4M_{21/2}$] também foram observadas, porém em menor intensidade.

Figura 6.5 - Espectros de excitação para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado através do método de Pechini.

Ainda, o monitoramento da excitação na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} originou um terceiro perfil espectral particular. Para esta configuração, foi observada uma transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ de alta intensidade, porém com contribuições significativas de outras transições dos íons Eu^{3+} [$^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^5\text{D}_3$] e Dy^{3+} [$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{19/2}$]. Finalmente, é importante destacar a ausência da banda larga $[4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2\text{D})]$ de absorção para os espectros de excitação monitorados em transições de emissão características ao íon Eu^{3+} . Já para o composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ modificado por micro-ondas, algumas variações nos espectros de excitação (**Figura 6.6**) são notadas em comparação ao fósforo não modificado. Primeiramente, devido à sobreposição da banda larga de emissão do íon Eu^{2+} e da fosforescência na região do azul do recobrimento de SiO_2 incorporado, o comprimento de onda estabelecido para o monitorar a emissão característica de Eu^{2+} sofreu um desvio para o azul, estabelecendo-se em 490 nm.

Figura 6.6 - Espectros de excitação para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ preparado através do método de *Pechini* e modificado por micro-ondas.

Neste perfil, além da banda de alta intensidade referente à $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$, notaram-se as contribuições das transições $7F_0 \rightarrow 5L_6$ em 396 nm e da LMCT sobreposta ao início da banda larga atribuída ao íon Eu^{2+} . O espectro de excitação monitorado na transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ do íon Eu^{3+} também apresentou um comportamento característico com banda de LMCT $[\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}]$ centrada em 290 nm, uma transição $7F_0 \rightarrow 5L_6$ de alta intensidade em 393 nm além de outras transições atribuídas aos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} . Por outro lado, o comportamento observado monitorando-se a emissão em 692 nm revelou uma contribuição da transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)$, além de uma transição $7F_1 \rightarrow 5D_3$ de alta intensidade sobreposta à absorção de SiO_2 na região do visível. A transição LMCT também pode ser observada nesta configuração porém em menor intensidade em relação a outros perfis espectrais.

Finalmente, foram obtidos os espectros de excitação para o composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ modificado por micro-ondas (**Figura 6.7**). Novamente, observou-se um desvio referente à emissão característica de Eu^{2+} , porém em contraposição ao composto de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$, foi observado um desvio para o vermelho, de modo que se ajustou o monitoramento desta transição para 513 nm. Através dos perfis espectrais é possível observar que uma banda larga domina o espectro de excitação monitorado na emissão do íon Eu^{2+} . É ressaltado um alargamento desta região de absorção através da sobreposição das bandas largas atribuídas à absorção $[4f^7(^8\text{S}_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2\text{D})]$ do Eu^{2+} e às transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$ dos ligantes presentes no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ incorporado na superfície; onde destaca-se também a sobreposição de transições intraconfiguracionais de alta intensidade atribuídas aos íons Dy^{3+} $[^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{19/2}]$ e Eu^{3+} $[^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6]$.

Figura 6.7 - Espectros de excitação para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ preparado através do método de *Pechini* e modificado por micro-ondas.

Fonte: O Autor.

Já para os perfis monitorados nas transições intraconfiguracionais [$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J: 2, 4$)] revelam a ausência de uma banda larga de absorção em virtude de transições 4f-4f. Monitorando-se em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, além da banda LMCT centrada em 290 nm é observada uma contribuição majoritária das transições [$^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{19/2}$] e [$^7F_0 \rightarrow ^5L_6$], enquanto para o perfil monitorado em 692 nm revela a intensificação das transições $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$ e $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{21/2}$ correspondentes aos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} respectivamente.

De modo geral, é evidenciado que a para a emissão do íon Eu^{2+} , a banda larga de absorção na região referente à transição interconfiguracional permitida deste mesmo íon predomina nos espectros de excitação estudados, embora contribuições de transições 4f-4f sobrepostas também sejam observadas. Ainda, é importante ressaltar que nesta região espectral encontram-se as transições $S_0 \rightarrow S_n$ dos ligantes (tta, 4-picNO) coordenados ao íon Eu^{3+} no complexo incorporado em materiais modificados. Em contraste, monitorando-se a excitação nas transições de emissão intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} foi possível identificar comportamentos altamente distintos, delineando processos de absorção oriundos das transições 4f-4f dos íons Ln^{3+} utilizados, além da transição LMCT como vias para a população do nível emissor 5D_0 . Finalmente, as diferenças notórias entre os espectros de excitação referentes às transições [$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J: 2, 4$)] corroboram com a capacidade dos íons de Eu^{3+} agirem como sondas espectroscópicas, indicando que a emissão proveniente destas transições sejam potencialmente derivadas de sítios distintos na estrutura dos materiais.

6.3 Espectroscopia de Emissão

Na **Figura 6.8** são exibidos os espectros de emissão para os complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(tta)_3(4\text{-picNO})_2]$, registrados à temperatura ambiente com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu^{3+} (λ_{exc} : 394 nm). Esta energia de excitação foi fixada para o estudo da luminescência destes complexos β -dicetonatos como sendo a transição de absorção mais intensa referente ao íon Eu^{3+} , a qual também se encontra sobreposta à banda $S_0 \rightarrow S_n$ dos ligantes (tta, 4-picNO), tal como verificado através dos espectros de excitação.

Figura 6.8 - Espectros de emissão para os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$

Fonte: O Autor.

Os espectros de emissão apresentaram as transições intraconfiguracionais características ao íon Eu^{3+} [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0, 1, 2, 3 e 4)] com luminescência intensa na região do vermelho, atribuída à transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Deste modo, utilizando-se dos perfis de emissão é possível fazer algumas afirmações gerais em relação à estrutura destes complexos adotando o íon Eu^{3+} como uma sonda espectroscópica. No caso em que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, apresenta apenas uma componente é instituído que o íon Eu^{3+} apresenta apenas um sítio de simetria, como observado no perfil de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Deste modo, quando constatadas um número maior de componentes MJ do que os níveis *Stark* para uma determinada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, indica-se que dois ou mais sítios de simetria estejam presentes no material. Este fenômeno é facilmente observado para as transições [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0, 1)] no espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, devido ao pequeno número de componentes

destas transições. Esse comportamento pode ser atribuído a co-existência de íons de Eu^{3+} contendo o ligante auxiliar em conjunto com moléculas de água residuais do complexo precursor *tris*-hidratado na primeira esfera de coordenação ou derivado da formação de complexos tetrakis, o que resulta em pequenas distorções estruturais devido à diferença de volume dos ligantes coordenados, bem como das distâncias de ligação Eu–O.

Já a intensa transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é responsável pela luminescência característica destes compostos. Embora esta transição seja comumente utilizada para indicar a presença de um centro de inversão no poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} , compostos contendo ligantes de alta polarizabilidade (i.e. β -dicetonas) possuem uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ notoriamente muito intensa, de modo com que a relação de intensidades $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ não pode ser corretamente adotada como único parâmetro para a existência de centro de inversão. Portanto, uma melhor abordagem para interpretar os espectros de compostos com íons Eu^{3+} consiste em considerar o conjunto de transições $[^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J \text{ (J: 1, 2, 4)}]$, de modo a relacionar as intensidade das transições de emissão decorrentes através do mecanismo de dipolo elétrico forçado (FED) $[^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J \text{ (J: 2, 4)}]$ e da transição de dipolo magnético (MD) $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Neste cenário, quando as transições por FED possuírem intensidades muito menores do que a transição por MD, a presença de um centro de inversão é altamente provável. (BINNEMANS, 2015) Portanto, através dos espectros de emissão para os complexos de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, pode-se afirmar que os íons Eu^{3+} ocupam sítios não centrosimétricos.

Por outro lado, o estudo dos espectros de emissão para compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparados revelaram comportamentos ópticos distintos e diretamente dependentes da energia de excitação. Para o fósforo preparado pelo método de *Pechini* (**Figura 6.9**), a excitação direta na banda de transferência de carga $[\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}]$ resultou em luminescência característica predominante ao íon Eu^{3+} não reduzido, onde se observou a maior intensidade de emissão para a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, mesmo quando comparado à emissão referente à transição interconfiguracional $[4f^65d^1(^2\text{D}) \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})]$ permitida do íon Eu^{2+} .

Figura 6.9 - Espectros de emissão para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado através do método de Pechini.

Fonte: O Autor.

Este fator aponta uma capacidade da matriz hospedeira em absorver a energia de excitação incidente e transferi-la de forma eficiente para os íons ativadores Eu^{3+} e Eu^{2+} incorporados. Já através da excitação direta no íon Eu^{3+} [$7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$] em 394 nm, verificou-se uma intensificação da luminescência característica atribuída ao íon Eu^{2+} , em conjunto com a presença de todas as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ previamente observadas através da excitação na LMCT. No entanto, quando fixada a energia de excitação na região correspondente à banda larga de absorção do íon Eu^{2+} , é notado que a intensidade da emissão [$4\text{f}^65\text{d}^1(^2\text{D}) \rightarrow 4\text{f}^7(^8\text{S}_{7/2})$] em relação às transições 4f-4f cresce consideravelmente. O mesmo pode ser dito para a excitação nas transições [$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{19/2}$] e [$7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_3$] que se encontram sobrepostas à esta banda nos espectros de excitação.

Curiosamente, são observadas transições finas de alta intensidade na região do vermelho atribuídas à transições proibidas derivadas de estados excitados

$^2E_g(G)$ e $^2T_g(G)$ de íons Cr^{3+} em grupos O_h , para seu estado fundamental 4A_g . Estes dubletos são desdobrados por interações spin-órbita, resultando em linhas de emissão R_1 (690 nm) e R_2 (692 nm) observadas em estruturas do tipo $\alpha-Al_2O_3:Cr^{3+}$ (rubi) (MONTEIRO et al., 2008). Portanto, os picos de emissão observados agem como evidência adicional da presença de uma fase cristalina de $\alpha-Al_2O_3$ – opticamente transparente na região UV-NIR – como subproduto da etapa de síntese, além de indicar a presença de impurezas acidentais de Cr^{3+} presentes nos precursores da matriz de $SrAl_2O_4$.

Já para os espectros de emissão do composto $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}@SiO_2$ modificado por micro-ondas (**Figura 6.10**), algumas alterações associadas à intensidade relativa da transição $[4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ comparado às transições 4f-4f foram verificadas.

Figura 6.10 - Espectros de emissão para o material $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}@SiO_2$ preparado através do método de *Pechini* e modificado por micro-ondas.

Fonte: O Autor.

Em princípio, notou-se que novamente a excitação na banda LMCT resultou em uma transição hipersensível [$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$] intensa comparada à luminescência observada para o íon Eu^{2+} nesse mesmo perfil. Já quando o material é excitado nas demais regiões referentes às transições 4f-4f [$^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{19/2}$; $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$], pouca variação é observada no perfil espectral da transição interconfiguracional de emissão do íon Eu^{2+} , de modo com que as únicas alterações significativas sejam encontradas nas intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. Entretanto, é ressaltado que sob excitação na região de 367 nm referente à banda de absorção do íon Eu^{2+} , é possível identificar uma contribuição na região do azul atribuída à fosforescência de SiO_2 . Ainda, as linhas de emissão de Cr^{3+} substituinte na fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são novamente observadas.

Finalmente, no comportamento óptico observado por meio dos espectros de emissão para o composto de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\cdot[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ modificado por micro-ondas (**Figura 6.11**), foi observada luminescência intensa na região do verde (com máximo de emissão em 513 nm), atribuída à transição [$4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$] do íon Eu^{2+} para todas as energias de excitação estudadas. Através dos perfis de emissão obtidos para este composto, não foram identificadas alterações significativas no comportamento óptico do íon Eu^{2+} .

Também para todas as energias de excitação, foi constatada a ausência das transições [$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J: 0, 1$)], visto que essas se encontram sobrepostas à banda larga de alta intensidade observada. Ainda, ao passo que a excitação através da LMCT [$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$] apresenta a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do mais intensa observada neste composto para o íon Eu^{3+} , sua intensidade é muito inferior à intensidade registrada para as transições dos íons Eu^{2+} $4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ e Cr^{3+} $^2E_g(\text{G}); ^2T_g(\text{G}) \rightarrow ^4A_g$. Finalmente, pode ser observado um maior desdobramento das linhas de emissão para íon Cr^{3+} , sendo que uma componente adicional foi identificada em 694 nm.

Figura 6.11 - Espectros de emissão para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ preparado através do método de *Pechini* e modificado por micro-ondas.

Fonte: O Autor.

6.4 Parâmetros de Intensidade das Transições 4f-4f

Em compostos luminescentes dopados com íons TR^{3+} , a teoria de *Judd-Ofelt* pode ser utilizada para estimar as intensidades relativas das transições intraconfiguracionais (4f–4f) observadas em seus espectros de emissão.

A teoria de *Judd-Ofelt* é baseada em um modelo de íon livre e sua interação com o campo ligante ou campo cristalino em sólidos. Sucintamente, durante uma transição eletrônica para um Ln^{3+} , o íon é considerado como um dipolo elétrico oscilando à uma determinada frequência, na qual sua amplitude é proporcional ao valor de seu elemento de matriz, sendo que é a interação deste momento dipolo com o campo elétrico da radiação eletromagnética que induz a transição. Por outro lado, atendendo à um tratamento formal de mecânica quântica, a situação torna-se

mais complexa, pois a paridade entre os estados eletrônicos envolvidos também deve ser considerada. Portanto, como transições entre estados de mesma paridade são proibidas, todas as transições por dipolo elétrico (ED) são proibidas na camada 4f. Entretanto, transições de ED podem ser forçadas com a mistura de estados eletrônicos para campos não centrosimétricos. (WALSH, 2006)

Através desta teoria, os parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ referentes à transições intraconfiguracionais podem ser determinados por via dos espectros de luminescência, adotando-se uma expressão de intensidade relativa de emissão ($I_{0 \rightarrow J}$) em termos da área das bandas de emissão observadas nos espectros (**Equação 6.3**). No caso específico para o íon Eu^{3+} , ainda é possível utilizar valores relativos considerando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de dipolo magnético (MD) como referência para outras transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Isto é possível pois transições de MD são formalmente insensíveis ao ambiente químico local. (DE SÁ et. al., 2000; BRITO et al., 2009; BINNEMANS, 2015)

$$I_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (6.3)$$

Onde N_0 é a população do nível emissor ($^5\text{D}_0$), e $A_{0 \rightarrow J}$ representa o coeficiente de emissão espontânea. Para a determinação experimental das taxas $A_{0 \rightarrow J}$, (**Equação 6.4**) a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é utilizada como referência.

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (6.4)$$

Onde $S_{0 \rightarrow J}$ representa a área sob a curva (intensidade integrada) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ correspondente. Logo, Ω_λ (λ : 2, 4) podem ser calculados através da **Equação 6.5**.

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} \chi \sum_{\lambda=2,4} \Omega_\lambda \langle ^5\text{D}_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^7\text{F}_J \rangle^2 \quad (6.5)$$

Onde $\chi = n_0(n_0^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção do campo local de Lorentz, considerando n_0 como o índice de refração do material. Os valores para os elementos de matriz quadrática reduzida são tabelados na literatura como 0,0032 e 0,0023 para J: 2 e 4, respectivamente.

Ademais, é possível calcular o coeficiente experimental de emissão espontânea total para o nível emissor (5D_0), dado por $A_{rad} = \sum A_{0 \rightarrow J}$. A eficiência de emissão (η) para o nível emissor (5D_0) pode ser estimada através de $\eta = A_{rad}/A_{total}$ ($A_{total} = A_{rad} + A_{nrad}$ onde A_{nrad} representa o componente não radiativo obtido através de $A_{total} = 1/\tau$ em que τ é o tempo de vida do nível emissor 5D_0).

Valores de parâmetros de intensidade, taxas e eficiência de emissão experimentais para $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 2, 4) são reportados na literatura para diversos compostos de Eu^{3+} . Neste trabalho, foram determinados os valores experimentais de Ω_λ (λ : 2, 4) e as taxas de A_{rad} (**Tabela 6.1**) através dos espectros de emissão para os complexos $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e $[Eu(tta)_3(4-picNO)_2]$, e Ω_2 para os compostos de $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ onde foram identificadas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J: 1 e 2) sob excitação direta do íon Eu^{3+} . Para o cálculo das áreas ($S_{0 \rightarrow J}$) foi realizada uma correção da linha de base por interpolação e a intensidade de emissão foi normalizada em todos os espectros.

Tabela 6.1 - Valores experimentais calculados para o coeficiente de emissão espontânea total do nível emissor 5D_0 (A_{rad}) e parâmetros de intensidade ($\Omega_{2,4}$) determinados através dos espectros de emissão (λ_{exc} : 394 nm, 300 K) dos complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} e do fósforo $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$.

Composto	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	$I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/$ $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$	A_{rad}
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	27.4	7.9	0.29	989.5
$[Eu(tta)_3(4-picNO)_2]$	36.0	8.7	0.24	1258.9
$SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$	7.3	—	—	—
$SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}@SiO_2$	12.4	—	—	—

Fonte: O Autor.

Através da determinação dos parâmetros de intensidade par o íon Eu^{3+} é possível avaliar a relação $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ a fim de compreender processos de emissão nos compostos sintetizados. Primeiramente, para o complexo *tris*-hidratado $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ preparado, foi exposto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ apresentou uma intensidade relativa em torno de 29% comparada à taxa de emissão da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, tal como esperado para compostos sem a presença de um centro de inversão no grupo pontual do íon Eu^{3+} . Ainda é ressaltado o aumento significativo do valor de Ω_2 em função da coordenação do

ligante auxiliar (4-picNO) em relação ao complexo *tris*-hidratado, – bem como a diminuição da relação $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ – o que revela uma maior eficácia em processos de absorção e transferência de energia intrínsecos deste composto, bem como um aumento relativo na taxa de emissão “monocromática” através da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, além de um maior valor de A_{rad} , corroborando com uma diminuição de osciladores vibracionais O-H.

Por outro lado, o comportamento óptico de íons de Eu^{3+} não reduzidos incorporados no material de $SrAl_2O_4@SiO_2$ avaliado através de Ω_2 revelou uma contribuição da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ligeiramente maior, indicando alterações no ambiente químico do íon Eu^{3+} . O parâmetro Ω_4 não foi avaliado para estes compostos devido à sobreposição espectral das transições observadas para o íon Cr^{3+} nesta região. Ainda, é ressaltado que a alta contribuição da emissão intensa de banda larga do íon Eu^{2+} isobrepota à transição MD de referência ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) impossibilitou a avaliação dos parâmetros de intensidade para o material $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}@SiO_2-[Eu(tta)_3(4-picNO)_2]$.

Através da teoria das intensidades 4f-4f é possível estudar o ambiente químico e grupo pontual do íon Eu^{3+} por via de seus parâmetros Ω_λ . Nesta teoria, é amplamente conhecido que todas as contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico dependentes da polarizabilidade dos ligantes dissipam-se igualmente sob um sítio de simetria contendo centro de inversão. Isto ocorre devido ao desaparecimento dos componentes de classificação ímpares para a interação entre um íon Ln^{3+} e o ambiente químico local. Entretanto, em grupos pontuais de alta simetria com ausência de centro de inversão, somente os maiores componentes de classificação ímpares (i.e 5 e 7) estão presentes; afetando em princípio os parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6 . (SÁ FERREIRA et al., 2006)

Já com uma diminuição de simetria (sem centro de inversão) os componentes de classificação ímpares menores (i.e 1 e 3) tornam-se presentes, e uma relação de intensidades $[I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)] < 1$ é esperada, tal como observada para os complexos preparados – embora compostos contendo um ambiente químico altamente polarizado possuam uma elevada contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico referente a Ω_4 . (SÁ FERREIRA et al., 2006)

6.5 Diagrama de Cromaticidade e Temperatura de Cor Correlacionada

Para a reprodução de cores de emissão no espectro visível, é possível utilizar três componentes monocromáticos fundamentais. De acordo com o colorímetro padrão adotado pela *Comissão Internacional de l'Eclairage* (CIE), os vetores cartesianos de um diagrama de cromaticidade são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ correspondentes aos estímulos na região do vermelho, verde e azul respectivamente (**Figura 6.12**), onde suas coordenadas são descritas pelas **Equações 6.6, 6.7 e 6.8**. (PAGANINI, 2012; SALVADOR, 2019)

Figura 6.12 - Curvas de cor padrão CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

Fonte: SALVADOR, 2019.

$$x = \left(\frac{X}{X + Y + Z} \right) \quad (6.6) \quad y = \left(\frac{Y}{X + Y + Z} \right) \quad (6.7) \quad z = \left(\frac{Z}{X + Y + Z} \right) \quad (6.8)$$

De modo que X , Y e Z são calculados por meio da integração sob a curva do espectro na região visível através das **Equações 6.9, 6.10 e 6.11**. (PAGANINI, 2012; SALVADOR, 2019)

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (6.9) \quad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (6.10) \quad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (6.11)$$

Neste trabalho, $\phi(\lambda)$ corresponde ao perfil espectral de emissão fotoluminescente. Como o valor de $\bar{z}$ pode ser determinado através de $\bar{x}$ e $\bar{y}$, o diagrama de cromaticidade pode ser entendido como uma projeção em um plano xy , onde todas as cores presentes na região do visível podem ser expressas através de suas coordenadas. Ainda, O lócus de *Planck*, descrito como um traço

no meio deste diagrama, representa a cor de emissão de um de corpo negro em diferentes temperaturas. (GEORGE et al., 2013) O diagrama de cromaticidade para os diferentes compostos preparados pode ser visto na **Figura 6.13a**, enquanto a **Figura 6.13b** apresenta estes materiais sob radiação ultravioleta. As coordenadas cartesianas de cor foram utilizadas para o cálculo da temperatura de cor correlacionada (CCT, *Correlated Color Temperature*) por meio da **Equação 6.12**, e são relacionadas na **Tabela 6.2**.

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,2n + 5520,33 \quad (6.12)$$

De modo que $n = (x - x_0) / (y - y_0)$ sendo que $x_0 = 0,332$ e $y_0 = 0,1858$. A temperatura de cor correlacionada não foi determinada para todos os compostos preparados pois devido à natureza do perfil de emissão de um corpo negro, não há real significado no cálculo de CCT para emissão de luz na região do verde.

Tabela 6.2 - Coordenadas cartesianas de cor (x, y) e temperaturas de cor correlacionada (CCT).

Amostra	λ_{exc} (nm) [4f ⁷ (⁸ S _{7/2}) → 4f ⁶ 5d ¹ (² D)]	CIE		CCT
		x	y	
(A) SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺	360	0,1555	0,4692	—
(B) SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂	367	0,1409	0,2909	32280
(C) SrAl ₂ O ₄ :Eu ²⁺ ,Dy ³⁺ @SiO ₂ - [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂]	377	0,2248	0,4996	—
(D) [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	394	0,6672	0,3303	3056
(E) [Eu(tta) ₃ (4-picNO) ₂]	394	0,6683	0,3304	3070

Fonte: O Autor.

Figura 6.13 - (a) Diagrama de cromaticidade para os compostos (A) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺; (B) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺@SiO₂ (C) SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺@SiO₂-[Eu(tta)₃(4-picNO)₂]; (D) Eu(tta)₃(H₂O)₂; (E)

$\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2$. (b) Fotografias dos materiais sintetizados sob radiação ultravioleta (λ : 360 nm) registradas com uma câmera digital.

Fonte: O Autor.

Através da análise da posição de diferentes compostos no diagrama, é possível verificar a emissão verde para o fósforo de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, onde após a modificação por micro-ondas, observou-se um desvio pronunciado para a região do azul, atribuído à fosforescência de uma camada de SiO_2 incorporada no material. Já com a introdução do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$, a posição no diagrama voltou para a região do verde. Enquanto, os complexos isolados $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ apresentaram emissão vermelha característica, com pouca variação em suas coordenadas de cor.

6.6 Fotoluminescência no UV-Vácuo

Normalmente, estudos de fotoluminescência são realizados utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio em equipamentos de bancada. Esta fonte é eficiente na região de 250-900 nm, porém alguns materiais necessitam de maior energia de fóton para a determinação de seu *Band Gap* e/ou transições LMCT. Ainda, é importante considerar que gases presentes na atmosfera, como O₂, atuam como filtro de Ultravioleta, absorvendo grande parte da radiação em comprimentos de onda inferiores a 200 nm. (MERÍZIO, 2019) Como alternativa, a radiação síncrotron é capaz de fornecer um alto fluxo de fótons de alta energia, tornando propício o seu uso como fonte de excitação em alto vácuo para estudos espectroscópicos em regiões de espectrais não alcançadas por equipamentos convencionais. Primeiramente, neste trabalho foi realizada a técnica de espectroscopia excitação por fotoluminescência total (**Figura 6.14**).

Nos espectros adquiridos por fotoluminescência total, foi possível observar a variação do perfil de excitação para os compostos sintetizados, de modo que utilizando o método da derivada, encontram-se os valores de E_g : 6,4; 6,9 e 6,6 ($\pm 0,1$) eV para os materiais SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺@SiO₂ e SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺@SiO₂-[Eu(tta)₃(4-picNO)₂] respectivamente. Ainda, também são constatadas bandas largas de absorção nas regiões próximas à 5,0 e 5,8 eV em todos os espectros, as quais serão comentadas posteriormente.

Figura 6.14 - Espectros de fotoluminescência (excitação) total na região do UV-Vácuo para os compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor.

Em seguida, para o estudo da emissão foram registrados os espectros de emissão em 3D, representados em função da energia de excitação, através dos quais gerou-se os mapas de superfície e perfis de contorno 2D (**Figuras 6.15, 6.16 e 6.17**), a fim de estudar as regiões espectrais específicas correspondendo ao máximo absorção detectada por fotoluminescência total e à transição de emissão do íon Eu^{2+} observada no fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.

Para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ é possível verificar a presença de uma banda larga de emissão característica ao íon Eu^{2+} sob excitação em alta energia, enquanto as transições $[(\text{Eu}^{3+}) \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_J \ (J: 2, 4)]$ foram identificadas em regiões de menor energia. Ainda, é possível observar uma emissão atribuída ao íon Dy^{3+} $[\ ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \ ^6\text{H}_{13/2}]$ sobreposta à banda de emissão do íon Eu^{2+} e linhas de emissão de Cr^{3+} $[\ ^2\text{E}_g(\text{G}); \ ^2\text{T}_g(\text{G}) \rightarrow \ ^4\text{A}_g]$ na região do vermelho. Para a determinação de E_g por meio desta técnica, foi utilizada a primeira derivada dos espectros de excitação monitorados na transição interconfiguracional $[4f^65d^1(^2\text{D}) \rightarrow 4f^7(^8\text{S}_{7/2})]$ centrada em 523 nm, através dos quais foram encontrados os valores: 6,36; 6,74 e 6,70 para os materiais $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ respectivamente. Estes resultados apresentam boa concordância com os valores estimados anteriormente, embora pequenas discrepâncias possam ser notadas devido ao perfil e intensidade de emissão do íon Eu^{2+} nos diferentes compostos analisados.

No entanto, para os compostos modificados por micro-ondas é verificado que a derivada de seus espectros de excitação também apresenta vários outros pontos de máximo anteriores à energia de *Band Gap*. Estes estados muitas vezes são atribuídos a transições LMCT de íons co-dopantes ou à excitação via éxciton ($e^- - h^+$), entretanto a introdução de novos estados de energia na região de E_g também pode ser procedente da incorporação de SiO_2 , além da presença de estados S_n em alta energia para os ligantes (tta, 4-picNO) utilizados e defeitos próximos à CB, tal como $V_O^\bullet$. Portanto, faz-se necessário uma análise detalhada dos perfis de contorno em energias específicas para um melhor entendimento do comportamento espectroscópico dos materiais preparados.

Figura 6.15 – (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^6 5d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor

Figura 6.16 - (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^6 5d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+} @ \text{SiO}_2$.

Fonte: O Autor

Figura 6.17 - (a) Espectro 3D com (b) projeção de superfície e perfis de contorno de (c) emissão e (d) excitação monitorados na transição $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^6 5d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+} @ \text{SiO}_2 - [\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Fonte: O Autor

Os perfis de contorno de excitação e emissão registrados na região do UV-vácuo para as diferentes transições dos íons dopantes são exibidos na **Figura 6.18**. Em princípio, são notados dois perfis de excitação distintos para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Para a emissão dos íons Eu^{2+} e Dy^{3+} é observada uma contribuição majoritária do processo de absorção VB→CB originário dos estados de energia da matriz SrAl_2O_4 . Este fenômeno é predominante para estes íons devido à sobreposição de suas transições de emissão, tal como visto nos espectros de emissão sob excitação na região do *Band Gap*. Já para as transições do íon Eu^{3+} [$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J: 2, 4$)] são identificadas duas bandas nas regiões de 5,4 e 6,1 eV, referentes às transições LMCT. Entretanto, é destacado que a primeira energia para a transição LMCT encontra-se numa região de energia com valor significativamente maior em relação ao previsto para esse íon na matriz SrAl_2O_4 .

Figura 6.18 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.

Fonte: O Autor.

Portanto, como o método de espectroscopia no UV-Vácuo adotado pertence à faixa de 4,5–7,5 eV, é necessário utilizar os espectros de excitação na região do UV-Vis para a correta determinação da primeira energia da transição LMCT. Este

procedimento pode ser visualizado na **Figura 6.19**, onde através da primeira derivada a energia zero fônon da transição $[O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}]$ foi estimada em 4.3 eV.

Figura 6.19 - Espectro de excitação do material $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ monitorado na transição hipersensível do íon Eu^{3+} não reduzido.

Fonte: O Autor.

Também é interessante notar o comportamento das transições a relação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} , que demonstram, em que por meio da excitação via LMCT, onde é pronunciada a emissão de transições decorrentes do mecanismo de dipolo elétrico forçado $[^5D_0 \rightarrow ^7F_J, J: (2 \text{ e } 4)]$. Estes perfis espectrais corroboram com o comportamento óptico do material sob excitação na transição LMCT identificada na região do UV-Vis, como previamente exposto através dos espectros de emissão para este composto. Ainda, é constatado que a emissão característica de Cr^{3+} passa a ser observada a partir de excitação logo abaixo de E_g .

Já para os materiais modificados por micro-ondas, foram identificadas mudanças severas no comportamento espectroscópico sob excitação no UV-Vácuo. É visto que, com a incorporação de SiO_2 (**Figuras 6.20 e 6.21**), os perfis de excitação para as transições $[(Cr^{3+}) ^2E_g(G); ^2T_g(G) \rightarrow ^4A_g]$ e $[(Dy^{3+}) ^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}]$ apresentaram absorção predominante na região de *Band Gap*, e bandas convoluídas foram observadas para na região de éxcitons (até 1 eV abaixo da borda da CB). (FOX, 2010)

Figura 6.20 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2$.

Fonte: O Autor.

Figura 6.21 - Perfis de contorno de excitação (a) e emissão (b) na região do UV-Vácuo para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@ \text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Fonte: O Autor.

Ainda, é observada uma banda LMCT para o íon Eu^{3+} , monitorando sua emissão em $[(\text{Eu}^{3+}) \ ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2]$, além de $[(\text{Eu}^{2+}) \ 4\text{f}^6 5\text{d}^1(^2\text{D}) \rightarrow 4\text{f}^7(^8\text{S}_{7/2})]$; fator que indica baixa contribuição da matriz para fotoluminescência do íon Eu^{2+} nesses compostos. Os espectros de emissão revelam majoritariamente transições 4f-4f, sendo que a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é observada somente sob excitação através da banda LMCT. Novamente, são observadas as linhas de emissão de Cr^{3+} substituinte em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em conjunto com emissão característica na região do azul e do amarelo referentes à transições do íon Dy^{3+} co-dopante.

Finalmente, para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ foram observados perfis similares, porém notando-se a baixa intensidade da transição LMCT nos espectros de excitação, e por consequência, uma baixa intensidade / ausência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ nos espectros de emissão.

De maneira geral, pode-se considerar que, enquanto a excitação na região do *Band Gap* para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ é eficiente para sua emissão verde característica, o mesmo fator não é verdadeiro para os materiais submetidos à etapa de modificação por micro-ondas, onde a contribuição de outras transições é majoritária nos espectros registrados na região do UV-Vácuo. Portanto, como esse comportamento óptico é altamente distinto em relação à fotoluminescência observada na região do UV-Vis, é sugerido que os estados de energia envolvidos para a emissão eficiente através da transição $[(\text{Eu}^{2+}) \ 4\text{f}^6 5\text{d}^1(^2\text{D}) \rightarrow 4\text{f}^7(^8\text{S}_{7/2})]$ não correspondam à região do UV-Vácuo estudada para os fósforos modificados.

6.7 Diagramas de Energia

Para o entendimento dos mecanismo de luminescência persistente nos materiais $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, é fundamental o conhecimento da posição dos estados excitados do íon ativador Eu^{2+} em relação à banda de condução da matriz de SrAl_2O_4 , entre vários outros fatores. Portanto, para o estudo do comportamento óptico destes materiais é necessário construir seu diagrama de energia, onde são utilizados o valor de *Band Gap*, dos estados de energia do íon ativador e íons co-dopantes, além do posicionamento de defeitos na estrutura. A determinação do *Band Gap* previamente apresentada por fotoluminescência total na região do UV-

Vácuo será utilizada para a construção do diagrama de energia para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (i.e. E_g : 6.4 eV)

Adotando-se 0 eV como a energia para o topo da banda de valência da matriz SrAl_2O_4 , é possível posicionar o estado fundamental $[4f^7(^8S_{7/2})]$ do íon ativador Eu^{2+} na região de E_g à partir da primeira energia da transição LMCT $[\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}]$ observada nos espectro de excitação (3,8 eV). Esta transição corresponde à transferência de elétrons do topo da banda de valência para o estado fundamental do íon Eu^{2+} , sendo que o valor de maior energia da banda LMCT muitas vezes é definido como a borda inferior da VB. Entretanto, este último fator ainda é amplamente discutido na literatura, onde a maior energia da LMCT pode ser relacionada à relaxação da rede cristalina devido à alteração de raio iônico resultante do processo de redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. (DORENBOS, 2003) Seguidamente, os estados excitados $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^65d^1(^2D)]$ são então posicionados através da transição característica $[4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ observada nos espectros de emissão ($\lambda_{\text{em}} \approx 500 \text{ nm}$) como representado na **Figura 6.22**.

Figura 6.22 - Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento dos níveis de energia para o íon ativador Eu^{2+} na matriz SrAl_2O_4 .

Fonte: O Autor.

Como informações para transições LMCT de íons TR^{IV} são escassas, será utilizado um método proposto por *Dorenbos* para a definição da diferença de

energia entre os estados fundamentais dos íon Eu^{3+} e Eu^{2+} considerando o deslocamento da transição $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ do íon Ce^{3+} (**Equação 6.13**). (DORENBOS, 2013 b)

$$\Delta U^0 - \Delta U = 12,61 - 2,834e^{-(\Delta E_{fd}^0 - \Delta E_{fd}/2,2)} \quad (6.13)$$

Onde ΔU e ΔU^0 representam a diferença de energia dos níveis $[\text{Eu}^{3+}(^7F_0), \text{Eu}^{2+}(^8S_{7/2})]$ na matriz hospedeira e no vácuo respectivamente ($\Delta U^0 = 18,05 \text{ eV}$). Já o deslocamento entre os níveis $4f^1$ e $5d^1$ para o íon Ce^{3+} na matriz hospedeira é dado por ΔE_{fd} , enquanto o termo ΔE_{fd}^0 descreve este mesmo fator no vácuo ($\Delta E_{fd}^0 = 6,35$). Assim, por meio dos espectros de emissão de compostos de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ reportados na literatura, é possível definir o baricentro da transição de banda larga $5d^1 \rightarrow 4f^1(^2F_{5/2})$ em 380 nm ($\approx 3,26 \text{ eV}$). (FU et al., 2005; JIA et al., 2007; DORENBOS, 2013 b; NAKAUCHI et al., 2016; GEDEKAR et al., 2017)

Substituindo o valor de ΔE_{fd} na **Equação 6.13**, é encontrado um valor de $\Delta U[\text{Eu}^{3+}(^7F_0), \text{Eu}^{2+}(^8S_{7/2})]$ correspondente a 6,13 eV. Através desta relação foi possível posicionar o nível fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} no diagrama de energia do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (**Figura 6.23**).

Figura 6.23 - Diagrama parcial de energia ilustrando o posicionamento do estado fundamental 7F_0 do íon Eu^{3+} na matriz SrAl_2O_4 .

Fonte: O Autor.

considerados, onde suas posições relativas à CB são comumente determinadas através da técnica de termoluminescência.

Já para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ incorporado na etapa de modificação por micro-ondas, foi construído um diagrama de *Jablonski* de acordo com a energia do estado S_1 medida experimentalmente através da absorção na região do UV-Vis, (**Figura 6.25a**) apresentando uma banda larga entre 3,2 e 4,0 eV, com máximo de absorção em 3,66 eV. A energia do estado T_1 equivalente à 2,52 eV (i. e. 492 nm) foi obtida através dos espectros de emissão para o complexo *tris* Gd(tta) reportados na literatura. É de essencial importância ressaltar que esses valores de energia são relativos ao estado fundamental S_0 , de modo que sejam considerados intervalos de diferença de energia (ΔE) em contraposição à ideia de níveis absolutos de energia. Dessa forma, o nível fundamental $[\text{Eu}^{3+} (^7F_0)]$ é posicionado em conjunto com o estado S_0 . (BRITO et al., 2009) Por conseguinte, o diagrama parcial de *Jablonski* para este sistema pode ser visto na **Figura 6.25b**, indicando os potenciais processos de absorção e emissão concordantes com o comportamento óptico do material.

Figura 6.25 - (a) Espectro de absorção no UV-Vis e (b) diagrama parcial de *Jablonski* para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Fonte: O Autor.

Por fim, é relevante enfatizar que o diagrama de *Jablonski* construído para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ não pode ser diretamente inserido no diagrama de energia elaborado para o material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. Isso se deve à diferente abordagem no posicionamento relativo dos estados de energia para os dois diagramas, onde o posicionamento absoluto dos níveis de energia dos íons dopantes em relação à VB não é proporcional à relação entre os estados S_0 e $[\text{Eu}^{3+} (^7F_0)]$, que por sua vez apenas consideram a diferença entre intervalos de energia (ΔE).

Em contrapartida, é interessante observar valores próximos de (ΔE) para as transições $S_0 \rightarrow S_n$ derivada dos ligantes presentes no complexo β -dicetonato e $[4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^65d^1(^2D)]$ do íon ativador Eu^{2+} incorporado na matriz SrAl_2O_4 . É concebido portanto que este fator pode, por sua vez, promover eventos de transferência de energia entre os níveis $S_n \rightarrow [4f^65d^1(^2D)]$, a fim de resultar em luminescência através da transição $[4f^65d^1(^2D) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})]$ para o composto $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$.

Finalmente, para os materiais modificados por micro-ondas, é vista uma pequena variação ($\pm 0,1$ eV) na primeira energia da transição LMCT $[\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}]$ através dos espectros de excitação, tal que o posicionamento do estado $[\text{Eu}^{2+} (^8S_{7/2})]$ em relação à VB não sofra grandes alterações. Como os parâmetros $\Delta U[\text{Eu}^{3+} (^7F_0), \text{Eu}^{2+} (^8S_{7/2})]$ e $\Delta U[\text{Eu}^{3+} (^7F_0), \text{Dy}^{3+} (^6H_{15/2})]$ são invariantes para a mesma matriz, é explícito que o posicionamento dos níveis de energia para os íons trivalentes (Eu^{3+} e Dy^{3+}) seja mantido constante em relação à VB.

Já em relação à CB, é notado que um aumento do valor de E_g obtido na região do UV-Vácuo (+0,5 eV via fotoluminescência total e +0,3 eV via emissão) implica em uma maior profundidade dos defeitos relacionados à estados excitados do íon Dy^{3+} , além de uma menor seção de sobreposição entre o estado excitado $[(\text{Eu}^{2+}) 4f^65d^1(^2D)]$ e CB. Entretanto, uma variedade de níveis atribuídos à éxcitons na região de até 1 eV abaixo da borda da CB são observados nestes compostos.

Ressalta-se também que a introdução de demais estados de energia na estrutura não pode ser tratada em termos absolutos e diretamente relacionados à VB, de modo que apenas os valores de ΔE possuem real significado nesse sistema.

6.8 Decaimento da Luminescência Persistente

Medidas de decaimento da persistência foram realizadas a fim de analisar o tempo de emissão da luminescência persistente nos materiais sintetizados. Os dados foram registrados após excitação de 300 s com energia correspondente aos máximos de absorção (6,7 e 6,9 eV) identificados nos espectros de fotoluminescência total por radiação síncrotron, sendo que o sinal de emissão foi coletado após cessada a fonte de irradiação sob as amostras (**Figura 6.26**).

Figura 6.26 - Curvas de decaimento da persistência obtidas com excitação na região de *Band Gap*.

Fonte: O Autor.

Nesse experimento, foram verificados perfis de decaimento exponencial da emissão, em que para o composto de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ foi observada uma intensidade de emissão superior ao fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método de *Pechini*, resultando num aumento do tempo de decaimento para $I_0/2$ e $0.15 I_0$ de 8,8 e 90 s respectivamente. Após 130 s cessada a fonte de excitação, as curvas de decaimento convergem em $0.1 I_0$, apresentando

uma resposta similar pelo restante do perfil. Curiosamente, esse comportamento é observado a despeito da baixa intensidade de emissão característica do íon Eu^{2+} sob excitação próxima ao *Band Gap* do material modificado por micro-ondas, como visto anteriormente nos espectros de emissão adquiridos em UV-Vácuo.

Todavia, ressalta-se que devido ao método de síntese empregado para a preparação do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, a ordem de grandeza para o tempo de decaimento da persistência dos materiais estudados não pode ser comparada diretamente com materiais utilizados comercialmente (comumente sintetizados por estado sólido ou combustão), onde parâmetros fundamentais para o comportamento óptico do material – como taxa de nucleação, crescimento de partícula e formação de defeitos – são extremamente diferentes dos fatores impostos através da preparação por métodos de via úmida. Contudo, de maneira geral foram demonstrados resultados promissores envolvendo a incorporação de complexos nos sistemas estudados a respeito de suas propriedades fotoluminescentes.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O material luminescente $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ foi preparado com sucesso através do método de *Pechini*, onde foram adotadas duas etapas distintas de tratamento térmico, sendo a última realizada em atmosfera de monóxido de carbono a fim de promover o processo de redução $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ do íon ativador. Já o complexo β -dicetonato *tris*-hidratado de európio foi sintetizado com êxito através do método de precipitação. Seguidamente, a incorporação do ligante auxiliar 4-picolina N-óxido foi executada através da substituição das moléculas de água presentes na primeira esfera de coordenação deste complexo. A funcionalização da superfície do material $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ por uma rede de $\text{SiO}_2\text{-R}$ foi realizada através do processo de síntese por via úmida assistida por micro-ondas, onde também foi incorporado o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ no material.

A composição dos materiais preparados foi investigada por diversas técnicas instrumentais de caracterização estrutural. De modo geral, os resultados obtidos para o fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ apontam na formação de uma fase cristalina monoclinica da matriz SrAl_2O_4 , com tamanho médio de cristalito da ordem de 30 nm. Destaca-se que não foi observada a formação de óxidos derivados dos dopantes, indicando a substituição destes íons na matriz hospedeira; entretanto identificou-se uma fase secundária de $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ em conjunto com um residual de Al_2O_3 . Os parâmetros estruturais da matriz foram consideravelmente afetados em relação ao processo de funcionalização empregado, onde posteriormente foi indicada a formação de SrSiO_3 nos materiais modificados.

Através do estudo de alteração da superfície e distribuição elementar realizado, também é possível concluir que o método para a funcionalização de uma camada superficial nanométrica de $\text{SiO}_2\text{-R}$ com a incorporação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ no material luminescente $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ foi eficaz, sendo notada a distribuição homogênea de íons ativadores e grupos funcionais característicos do aminosilano e do β -dicetonato empregados.

Ainda, o estudo da estabilidade e decomposição térmica dos materiais revelou a eficácia da coordenação do ligante auxiliar no complexo β -dicetonato *tris*-hidratado, além de diversos processos de desidratação e oxidação decorrentes nos compostos modificados por micro-ondas; contrastando com o material não funcionalizado. A estrutura química de todos os compostos sintetizados também foi confirmada através de seus modos vibracionais característicos.

A investigação da estrutura eletrônica e da luminescência nos materiais preparados foi conduzida por meio de várias técnicas espectroscópicas, a fim de se obter uma representação precisa do comportamento óptico nos diferentes sistemas estudados. Por sua vez, as diferentes aproximações dos valores de *Band Gap* revelaram a introdução de níveis de energia na estrutura eletrônica da matriz SrAl_2O_4 em decorrência do processo de funcionalização. Já em relação a luminescência do fósforo $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, foi notada a coexistência de duas espécies distintas do íon ativador (Eu^{3+} e Eu^{2+}), evidenciando uma redução parcial durante a etapa de tratamento térmico com monóxido de carbono. Deste modo, o comportamento óptico deste material consistiu da emissão verde característica do íon Eu^{2+} em conjunto com transições 4f-4f derivadas do íon Eu^{3+} e linhas de emissão de impurezas de Cr^{3+} .

Após a funcionalização do material foi notada uma contribuição da camada superficial de SiO_2 através de seu processo de fosforescência na região do azul. Por outro lado, a incorporação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(4\text{-picNO})_2]$ na estrutura resultou em emissão intensa atribuída ao íon Eu^{2+} . O comportamento espectroscópico de emissão do íon Eu^{3+} e a relação entre $\Omega_{2,4}$ foi estudada e correlacionada ao ambiente químico substitucional e seus parâmetros estruturais.

Estudos conduzidos na região de *Band Gap* da matriz SrAl_2O_4 também revelaram a dependência da emissão característica dos íons ativadores em função da energia de excitação. Foi notado que embora seja observada uma emissão verde característica para o material não modificado, este perfil muda drasticamente nos compostos funcionalizados. Portanto, buscou-se através da construção dos diagramas de energia uma melhor assimilação entre a estrutura eletrônica dos diferentes materiais. Deste modo, foi possível concluir que a intensa emissão na região do verde observada para o material funcionalizado com o complexo

[Eu(tta)₃(4-picNO)₂] não é diretamente derivada da matriz de SrAl₂O₄, porém dos níveis de energia e de processos de transferência de energia entre os ligantes e o íon ativador Eu²⁺.

À vista dessas considerações, é demonstrado que os métodos e materiais desenvolvidos neste trabalho possuem grande potencial para aplicações em dispositivos fotovoltaicos – tal como células solares – visto o aumento significativo de sua eficiência através da conversão de luz ultravioleta para uma faixa de interesse particular do espectro visível.

Como perspectivas do trabalho realizado são indicadas: (1) a quantificação de fases cristalinas e o refinamento da estrutura – especialmente em materiais funcionalizados; (2) o estudo da composição na interface entre SiO₂-R e o fósforo SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺; (3) explorar a distribuição do complexo na camada de SiO₂-R; (4) a determinação do tempo de vida e espectroscopia em baixa temperatura (77 K) para o cálculo do rendimento quântico dos materiais; (5) uma investigação detalhada da luminescência persistente, incluindo o posicionamento de defeitos na estrutura eletrônica; (6) realizar estudos teóricos por DFT (*Density Functional Theory*) para o posicionamento dos níveis de energia absolutos em materiais funcionalizados; e (7) aprimorar a luminescência dos compostos através do estudo de diferentes concentrações e da incorporação de complexos com diferentes espécies de ligantes na estrutura.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- AL-ALWANI, M. A. M; MOHAMAD, A.B.; LUDIN, N.A.; KADHUM, A.H.; SOPIAN, K. Dye-sensitized solar cells: Development, structure, operation principles, electron kinetics, characterization, synthesis materials and natural photosensitizers. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 65, p. 183-213, 2016. DOI: [10.1016/j.rser.2016.06.045](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.045).
- ALLEN, M.R., O.P. DUBE, W. SOLECKI, F. ARAGÓN-DURAND, W. CRAMER, S. HUMPHREYS, M. KAINUMA, J. KALA, N. MAHOWALD, Y. MULUGETTA, R. PEREZ, M. WAIRIU, AND K. ZICKFELD. Framing and Context. *In*: MASSON-DELMOTTE, V., P. ZHAI, H.-O. PÖRTNER, D. ROBERTS, J. SKEA, P.R. SHUKLA, A. PIRANI, W. MOUFOUMA-OKIA, C. PÉAN, R. PIDCOCK, S. CONNORS, J.B.R. MATTHEWS, Y. CHEN, X. ZHOU, M.I. GOMIS, E. LONNOY, T. MAYCOCK, M. TIGNOR, AND T. WATERFIELD. **Global Warming of 1.5°C: An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty**. *In Press*, p. 49-91, 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/chapter-1/>. Acesso em 04 out. 2020.
- ANGELIS, F.; FANTACCI, S.; MOSCONI, E.; NAZEERUDDIN, M.K.; GRÄTZEL, M. Absorption Spectra and Excited State Energy Levels of the N719 Dye on TiO₂ in Dye-Sensitized Solar Cell Models. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 8825-8831, 2011. DOI: [10.1021/jp111949a](https://doi.org/10.1021/jp111949a).
- ARVANITIDIS, I., DU SICHEN, SEETHARAMAN, S., SOHN, H.Y., The intrinsic thermal decomposition kinetics of SrCO₃ by a nonisothermal technique. **Metall. Mater. Trans. B**, v. 28, p. 1063-1068, 1997. DOI: [10.1007/s11663-997-0060-0](https://doi.org/10.1007/s11663-997-0060-0).
- BARBOSA, H. P. **Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação**. 2018.145 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.
- BAGHERISERESHKI, E., TRAN, J., LEI, F., AUYEUNG, N. Investigation into SrO/SrCO₃ for high temperature thermochemical energy storage. **Solar Energy**, v. 160, p. 85-93, 2018. DOI: [10.1016/j.solener.2017.11.073](https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.11.073).

BHOJANAA, K.B.; RAMESH, M.; PANDIKUMAR, A. Complementary properties of silver nanoparticles on the photovoltaic performance of titania nanospheres based photoanode in dye-sensitized solar cells. **Mater. Res. Bull.**, v. 122, p. 110672-110682, 2020. DOI: [10.1016/j.materresbull.2019.110672](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110672).

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coord. Chem. Rev.**, v. 295, p. 1-45, 2015. DOI: [10.1016/j.ccr.2015.02.015](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015).

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994. ISBN: 978-3-642-79017-1.

BONTURIM, E., MERÍZIO, L.G., REIS, R., BRITO, H.F., RODRIGUES, L.C.V., FELINTO, M.C.F.C. Persistent luminescence of inorganic nanophosphors prepared by wet-chemical synthesis. **J. Alloys Compd.**, v. 732, p. 705-715, 2018. DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.10.219](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.219).

BORDUAS, N.; DONAHUES, N. M. The Natural Atmosphere. In: TÖRÖK, B.; DRANSFIELD, T. **Green Chemistry An Inclusive Approach**, Elsevier, p. 131-150, 2018. DOI: [10.1016/B978-0-12-809270-5.00006-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00006-6).

BRAZILIAN SYNCHROTRON LIGHT LABORATORY. s.d. Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/facilities/tgm-en/> . Acesso em: 04 out 2020.

BRITO, H.F., HÖLSA, J., LAAMANEN, T., MALKAMÄKI, M., RODRIGUES, L.C.V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. **Opt. Mater. Express**, v. 2, p. 371-381, 2012. DOI: [10.1364/OME.2.000371](https://doi.org/10.1364/OME.2.000371).

BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTÔNIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. **The Chemistry of Metal Enolates**, Part 1. England, John Wiley & Sons, 2009. ISBN: 978-0-470-06168-8.

BRONDIZIO, E.S.; O'BRIEN, K.; BAI, X.; BIERMANN, F.; STEFFEN, W.; BERKHOUT, F.; CUDENNEC, C.; LEMOS, M.C.; WOLFE, A.; PALMA-OLIVEIRA, J.; CHEN, A.C.T. Re-conceptualizing the Anthropocene: A call for collaboration. **Glob. Environ. Change**, v. 39, p. 318-327, 2016. DOI: [10.1016/j.gloenvcha.2016.02.006](https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2016.02.006).

BRUCKNER, T., I.A. BASHMAKOV, AND Y. MULUGETTA, Energy Systems. In: EDENHOFER, O., R. PICHES-MADRUGA, Y. SOKONA, E. FARAHANI, S. KADNER, K. SEYBOTH, A. ADLER, I. BAUM, S. BRUNNER, P. EICKEMEIER, B. KRIEMANN, J. SAVOLAINEN, S. SCHLÖMER, C. STECHOW, T. ZWICKEL, J.C. MINX. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 511–597, 2014. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_chapter7.pdf. Acesso em 04 out. 2020.

BÜNZLI, J. -C. G., On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 293-294, p. 19-47, 2015. DOI: [10.1016/j.ccr.2014.10.013](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013).

BÜNZLI, J. C. G.; PECHARSKY, V. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. v. 50, Elsevier, 2016. ISBN: 9780444638526.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 10 ed. New York, John Wiley & Sons, 2018. ISBN: 978-1-119-57130-8.

CARNALL, W.T., GOODMAN, G.L., RAJNAK, K., RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **J. Chem. Phys.** v. 90, p. 3443-3457, 1989. DOI: [10.1063/1.455853](https://doi.org/10.1063/1.455853).

CHEN, D., XU, M., HUANG, P. Core-shell upconverting nanoarchitectures for luminescent sensing of temperature. **Sens. Actuators B Chem.**, v. 231, p. 576-583, 2016. DOI: [10.1016/j.snb.2016.03.070](https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.070).

CHEN, G.; ÅGREN, H.; OHULCHANSKY, T.Y.; PRASAD, P.N.; Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 44, p. 1680-1713, 2015. DOI: [10.1039/C4CS00170B](https://doi.org/10.1039/C4CS00170B).

CHEN, H.Y.; KUANG, D.B.; SU, C.Y. Hierarchically micro/nanostructured photoanode materials for dye-sensitized solar cells. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 15475-15489, 2012. DOI: [10.1039/C2JM32402D](https://doi.org/10.1039/C2JM32402D).

CHEN, X., PENG, D., JU, Q., WANG, F. Photon upconversion in core-shell nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 1318-1330, 2014. DOI: [10.1039/C4CS00151F](https://doi.org/10.1039/C4CS00151F).

CHEN, X.Y., LI, Z., BAO, S.P., JI, P.T. Porous $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ (Eu^{3+}), Dy^{3+} ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: The effect of solvents. **Optical Materials**, v. 34, p. 48-55, 2011. DOI: [10.1016/j.optmat.2011.07.020](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.07.020).

CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., JOBIC, S., DENIARD, P., WHANGBO, M.-H., GARCIA, A., LE MERCIER, T. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . **Chem. Mater.**, v. 17, p. 3904-3912, 2005. DOI: [10.1021/cm050763r](https://doi.org/10.1021/cm050763r).

CLABAU, F., ROCQUEFELTE, X., LE MERCIER, T., DENIARD, P., JOBIC, S., WHANGBO, M.-H. Formulation of Phosphorescence Mechanisms in Inorganic Solids Based on a New Model of Defect Conglomeration. **Chem. Mater.** v. 18, p. 3212-3220, 2006. DOI: [10.1021/cm052728g](https://doi.org/10.1021/cm052728g).

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1.ed. Chichester, UK, John Wiley & Sons, 2006. ISBN: 978-0-470-01006-8.

CUI, P.; TAMUKONG, P.K.; KILINA, S. Effect of Binding Geometry on Charge Transfer in CdSe Nanocrystals Functionalized by N719 Dyes to Tune Energy Conversion Efficiency. **ACS Appl. Nano Materials**, v. 7, p. 3174-3185, 2018. DOI: [10.1021/acsanm.8b00350](https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00350).

DANKS, A.E., HALL, S.R., SCHNEEP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Mater. Horiz.**, v. 3, p. 91-112, 2016. DOI: [10.1039/C5MH00260E](https://doi.org/10.1039/C5MH00260E).

DENG, K.; COLE, J.M.; RAWLE, J.L.; NICKLIN, C.; CHEN, H.; YANGUAS-GIL, A.; ELAM, J.W.; STENNING, G.B.G. Dye Nanoaggregate Structures in MK-2, N3, and N749 Dye...TiO₂ Interfaces That Represent Dye-Sensitized Solar Cell Working Electrodes. **ACS Appl. Energy Mater.** v. 3, p. 900-914, 2020. DOI: [10.1021/acsaem.9b02002](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02002).

DE SÁ, G.F., MALTA, O.L., DONEGÁ, M., SIMAS, A.M., LONGO, R.L., SANTA-CRUZ, P.A., SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000. DOI: [10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5).

DESLATTES, R.D., KESSLER, E.G., INDELICATO, P., BILLY, L., LINDROTH, E., ANTON, J., COURSEY, J.S., SCHWAB, D.J., CHANG, J., SUKUMAR, R., OLSEN, K., DRAGOSET, R.A., **X-ray Transition Energies**. (version 1.2) [Online] *National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, MD, 2005. Disponível em: <http://physics.nist.gov/XrayTrans> Acesso em: 04 out 2020.

DIAS, C. L. **Preparação e caracterização de nanopartículas de molibdatos de terras raras para detecção do antígeno específico da próstata (PSA)**. 2013. 232 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

DIAZ, A. L. Review-Progress in Understanding Host-Sensitized Excitation Processes in Luminescent Materials. **ECS J. Solid State Sci. Technol.**, v. 8, p. R14-R26, 2019. DOI: [10.1149/2.0151901jss](https://doi.org/10.1149/2.0151901jss)

DIMESSO, L. Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In: KLEIN, L., APARICIO, M., JITIANU, A. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, Cham., 2016. DOI: [10.1007/978-3-319-19454-7_123-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_123-1).

DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. **J. Lumin.** v. 91, p. 155-176, 2000. DOI: [10.1016/S0022-2313\(00\)00229-5a](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(00)00229-5a).

DORENBOS, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 15, p. 8417-8434, 2003. DOI: <http://doi.org/10.1088/0953-8984/15/49/018>.

DORENBOS, P., Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. **J. Lumin.** v. 108, p. 301-305, 2004. DOI: [10.1016/j.jlumin.2004.01.064](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.01.064).

DORENBOS, P. Mechanism of persistent luminescence in $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}$; Dy^{3+} . **Phys. Stat. Sol (b)**, vol. 242, p. R7-R9, 2005a. DOI: [10.1002/pssb.200409080](https://doi.org/10.1002/pssb.200409080).

DORENBOS, P. Mechanism of Persistent Luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} Codoped Aluminate and Silicate Compounds. **J. Electrochem. Soc.**, v. 152, p. H107-H110, 2005b. DOI: [10.1149/1.1926652](https://doi.org/10.1149/1.1926652)

DORENBOS, P. Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors. **J. Lumin.**, v. 122-123, p. 315-317, 2007. DOI: [10.1016/j.jlumin.2006.01.155](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.155).

DORENBOS, P. Electronic structure engineering of lanthanide activated materials. **J. Mater. Chem.**, v. 22, p. 22344-22349, 2012a. DOI: [10.1039/C2JM34252A](https://doi.org/10.1039/C2JM34252A).

DORENBOS, P. Modeling the chemical shift of lanthanide 4f electron binding energies. **Phys. Rev. B**, v. 85, p. 165107-1–165107-10, 2012b. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.165107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.165107).

DORENBOS, P. Ce^{3+} -5d-centroid shift and vacuum referred 4f-electron binding energies of all lanthanide impurities in 150 different compounds. **J. Lumin.**, v. 135, p. 93-104, 2013a. DOI: [10.1016/j.jlumin.2012.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.09.034).

DORENBOS, P., Lanthanide 4f-electron binding energies and the nephelauxetic effect in wide band gap compounds. **J. Lumin.** v. 136, p. 122-129, 2013b. DOI: [10.1016/j.jlumin.2012.11.030](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.11.030).

DORENBOS, P. Charge transfer bands in optical materials and related defect level location. **Optical Materials**, v. 69, p. 8-22, 2017. DOI: [10.1016/j.optmat.2017.03.061](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.061).

DUTCZAK, D., JÜSTEL, T., RONDA, C., MEIJERINK, A. Eu^{2+} luminescence in strontium aluminates. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, p. 15236-15249, 2015. DOI: [10.1039/C5CP01095K](https://doi.org/10.1039/C5CP01095K).

ECKHOUT, K. V., SMET, P. F., POELMAN, D. Persistent Luminescence in Eu^{2+} -Doped Compounds: A Review. **Materials**, v. 3, p. 2536-2566, 2010. DOI: [10.3390/ma3042536](https://doi.org/10.3390/ma3042536) .

ELLABBAN, O.; ABU-RUB, H.; BLAABJERG, F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 39, p. 748-764, 2014. DOI: [10.1016/j.rser.2014.07.113](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113).

ENGELBORGHES, Y., VISSER, A.J.W.G. **Fluorescence Spectroscopy and Microscopy: Methods and Protocols**. Humana Press, 2014. DOI: [10.1007/978-1-62703-649-8](https://doi.org/10.1007/978-1-62703-649-8).

EZZAHMOULY, M., ELMOUTAOUAKKIL, A., ED-DHAHRAOUI, M., KHALLOK, H., ELOUAHLI, A., MAZURIER, A., ELALBANI, A., HATIM, Z., Micro-computed tomographic and SEM study of porous bioceramics using an adaptive method based on the mathematical morphological operations. **Heliyon**, v. 5, p. e02557, 2019. DOI: [10.1016/j.heliyon.2019.e02557](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02557).

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. 2 ed. New York, Oxford University Press, 2010. ISBN: 9780199573363.

FISCHER, S. BRONSTEIN, N.D., SWABECK, J.K., CHAN, E.M., ALIVISATOS, A.P. Precise Tuning of Surface Quenching for Luminescence Enhancement in Core-Shell Lanthanide-Doped Nanocrystals. **Nano Lett.**, v. 16, p. 7241-7247, 2016. DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b03683](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03683).

FISCHER, S., JOHNSON, N.J., PICHANDI, J., GOLDSCHIMDT, A.C., VEGGEL, F.C.J.M. Upconverting core-shell nanocrystals with high quantum yield under low irradiance: On the role of isotropic and thick shells. **J. Appl. Phys.**, v. 118, p. 193105, 2015. DOI: [10.1063/1.4936119](https://doi.org/10.1063/1.4936119).

FRANCISCO, L.H.C., FELINTO, M.C.F.C., BRITO, H.F., TEOTÔNIO, E.E.S., MALTA, O.L. Development of highly luminescent PMMA films doped with Eu^{3+} β -diketonate coordinated on ancillary ligand. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 30, p. 16922–16931, 2019. [10.1007/s10854-019-01639-9](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01639-9).

FU, Z., ZHOU, S., ZHANG, S. Study on Optical Properties of Rare-Earth Ions in Nanocrystalline Monoclinic SrAl_2O_4 : Ln (Ln = Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}). **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 14396-14400, 2005. DOI: [10.1021/jp051313p](https://doi.org/10.1021/jp051313p).

GABBOTT, P., **Principles and Applications of Thermal Analysis**. Blackwell Publishing Ltd, 2008. DOI: [10.1002/9780470697702](https://doi.org/10.1002/9780470697702).

GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G., **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. DOI: [10.1007/b137490](https://doi.org/10.1007/b137490)

GAO, N.; HUANG, L.; LI, T.; SONG, J.; HU, H.; LIU, H.; RAMAKRISHNA, S. Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: a review. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 137, p. 48443-48454, 2020. DOI: [10.1002/app.48443](https://doi.org/10.1002/app.48443).

GEDEKAR, K.A., WANKHEDE, S.P., MOHARIL, S.V., BELEKAR, R.M. d-f luminescence of Ce^{3+} and Eu^{2+} ions in BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 and CaAl_2O_4 phosphors. **J. Adv. Ceram**, v. 6, p. 341-350, 2017. DOI: [10.1007/s40145-017-0246-0](https://doi.org/10.1007/s40145-017-0246-0).

GEORGE, N.C.; DENAULT, K.A.; SESHADRI, R. Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 43, p. 481-501, 2013. DOI: [10.1146/annurev-matsci-073012-125702](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-073012-125702).

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., MICHAEL, J.R., RITCHIE, N.W.M., SCOTT, J.H.J., JOY, D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4 ed. Springer-Verlag New York, 2018. DOI: [10.1007/978-1-4939-6676-9](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9).

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, v. 68, p. 234-246, 2017. DOI: [10.1016/j.rser.2016.09.097](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097).

GUÉNIN, E. *Microwave Engineering of Materials: From Mesoscale to Nanoscale*. New York, Pan Stanford Publishing, 2016. DOI: [10.1201/b19904](https://doi.org/10.1201/b19904).

GÜNZLER, H., WILLIAMS, A., *Handbook of Analytical Techniques*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001. DOI: [10.1002/9783527618323](https://doi.org/10.1002/9783527618323)

HE, W., ATABAEV, T.S., KIM, H.K., HWANG, Y.-H. Enhanced Sunlight Harvesting of Dye-sensitized Solar Cells Assisted with Long Persistence Phosphor Materials. *J. Phys. Chem. C* v. 117, p. 17894-17900, 2013. DOI: [10.1021/jp307954n](https://doi.org/10.1021/jp307954n).

HÖLSA, J. Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence. *Electrochem. Soc. Interface*, v. 18, p. 42-45, 2009.

HÖLSA, J., LAAMANEN, T., LASTUSAARI, M., NIITTYKOSKY, J., NOVÁK, P. Electronic structure of the SrAl₂O₄:Eu²⁺ persistent luminescence material. *J. Rare Earths*, v. 27, p. 550-554, 2009 b. DOI: [10.1016/S1002-0721\(08\)60286-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60286-0)

HÖLSA, J., LAAMANEN, T., LASTUSAARI, M., NOVÁK, P. Structure Optimization and Electronic Structure of the SrAl₂O₄:Eu²⁺ Persistent Luminescence Material by DFT Calculations. *Terrae Rarae*, v. 13, p. 1-6, 2009 c. [10.3286/tr.200913](https://doi.org/10.3286/tr.200913).

HILDAL, K., PEREPEZKO, J.H., Metals and Alloys. In: VYAZOVKIN, S., KOGA, N., SCHICK, C., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*. Elsevier, 2018. ISBN: 978-0-444-64062-8

KOSYACHENKO, L.A. *Solar Cells: New Approaches and Reviews*. IntechOpen, 2015. ISBN: 9789535121848

KRÖGER, F.A., VINK, H.J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 5, p. 208-223, 1958. DOI: [10.1016/0022-3697\(58\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90069-6).

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, **Snapshot of Global PV Markets 2020 PVPS Task 1 Strategic PV Analysis and Outreach**, In: Press, 2020(a). ISBN 978-3-906042-94-7.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, **Solar – Fuels & Technologies**. 2020(b). Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar>. Acesso em 04 out. 2020.

IEA, **Renewables Information – Overview**. OECD Publishing, Paris, 2017. DOI: [10.1787/renew-2017-en](https://doi.org/10.1787/renew-2017-en).

IFTIKHAR, H.; SONAI, G.G.; HASHMI, S.G.; NOGUEIRA, A.F.; LUND, P.D. Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells. **Materials**, v. 12, p. 1-68, 2019. DOI: [10.3390/ma12121998](https://doi.org/10.3390/ma12121998).

IPCC. Summary for Policymakers. In: FIELD, C.B., V.R. BARROS, T.F. STOCKER, D. QIN, D.J. DOKKEN, K.L. EBI, M.D. MASTRANDREA, K.J. MACH, G.-K. PLATTNER, S.K. ALLEN, M. TIGNOR, AND P.M. MIDGLEY. **Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 3-21, 2012. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/SREX_FD_SPM_final-2.pdf. Acesso em 04 out. 2020.

IPCC. Summary for Policymakers. In: FIELD, C.B., V.R. BARROS, D.J. DOKKEN, K.J. MACH, M.D. MASTRANDREA, T.E. BILIR, M. CHATTERJEE, K.L. EBI, Y.O. ESTRADA, R.C. GENOVA, B. GIRMA, E.S. KISSEL, A.N. LEVY, S. MACCRACKEN, P.R. MASTRANDREA, AND L.L. WHITE. **Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1-32, 2014. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ar5_wgII_spm_en.pdf. Acesso em 04 out. 2020.

IPCC. Summary for Policymakers. In: MASSON-DELMOTTE, V., P. ZHAI, H.-O. PÖRTNER, D. ROBERTS, J. SKEA, P.R. SHUKLA, A. PIRANI, W. MOUFOUMA-OKIA, C. PÉAN, R. PIDCOCK, S. CONNORS, J.B.R. MATTHEWS, Y. CHEN, X. ZHOU, M.I. GOMIS, E. LONNOY, T. MAYCOCK, M. TIGNOR, AND T. WATERFIELD. **Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty**. In: Press, p. 3-24, 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/spm/>. Acesso em 04 out. 2020.

IQBAL, P., PREECE, J.A., MENDES, P.M. Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches. In: STEED, J.W., GALE, P.A. **Supramolecular**

Chemistry: From Molecules to Nanomaterials. John Wiley & Sons Ltd., 2012. DOI: [10.1002/9780470661345.smc195](https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc195).

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, the “Gold Book” 2nd ed., 2019. DOI: [10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook).

JIA, D., WANG, X.-J., JIA, W., YEN, W.M. Trapping processes of 5d electrons in Ce³⁺ doped SrAl₂O₄. **J. Lumin.**, v. 122-123, p. 311-314, 2007. DOI: [10.1016/j.jlumin.2006.01.154](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.154)

KANG, H.R. Kubelka-Munk Theory. In: KANG, H.R. **Computational Color Technology**. SPIE Press, 2006. ISBN: 9780819481085.

KANG, N., ZHAO, J., ZHOU, Y., CHAOCHAO, A., WANG, X., REIN, L. Enhanced upconversion luminescence intensity of core-shell NaYF₄ nanocrystals guided by morphological control. **Nanotechnology**, v. 30, p. 105701, 2019. DOI: [10.1088/1361-6528/aafb19](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aafb19).

KOVACS, T.A., FELINTO, M.C.F.C., PAOLINI, T.B., ALI, B., NAKAMURA, L.K.O., TEOTÔNIO, E.E.S., BRITO, H.F., MALTA, O.L. Synthesis and photoluminescence properties of [Eu(dbm)₃·PX] and [Eu(acac)₃·PX] complexes. **J. Lumin.**, v. 193, p. 98-105, 2018. DOI: [10.1016/j.jlumin.2017.09.029](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.029).

ŁODZIANA, Z., PARLIŃSKI, K. Dynamical stability of the α and θ phases of alumina. **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 174106, 2003. DOI: [10.1103/PhysRevB.67.174106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174106).

LOURENÇO, A.V.S., KODAIRA, C.A., RAMOS-SANCHEZ, E.M., FELINTO, M.C.F.C., GOTO, H., GIGLUND, M., MALTA, O.L., BRITO, H.F. Luminescent material based on the [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] complex incorporated into modified silica particles for biological applications. **J. Inorg. Biochem.**, v. 123, p. 11-17, 2013. DOI: [10.1016/j.jinorgbio.2013.02.006](https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.02.006).

LOURENÇO, A.V.S., LODAIRA, C.A., SOUZA, E.R., FELINTO, M.C.F.C., MALTA, O.L., BRITO, H.F. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Optical Materials**, v. 33, p. 1548-1552, 2011. DOI: [10.1016/j.optmat.2011.03.013](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.013).

LI, Y.; GECEVICIUSA, M.; QIU, J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications, **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 2090-2136, 2016. DOI: [10.1039/C5CS00582E](https://doi.org/10.1039/C5CS00582E).

LI, Z., ZHANG, Y. Multicolor Core/Shell-Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles. **Adv. Mater.**, v. 20, p. 4765-4769, 2008. DOI: [10.1002/adma.200801056](https://doi.org/10.1002/adma.200801056).

LASTUSAARI, M., JUNGER, H., KOTLOV, A., LAAMANEN, T., RODRIGUES, L.C.V., BRITO, H.F., HÖLSA, J. Understanding Persistent Luminescence: Rare-

Earth- and Eu²⁺-doped Sr₂MgSi₂O₇. **Z. Naturforschung B**, v. 69, p. 171-182, 2014. DOI: [10.5560/znb.2014-3322](https://doi.org/10.5560/znb.2014-3322).

MACHADO, I. P. **Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas**. 2016.149 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

MALKAMÄKI, M., BOS, A.J.J., DORENBOS, P., LASTUSAARI, M. RODRIGUES, L.C.V., SWART, H.C., HÖLSA, J. Persistent luminescence excitation spectroscopy of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. **Physica B Condens. Matter**, v. 593, p. 411947, 2020. DOI: [10.1016/j.physb.2019.411947](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411947).

MATSUZAWA, T. AOKI, Y. TAKEUCHI, N., MURAYAMA, Y. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. 2670-2673, 1996. DOI: [10.1149/1.1837067](https://doi.org/10.1149/1.1837067).

MERÍZIO, L.G. **Design de materiais Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,TR³⁺ com luminescência persistente: efeitos da estrutura eletrônica e metodologia de síntese**. 2019.178 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

MONTEIRO, M. A. F., BRITO, H. F., FELINTO, M. C. F. C., BRITO, G. E. S., TEOTONIO, E. E. S., VICHI, F. M., STEFANI, R. Photoluminescence behavior of Eu³⁺ ion doped into γ- and α-alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Micropor Mesopor Mat**, v. 108, p. 237-246, 2008. DOI: [10.1016/j.micromeso.2007.03.045](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.045)

MISHRA, V., WARSHI, M.K., SATI, A., KUMAR, A., MISHRA, V., SAGDEO, A., KUMAR, R., SAGDEO, P.R. Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Mater Sci Semicond Process**, v. 86, p. 151-156, 2018. DOI: [10.1016/j.mssp.2018.06.025](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.025).

NAKAUCHI, D., OKADA, G., KOSHIMIZU, M., YANAGIDA, T. Evaluation of Ce:SrAl₂O₄ crystalline scintillators. **Nucl Instrum Meth B**, v. 377, p. 89-93, 2016. DOI: [10.1016/j.nimb.2016.04.017](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.04.017)

NETO, A.N.C., TEOTÔNIO, E.E.S., SÁ, G.F., BRITO, H.F., LEGENDZIEWICZ, J., CARLOS, L.D., FELINTO, M.C.F.C., GAWRYSZEWSKA, P., MOURA, R.T., LONGO, R.L., FAUSTINO, W.M., MALTA, O.L. Modeling intramolecular energy transfer in lanthanide chelates: A critical review and recent advances. In: BÜNZLI, J.-C., PECHARSKY, V. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 56**. Elsevier, 2019. ISBN: 978-0-444-64299-8.

PAGANINI, P.P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica**.

2012. 196 p. Tese (Doutorado em tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y., ***Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials***. Springer US, 2009. DOI: [10.1007/978-0-387-09579-0](https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0).

PETROVA-KOCH, V.; HEZEL, R.; GOETZBERGER, A. ***High-Efficient Low-Cost Photovoltaics***. Springer Nature Switzerland, 2020. DOI: [10.1007/978-3-030-22864-4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-22864-4).

QIAO, Y., LI, W., BOA, J., ZHENG, Y., FENG, L., MA, Y., YANG, K., BAI, H., YANG, Y. Controlled synthesis and luminescence properties of core-shell-shell structured SiO₂@AlPA-S-Si-Eu@SiO₂ and SiO₂@AlPA-S-Si-Eu-phen@SiO₂ nanocomposites. ***Sci. Rep.*** v. 10, p. 3522, 2020. DOI: [10.1038/s41598-020-60538-w](https://doi.org/10.1038/s41598-020-60538-w).

QIN, X.; LIU, X.; HUANG, W.; BETTINELLI, M.; LIU, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. ***Chem. Rev.***, v. 117, p. 4488–4527, 2017. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00691](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00691).

RÄSÄNEN, M., TAKALO, H., ROSENBERG, J., MÄKELÄ, J., HAAPAKKA, K., KANKARE, J. Study on photophysical properties of Eu(III) complexes with aromatic β -diketones—Role of charge transfer states in the energy migration. ***J. Lumin.*** v. 146, p. 211–217, 2014. DOI: [10.1016/j.jlumin.2013.09.076](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.076).

RASUL, G. M.; AZAD, A.K.; SHARMA, S.C. ***Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches***. Elsevier Inc., 2017. ISBN: 978-0-12-805423-9.

REISS, P., PROTIÈRE, M., LI, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. ***Small***, v. 5, p. 154–168, 2009. DOI: [10.1002/smll.200800841](https://doi.org/10.1002/smll.200800841).

RICHHARIYA, G.; KUMAR, A.; TEKASAKUL, P.; GUPTA, B. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. ***Renew. Sustain. Energy Rev.*** v. 69, p. 705–718, 2017. DOI: [10.1016/j.rser.2016.11.198](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198).

ROGELJ, J., D. SHINDELL, K. JIANG, S. FIFITA, P. FORSTER, V. GINZBURG, C. HANDA, H. KHESHGI, S. KOBAYASHI, E. KRIEGLER, L. MUNDACA, R. SÉFÉRIAN, AND M.V. VILARIÑO. Mitigation Pathways Compatible with 1.5°C in the Context of Sustainable Development *In*: MASSON-DELMOTTE, V., P. ZHAI, H.-O. PÖRTNER, D. ROBERTS, J. SKEA, P.R. SHUKLA, A. PIRANI, W. MOUFOUMA-OKIA, C. PÉAN, R. PIDCOCK, S. CONNORS, J.B.R. MATTHEWS, Y. CHEN, X. ZHOU, M.I. GOMIS, E. LONNOY, T. MAYCOCK, M. TIGNOR, AND T. WATERFIELD. ***Global Warming of 1.5°C: An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global***

greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. In: Press, p. 93-174, 2018. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/chapter-2/>. Acesso em 04 out. 2020.

ROJAS-HERNANDEZ, R.E., RODRIGUEZ, M.A., FERNANDEZ, J.F. Role of the oxidizing agent to complete the synthesis of strontium aluminate based phosphors by the combustion method. **RSC Adv.**, v. 5, p. 3104-3112, 2015. DOI: [10.1039/C4RA10460A](https://doi.org/10.1039/C4RA10460A).

ROJAS-HERNANDEZ, R.E., RUBIO-MARCOS, F., SERRANO, A., DEL CAMPO, A., FERNANDEZ, F., Precise Tuning of the Nanostructured Surface leading to the Luminescence Enhancement in SrAl₂O₄ Based Core/Shell Structure. **Sci. Rep.**, v. 7, p. 462, 2017. DOI: [10.1038/s41598-017-00541-w](https://doi.org/10.1038/s41598-017-00541-w).

SÁ FERREIRA, R.A., NOBRE, S.S., GRANADEIRO, C.M., NOGUEIRA, H.I.S., CARLOS, L.D., MALTA, O.L. A theoretical interpretation of the abnormal ⁵D₀→⁷F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate. **J. Lumin.**, v. 121, p. 561-567, 2006. DOI: [10.1016/j.jlumin.2005.12.044](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044)

SALVADOR, F.F.S. **Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para aplicações biológicas.** 2019. 191 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

SAMSON, J. A., EDERER, D. L., **Vacuum Ultraviolet Spectroscopy.** Academic Press, 2000. ISBN: 9780080543482.

SASTRI, V.R., PERUMAREDDI, J.R., RAO, V.R., RAYUDU, G.V.S., BÜNZLI, J.-C. **Modern aspects of rare earths and their complexes.** Amsterdam, Elsevier, 2003. ISBN: 9780080536682.

SCIMECA, M., BISCHETTI, S., LAMSIRA, H.K., BONFIGLIO, R., BONANNO, E. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. **Eur. J. Histochem.**, v. 62, p. 89-98, 2018. DOI: [10.4081/ejh.2018.2841](https://doi.org/10.4081/ejh.2018.2841).

SINGH, S. K., Red and near infrared persistent luminescence nano-probes for bioimaging and targeting applications. **RSC Adv.**, v. 4, p. 58674-58698, 2014. DOI: [10.1039/C4RA08847F](https://doi.org/10.1039/C4RA08847F).

SMART, L.E., MOORE, E.A. **Solid State Chemistry: An Introduction.** 3 ed. Taylor & Francis, 2005. ISBN: 0203496353

SMET, P.F., EECKHOUT, K.V., DE CLERCQ, O.Q., POELMAN, D. Persistent Phosphors. In: BÜNZLI, J.-C., PECHARSKY, V.K. **Handbook on the Physics**

and Chemistry of Rare Earths Volume 48. Elsevier B.V., 2015. ISBN: 9780444634849.

SMET, P.F., POELMAN, D., HEHLEN, M.P. Focus issue introduction: persistent phosphors. **Opt. Mater. Express**, v. 2, p. 452-454, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1364/OME.2.000452>.

STEFFEN, W.; LEINFELDER, R.; ZALASIEWICZ, J.; WATERS, C.N.; WILLIAMS, M.; SUMMERHAYES, C.; BARNOSKY, A.D.; CEARRETA, A.; CRUTZEN, P.; EDGEWORTH, M.; ELLIS, E.C.; FAIRCHILD, I.J.; GALUSZKA, A.; GRINEVALD, J. HAYWOOD, A.; DO SUL, I.J.; JEANDEL, C.; MCNEILL, J.R.; ODADA, E.; ORESKES, N.; REVKIN, A.; RICHTER, D.B.; SYVITSKI, J.; VIDAS, D.; WAGREICH, M.; WING, S.L.; WOLFE, A.P.; SCHELLNHUBER, H.J. Stratigraphic and Earth System approaches to defining the Anthropocene. **Earth's Future**, v. 4(8), p. 324-345, 2016. DOI: [10.1002/2016EF000379](https://doi.org/10.1002/2016EF000379).

SUTA, M., WICKLEDER, C. Synthesis, spectroscopic properties and applications of divalent lanthanides apart from Eu²⁺. **J. Lumin.**, v. 210, p. 210-238, 2019. DOI: [10.1016/j.jlumin.2019.02.031](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.031).

TASUMI, M.; **Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods.** John Wiley & Sons, 2014. ISBN: 978-1-118-70354-0.

TEOTÔNIO, E.E.S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas.** 2004. 221 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>> Acesso em: 04 out 2020.

TEOTÔNIO, E.E.S., FETT, G.M., BRITO, H.F., FAUSTINO, W.M., DE SÁ, G.F., FELINTO, M.C.F.C., SANTOS, R.H.A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **J. Lumin.**, v. 128, p. 190-198, 2008. DOI: [10.1016/j.jlumin.2007.07.005](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.07.005).

THOMPSON, J.; **Infrared Spectroscopy.** Pan Stanford, 2018. ISBN: 978-9814774789.

VEGARD, L. Die **Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.** **Z. Phys**, v. 5, p.17-26, 1921. DOI: [10.1007/BF01349680](https://doi.org/10.1007/BF01349680).

VITOLA, V., MILLERS, D., BITE, I., SMITS, K., SUPSTAKA, A. Recent progress in understanding the persistent luminescence in SrAl₂O₄:Eu,Dy. **Mater. Sci. Technol.**, v. 35, p. 1661-1677, 2019. DOI: [10.1080/02670836.2019.1649802](https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1649802).

VIEZBICKE, B.D., PATEL, S., DAVIS, B.E., BIRNIE, D.P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi B*, v. 252, p. 1700-1710, 2015. DOI: [10.1002/pssb.201552007](https://doi.org/10.1002/pssb.201552007).

WALSH, B.M. Judd-Ofelt theory: principles and practices. In: DI BARTOLO, B., FORTE, O. *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Springer, Dordrecht, 2006. DOI: [10.1007/1-4020-4789-4_21](https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21).

WANG, F., DENG, R., WANG, J., WANG, Q., HAN, Y., ZHU, H., CHEN, X., LIU, X. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat. Mater.*, v. 10, p. 968-972, 2011. DOI: [10.1038/nmat3149](https://doi.org/10.1038/nmat3149).

WATERS, C.; ZALASIEWICZ, J.; SUMMERHAYES, C.; BARNOSKY, A.D.; POIRIER, C.; GAŁUSZKA, A.; CEARRETA, A.; EDGEWORTH, M.; ELLIS, E.C.; ELLIS, M.; JEANDEL, C.; LEINFELDER, R.; MCNEILL, J.R.; RICHTER, D.B.; STEFFEN, W.; SYVITSKI, J.; VIDAS, D.; WAGREICH, M.; WILLIAMS, M.; ZHISHENG, A.; GRINEVALD, J.; ODADA, E.; ORESKES, N.; WOLFE, A.P. The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*, v. 351(6269) p. aad2622-1-10, 2016. DOI: [10.1126/science.aad2622](https://doi.org/10.1126/science.aad2622).

WENHAM, S.R.; GREEN, M.A.; WATT, M.E.; CORKISH, R.; SPROUL, A. *Applied Photovoltaics*. Earthscan, Taylor & Francis Group, 2012. ISBN: 978-1-84971-142-5

XU, F., ZHAO, Y., HU, M., ZHANG, P., KONG, N., LIU, R., LIU, C., CHOI, S.K. Lanthanide-doped core-shell nanoparticles as a multimodality platform for imaging and photodynamic therapy. *Chem. Commun.*, v. 54, p. 9525-9528, 2018. DOI: [10.1039/C8CC05057K](https://doi.org/10.1039/C8CC05057K).

YEN, Y.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H. *Phosphor Handbook*. 2 ed. CRC Press, 2006.

YU, L., LI, G., LIU, Y., JIANG, F., HONG, M. Lanthanide-Doped KGd₂F₇ Nanocrystals: Controlled Synthesis, Optical Properties, and Spectroscopic Identification of the Optimum Core/Shell Architecture for Highly Enhanced Upconverting Luminescence. *Cryst. Growth Des.*, v. 19, p. 2340-2349, 2019. DOI: [10.1021/acs.cgd.9b00040](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00040).

ZHU, Y. CHEN, F. Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase. *Chem. Rev.*, v. 12, p. 6462-6555, 2014. DOI: [10.1021/cr400366s](https://doi.org/10.1021/cr400366s).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.