



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Partículas micro e submicrométricas luminescentes de alumina dopadas com íons cromo: síntese por pirólise de aerossol, estudo estrutural e espectroscópico para aplicação em fotônica**

Euzane Gomes da Rocha

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO/SP

2021



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Euzane Gomes da Rocha

**Partículas micro e submicrométricas luminescentes de alumina dopadas com íons cromo: síntese por pirólise de aerossol, estudo estrutural e espectroscópico para aplicação em fotônica**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: **Química**

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

RIBEIRÃO PRETO/SP

2021

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

## FICHA CATALOGRÁFICA

Euzane, Gomes da Rocha

Partículas micro e submicrométricas luminescentes de alumina dopadas com íons cromo: síntese por pirólise de aerossol, estudo estrutural e espectroscópico para aplicação em fotônica. Ribeirão Preto, 2021.

148 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Caiut, José Maurício Almeida.

1. Partículas de rubi. 2. Luminescência. 3. Laser randômico. 4. Termometria.

Da Rocha, E. G. **Partículas micro e submicrométricas luminescentes de alumina dopadas com íons cromo: síntese por pirólise de aerossol, estudo estrutural e espectroscópico para aplicação em fotônica.** 2021. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química). Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

Aprovado em: Ribeirão Preto, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2021.

**Banca Examinadora**

Prof (a). Dr. (a). \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof (a). Dr. (a). \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof (a). Dr. (a). \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. **José Maurício Almeida Caiut (orientador)** Instituição: **FFCLRP-USP**

Julgamento: \_\_\_\_\_ Assinatura: \_\_\_\_\_

## **Dedicatória**

*Aos meus pais, Elzino e Elizabete, com amor,  
admiração e gratidão pela compreensão,  
carinho e apoio ao longo do período de  
elaboração deste trabalho sempre valorizando  
o conhecimento e a educação.*

## Epígrafe

*“A persistência é o caminho do êxito”.*

*Charles Chaplin.*

## Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma colaboraram e participaram deste trabalho tornando possível a realização deste projeto e, em especial:

Aos meus pais, Elizabete e Elzino, que nunca mediram esforços para me auxiliar e me apoiar em toda minha jornada dando todo subsídio necessário como o amor, carinho, apoio e incentivos. Aos meus irmãos Edilaine, Elisangela e Eduardo pela parceira e amizade sincera. Agradeço também a todos familiares e amigos que sempre me acompanharam, me apoiaram e vibraram comigo em toda minha jornada, em especial minha prima Josi e tia Anita.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut, pelas orientações, correções e apoio nesta minha jornada acadêmica que, desde a Iniciação Científica, vem contribuindo para minha formação profissional. Agradeço também pela paciência, por sempre acreditar e me motivar, em momentos que eu já nem acreditava mais. Meu enorme respeito e admiração.

A todos amigos e egressos do grupo NanoLum, os “nanolumers”: Roberta, Eloisa, Douglas, Francisco, Luan, Caroline, Larissa, Fernando, João Marcos, Larissa (Tica), Letícia, Izabela, Pedro, Renata, Ana Cecília e Ana Beatriz, pessoas estas, importantes na construção do grupo e que algum momento tive o prazer de compartilhar experiências, conhecimento e boas amizades.

Aos meus amigos de graduação Lúdia, Vania, Ana, Sâmya, Cassia, Mariana, Gabriela, Ricardo, Bruno e Jonas pela amizade, companheirismo e inúmeros momentos de distração e conhecimento compartilhado.

As minhas amigas de apartamento Priscila e Bruna e ao Willer, por ser apoio, companhia ouvido, ombro e se tornarem pessoas tão queridas fazendo imensa diferença nos meus dias durante este processo.

A minha *teacher* Cintya carinhosamente chamada de “Mafalda” por mediar o ensino-aprendizado e contribuir significativamente em minha vida acadêmica.

Aos membros da banca do Exame de Qualificação, Prof<sup>ª</sup> Dra. Rogéria Gonçalvez e Prof. Dr. Sidney, que se leram, avaliaram os resultados parciais deste trabalho e fizeram suas importantes contribuições.

Aos laboratórios parceiros MaterLumen, Laboratório de Materiais Fotônicos, Laboratório de Vidros Especiais – LaViE, Grupo de Física de Materiais – GFM, LabFon, UFAL – Campus Arapiraca e ao Grupo INCT de fotônica e INFO disponibilizando equipamentos em diferentes técnicas analíticas e suporte necessário para a realização das mesmas. Em especial ao Prof. Dr. Anderson Stevens Leonidas Gomes, Prof. Dr. André de Lima Moura e Dr. Manoel

Leonardo da Silva Neto pelas medidas e suporte em emissão laser randômico e ao Prof. Dr. Paulo César de Sousa Filho, Milena Lima Brito e Prof. Dr. Lauro Maia pelas medidas de termometria.

Bratac – Fiação de Seda do Brasil pela doação de casulos do bicho-da-seda, sendo suporte nas pesquisas com fibroína realizadas em nosso laboratório.

A todos os professores que desde a educação infantil contribuíram no processo ensino-aprendizagem.

A todos os funcionários e técnicos do Departamento de Química, em especial à Ivana, Lourivaldo, Cláudio, Rodrigo pelo suporte e colaborações durante este trabalho.

Ao Departamento de Química, ao Programa de Pós-Graduação da FFCLRP e a Universidade de São Paulo pela infraestrutura.

As agências de fomento que continuam lutando para financiar as pesquisas de qualidade no Brasil, em especial a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), Código de Financiamento 001, e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), número do processo: 2019/07175-7, as quais custearam diretamente meu projeto de pesquisa.

E por último agradeço à Deus, o mais importante, e que na minha concepção, é o responsável pelo dom da vida e fortaleza. Ele que, por meio de pessoas incríveis que me auxiliaram nesta trajetória, me deu forças e me fez seguir adiante nas inúmeras vezes que houve o pensamento de desistir perante ao cenário catastrófico vivenciado em parte da realização deste projeto, a pandemia da Covid-19. Me sinto muito grata a todos que passaram em minha vida e aos momentos vividos, pois todos eles se tornaram uma nova oportunidade de crescimento e aprendizado.

## Resumo

Da Rocha, Euzane Gomes. **Partículas micro e submicrométricas luminescentes de alumina dopadas com íons cromo: síntese por pirólise de aerossol, estudo estrutural e espectroscópico para aplicação em fotônica.** 2021. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

O desenvolvimento da Fotônica, área da ciência dedicada a estudar fenômenos ópticos, como geração, manipulação, transporte e detecção da luz, e que possui o fóton como unidade básica, depende do preparo de novos materiais e compreensão da interação luz matéria. O marco inicial deu-se pela construção do primeiro laser de rubi em 1969 por Theodore Maiman e a partir de então, o rápido desenvolvimento permitiu a produção de *displays*, leitores, processadores de dados, terapias médicas, entre tantos outros dispositivos; no entanto, muito ainda pode-se avançar. Este trabalho tem seus objetivos diretamente inseridos no campo da Fotônica e visa a síntese, caracterização morfológica, estrutural e espectroscópica de partículas esféricas de rubi a partir da pirólise de aerossol, uma metodologia facilmente escalonável do laboratório à indústria; além da produção de filmes compósitos a partir das partículas e fibroína de seda. Os resultados obtidos foram avaliados em função da concentração de íons dopantes e da temperatura de tratamento térmico e estudou-se as propriedades espectroscópicas dos materiais visando a aplicação em laser randômico e termometria. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas, e confirmaram a formação de partículas esféricas de alumina policristalinas dopadas com íons  $\text{Cr}^{3+}$ , seja nas fases  $\gamma$  ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A caracterização espectroscópica destacou a influência do campo cristalino sobre o íon cromo, confirmando mudanças no ambiente de coordenação do íon a partir das cores distintas para as diferentes fases da alumina. Na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a intensa emissão no vermelho, resultado da transição  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  na região de 693 nm, com os desdobramentos referentes às linhas-R do rubi, foi caracterizada, e esta emissão foi foco de estudo para o desenvolvimento de materiais fotônicos. O estudo teórico da emissão laser em ambiente randômico determinou a energia de limiar laser em  $5,9 \text{ J/cm}^2$ . Estudos espectroscópicos de fotoluminescência em função da temperatura confirmaram que apesar da pequena diferença energética de  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  entre os subníveis, as partículas de rubi possuem sensibilidade térmica relativa comparável a outros materiais descritos na literatura, habilitando-as a serem utilizadas como termômetros luminescentes em temperatura criogênica, ou mesmo, em temperatura próximo à ambiente.

## Abstract

Da Rocha, Euzane Gomes. **Micro and submicrometric particles of luminescent alumina doped with chromium ions: synthesis by spray pyrolysis, structural and spectroscopic study for photonic applications.** 2021. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

The development of Photonics, an area of science dedicated to studying optical phenomena, such as generation, manipulation, transport, and detection of light, and which has the photon as its basic unit, depends on the preparation of new materials and the understanding of the light-matter interaction. The initial milestone was given by the construction of the first ruby laser in 1969 by Theodore Maiman and from then on, the rapid development allowed the production of displays, scanners, data processors, medical therapies, among many other devices; however, there is still a lot to go forward. This work has its objectives directly inserted in the field of Photonics and aims at the synthesis, morphological, structural, and spectroscopic characterization of spherical ruby particles from aerosol pyrolysis, an easily scalable methodology from laboratory to industry; in addition to the production of composite films from particles and silk fibroin. Different characterization techniques were used and confirmed the formation of spherical particles of polycrystalline alumina doped with  $\text{Cr}^{3+}$  ions, either in the  $\gamma$  or  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases. The spectroscopic characterization evidenced the influence of the crystalline field on the chromium ion, confirming changes in the ion coordination environment from the distinct colors for the different phases of the alumina. At the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , the intense red emission resulting from the  ${}^2\text{E}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  transition in the region of 693 nm, with the splitting referring to the R-lines of ruby, was characterized, and this emission was the focus of study for the development of photonic materials. The theoretical study of laser emission in a random environment determined the laser threshold energy at  $5.9 \text{ J/cm}^2$ . Spectroscopic studies of photoluminescence as a function of temperature confirmed that despite the small energy difference of  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  between sublevels, ruby particles have a relative thermal sensitivity comparable to other materials described in the literature, enabling them to be used as luminescent thermometers at cryogenic temperature, or even close to room temperature.

## Lista de figuras

- Figura 1.** Ilustração da estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. Na ilustração à esquerda os átomos de alumínio se localizam no centro dos octaedros. .... 22
- Figura 2.** Transformações de fases cristalinas de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio em função da temperatura. .... 22
- Figura 3.** Ilustração da estrutura cristalina da boehmita, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio, as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio e as esferas brancas os átomos de hidrogênio. .... 23
- Figura 4.** Ilustração da estrutura cristalina das aluminas de transição. Em I.  $\gamma$ -alumina, em II.  $\delta$ -alumina e III.  $\theta$ -alumina. Esferas cinzas representam os átomos de alumínio, as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio e os pontos pretos representam as vacâncias. .... 24
- Figura 5.** Diagrama de níveis de energia para átomos livres. .... 26
- Figura 6.** Função de densidade de probabilidade radial (RDF, do inglês radial distribution functions) para o íon  $\text{Fe}^{2+}$ . .... 27
- Figura 7.** Representação dos orbitais d degenerados, cujos lóbulos vermelhos e azuis representam diferentes amplitudes da função de onda ilustrada. .... 27
- Figura 8.** Diagrama de níveis de energia evidenciando a quebra de degenerescência provocada pelos ligantes, considerando o campo octaédrico. .... 29
- Figura 9.** Relação entre as cores e bandas de absorção das transições d-d de alguns complexos metálicos. .... 30
- Figura 10.** Estrutura local da alumina ( $\text{C}_3$ ) e do berílio ( $\text{D}_3$ ), onde as esferas azuis representam os átomos de oxigênio, as vermelhas, o alumínio; as verdes, o berílio e as lilás o silício. .... 32
- Figura 11.** Ilustração esquemática de laser de rubi convencional (esquerda) e diagrama genérico de níveis de energia envolvidos no processo de emissão estimulada (direita). .... 34
- Figura 12.** Ilustração esquemática de uma célula de bigorna de diamante. .... 35

<b>Figura 13.</b> Ilustração de diferentes meios de analisar a variação de temperatura a partir da emissão em materiais luminescentes. Em <b>I.</b> deslocamento espectral, <b>II.</b> variação de intensidade de uma mesma transição, <b>III.</b> Variação de intensidade entre transições e <b>IV.</b> variação do tempo de vida de estados excitados.....	36
<b>Figura 14.</b> Ilustração do diagrama de níveis de energia. Em <b>I.</b> para um modelo genérico de três níveis, e <b>II.</b> para as linhas R <sub>1</sub> e R <sub>2</sub> , do íon Cr <sup>3+</sup> na estrutura do rubi. ....	37
<b>Figura 15.</b> Ilustração esquemática do método de Verneuil também conhecido como fusão de chama.....	41
<b>Figura 16.</b> Ilustração esquemática do método de Czochralski também conhecido como o método de puxar. ....	42
<b>Figura 17.</b> Ilustração esquemática da autoclave utilizada no método hidrotermal para cristais com alta temperatura de fusão. ....	43
<b>Figura 18.</b> Micrografias de diferentes partículas obtidas por pirólise de aerossol ( <b>a</b> ) LaPO <sub>4</sub> :Pr, ( <b>b</b> ) sílica mesoporosa, ( <b>c</b> ) Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Pr,Na, ( <b>d</b> ) boehmita, ( <b>e</b> ) YAG e ( <b>f</b> ) SiO <sub>2</sub> (a partir de sílica coloidal). ....	45
<b>Figura 19.</b> Imagens ilustrando as etapas de síntese do sol de boehmita dopado com 1,0% de íons Cr <sup>3+</sup> ; <b>I.</b> Solução de Cr <sup>3+</sup> ; <b>II.</b> Após adição do tri-sec-butóxido de alumínio e reações de hidrólise; <b>III.</b> Após adição do agente peptizante e evaporação do butanol.....	47
<b>Figura 20.</b> Rota sintética de partículas via pirólise de aerossol.....	48
<b>Figura 21.</b> Imagem das amostras de alumina dopadas com íons Cr <sup>3+</sup> . A esquerda (sólidos amarelo-esverdeados) e a direita (sólidos rosados) partículas submetidas ao tratamento térmico de 700 e 1300 °C/3h, respectivamente. ....	49
<b>Figura 22.</b> Ilustração das características da fibroína de seda no seu processo de extração e etapa de remoção da sericina, onde <b>I.</b> Casulos do bicho-da-seda; <b>II.</b> Casulos cortados finamente; <b>III.</b> Casulos em banho fervente de solução de carbonato; <b>IV.</b> SF seca. ....	50
<b>Figura 23.</b> Característica da SF dissolvida com LiBr 9,3 mol L <sup>-1</sup> ao final do período de 4 horas. ....	51

<b>Figura 24.</b> Ilustração das características do sistema. Em <b>I.</b> Na etapa de diálise e em <b>II.</b> Solução de SF final.....	52
<b>Figura 25.</b> Materiais luminescentes à base de fibroína, FO_SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> . Sequência utilizando as amostras TT1300°C/3h_0,2%Cr <sup>3+</sup> variando a quantidade em massa de partículas. ....	53
<b>Figura 26.</b> Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína, amostras FT_SF+1,5mgX%Cr <sup>3+</sup> . Sequência utilizando as partículas TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> , com as respectivas dopagens 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 e 5,0%.....	54
<b>Figura 27.</b> Distribuição de população. Em <b>I.</b> amostras SP_X%Cr <sup>3+</sup> ; <b>II.</b> TT700°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> e <b>III.</b> TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> .....	58
<b>Figura 28.</b> Micrografias MET. Em <b>I.</b> amostras SP_X%Cr <sup>3+</sup> ; <b>II.</b> TT700°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> e <b>III.</b> TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>A</b> ilustra a distribuição de tamanho das partículas produzidas com ampliação de 10 mil vezes (escala de 1µm) e em <b>B</b> , a morfologia das partículas produzidas com ampliação a 100 mil vezes (escala de 300 nm). ....	59
<b>Figura 29.</b> Difratoformas de raios X de pó para as amostras dopadas com 0,2% Cr <sup>3+</sup> em diferentes condições de tratamento térmico. ....	60
<b>Figura 30.</b> Difratoformas de raios X de pó para as amostras: em <b>I.</b> SP_X%Cr <sup>3+</sup> e em <b>II.</b> TT700°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> .....	62
<b>Figura 31.</b> Difratoformas de raios X de pós para as amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> comparadas à um padrão obtido na literatura, ICSD CODE #30024, referência [98]. ....	63
<b>Figura 32.</b> Termogramas obtidos da análise térmica sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em <b>I.</b> amostras SP e em <b>II.</b> TT700°C/3h. TGA, curva em vermelho (— e ----) e DSC, em azul (— e ----). Linha contínua (—) refere-se à matriz pura e a pontilhada (----) à amostra dopada com 0,2% de Cr <sup>3+</sup> . ....	66
<b>Figura 33.</b> Espectros de FTIR para as amostras dopadas com 0,2% de íons Cr <sup>3+</sup> em diferentes condições de tratamento térmico. ....	67

- Figura 34.** Espectros de FTIR para todas as amostras. Em **I.** amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>, em **II.** TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **III.** TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **A.** refere-se à ampliação na região onde observou-se mudança no perfil espectral das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>..... 70
- Figura 35.** Espectros de reflectância difusa mostrando a evolução da amostra dopada com 0,2% de íons Cr<sup>3+</sup> em diferentes condições de tratamento térmico. Linha pontilhada (····) refere-se a amostra SP; a tracejada (---) amostra TT700°C/3h e a contínua (—) amostra TT1300°C/3h. 71
- Figura 36.** Espectro de reflectância difusa. Em **I.** amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** amostras TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0)..... 73
- Figura 37.** Espectro de reflectância difusa. Em **I.** amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** zoom ilustrando as transições vibrônicas. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: preta (— matriz); roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0). ..... 73
- Figura 38.** Espectros de fotoluminescência mostrando a evolução das amostras de diferentes dopagens. Em **I.** refere-se às amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** às amostras TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **A.** são os espectros de excitação, ambos monitorando  $\lambda_{em} = 693$  nm. Em **B.** espectros de emissão, ambos monitorando  $\lambda_{exc} = 425$  nm. Em **C.** espectros de emissão, ambos com  $\lambda_{exc} = 550$  nm. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0). ..... 76
- Figura 39.** Diagrama de níveis de energia do íon Cr<sup>3+</sup> ..... 78
- Figura 40.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 693$  nm) das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0). Em **I.** intensidade real e em **II.** intensidade normalizada. .... 79
- Figura 41.** Espectros de emissão das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.**  $\lambda_{exc} = 375$  nm; em **II.**  $\lambda_{exc} = 402$  nm e em **III.**  $\lambda_{exc} = 560$  nm. Em **A.** refere-se aos espectros adquiridos, **B.** ampliação da região selecionada e **C.** espectro normalizado. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0)..... 81

<b>Figura 42.</b> Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ .....	82
<b>Figura 43.</b> Curva de decaimento de fotoluminescência, tempo de vida médio observável ( $\tau_0$ ), do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ em função da concentração de íons $Cr^{3+}$ na matriz $\alpha-Al_2O_3$ com $\lambda_{exc} = 402$ nm e $\lambda_{em} = 693$ nm.....	85
<b>Figura 44.</b> Micrografias MEV do filme FO_SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> Corte transversal do filme evidenciando as duas camadas LP e LSF. <b>II.</b> Somente LP e <b>III.</b> Somente LSF.....	87
<b>Figura 45.</b> Espectros de excitação dos materiais luminescentes à base de fibroína, FO_SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> .....	89
<b>Figura 46.</b> Espectros de emissão das amostras FO_SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> em ambas as superfícies LP e LSF, com $\lambda_{ex} = 402$ e $560$ nm.....	91
<b>Figura 47.</b> Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , dos materiais SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> .....	96
<b>Figura 48.</b> Espectros de transmitância na região do UV-Vis das amostras FT_SF+1,5mgX%Cr <sup>3+</sup> . Linhas coloridas referem-se à matriz, SF pura (— preta) e aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).....	100
<b>Figura 49.</b> Espectros de excitação e emissão das amostras FT_SF_X%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> refere-se aos espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 693$ nm) e em <b>II.</b> e <b>III.</b> aos espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 402$ nm e $\lambda_{exc} = 560$ nm, respectivamente).....	101
<b>Figura 50.</b> Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , dos materiais luminescentes, transparentes, flexíveis e autossuportados FT_SF+1,5mgX%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> $\lambda_{exc} = 402$ nm e em <b>II.</b> $\lambda_{exc} = 560$ nm.....	102
<b>Figura 51.</b> Perfil temporal do laser de excitação.....	104
<b>Figura 52.</b> Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de $2$ J/cm <sup>2</sup> . Em <b>I.</b> refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos $ 1\rangle$ , $ 2\rangle$ e $ 3\rangle$ . <b>II.</b> Perfil temporal da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , caracterizando um processo e emissão espontânea. Em <b>A</b> refere-se a escala da ordem de milissegundos e <b>B</b> na ordem de nanosegundos.....	105

<b>Figura 53.</b> Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de $6,3 \text{ J/cm}^2$ . Em <b>I.</b> refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos $ 1\rangle$ , $ 2\rangle$ e $ 3\rangle$ . <b>II.</b> Perfil temporal da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , caracterizando um processo de emissão estimulada. ....	106
<b>Figura 54.</b> Em <b>I.</b> Perfil temporal do decaimento da emissão do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , onde as linhas referem-se a densidade de energia de excitação em $\text{J/cm}^2$ : azul (— 2,0) e laranja (— 4,0) antes do limiar laser; verde (— 6,0) próximo ao limiar laser e vermelha (— 8,0) e roxo (— 10,0) acima do limiar laser. Em <b>II.</b> Curva apresentando o limiar laser em aproximadamente $5,9 \text{ J/cm}^2$ . ....	107
<b>Figura 55.</b> Variação da densidade de íons $\text{Cr}^{3+}$ ( $N_0$ ) no sistema. ....	108
<b>Figura 56.</b> Variação da seção de choque ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) considerando a densidade de energia de excitação de $2 \text{ J/cm}^2$ . Em <b>I.</b> $\sigma_{\text{abs}} = 10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; <b>II.</b> $\sigma_{\text{abs}} = 30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; <b>III.</b> $\sigma_{\text{abs}} = 32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e <b>IV.</b> $\sigma_{\text{abs}} = 40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Em <b>(A)</b> refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos $ 1\rangle$ , $ 2\rangle$ e $ 3\rangle$ e em <b>(B)</b> Perfil temporal da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . ....	109
<b>Figura 57.</b> Evolução espectroscópica em função da temperatura das partículas de rubi, amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> , em <b>I.</b> dopadas com 0,1%; <b>II.</b> 0,2%; <b>III.</b> 0,5%; <b>IV.</b> 1,0% e <b>V.</b> 2,0%. Em <b>A.</b> espectros de emissão das linhas-R coletados em diferentes temperaturas utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 402 \text{ nm}$ e em <b>B.</b> deslocamento espectral das linhas-R. ....	111
<b>Figura 58.</b> Espectro de emissão das linhas-R do rubi em diferentes temperaturas. Em <b>I.</b> 77 K, <b>II.</b> 286 K e <b>III.</b> 497 K. Os espectros foram ajustados com funções lorentzianas, onde a linha (—) preta representa o espectro obtido em cada uma das temperaturas, (—) vermelha ajuste referente linha R <sub>1</sub> , (—) verde ajuste referente linha R <sub>2</sub> e (—) azul o ajuste cumulativo das funções apresentando um $r^2$ de 0,983; 0,996 e 0,997, respectivamente. ....	113
<b>Figura 59.</b> Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função da temperatura para as amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> . ....	114
<b>Figura 60.</b> Razão da intensidade integrada (esquerda) e razão da intensidade pontual das linhas-R (direita) em função do tempo das amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> . ....	117
<b>Figura 61.</b> Sensibilidade relativas das amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> . Esferas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: em roxa (● 0,1); azul (● 0,2), ciano (● 0,5); verde (● 1,0) e ocre (● 2,0). ....	119

<b>Figura 62.</b> Intervalos de análise multiparamétrica para amostra TT1300°C/3h_0,1%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> razão de intensidade integrada, <b>II.</b> razão da intensidade pontual e <b>III.</b> Deslocamento das linhas-R em função da temperatura. ....	121
<b>Figura 63.</b> Repetibilidade térmica da amostra TT1300°C/3h_0,1%Cr <sup>3+</sup> com seis ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C). ....	122
<b>Figura 64.</b> Em <b>I.</b> evolução espectroscópica em função da temperatura da amostra TT1300°C/3h_0,2%Cr <sup>3+</sup> e em <b>II.</b> ajuste linear representado pela distribuição de Boltzmann (Equação 6). ....	123
<b>Figura 65.</b> Reprodutibilidade da amostra TT1300°C/3h_0,2%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> razão de intensidade integrada, <b>II.</b> razão de intensidade pontual e <b>III.</b> deslocamento das linhas-R em função da temperatura. Os pontos em (●) vermelho refere-se aos dados coletados preliminarmente (UFG), enquanto que, os pontos em (●) azul refere-se aos dados coletados em uma faixa maior de temperatura (UNICAMP). ....	124
<b>Figura 66.</b> Evolução espectroscópica em função da temperatura dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr <sup>3+</sup> , em <b>I.</b> dopadas com 0,1%; <b>II.</b> 0,2%; <b>III.</b> 0,5%; <b>IV.</b> 1,0% e <b>V.</b> 2,0%. Em <b>A.</b> espectros de emissão das linhas-R coletados em diferentes temperaturas utilizando $\lambda_{exc} = 402$ nm e em <b>B.</b> deslocamento espectral das linhas-R. ....	125
<b>Figura 67.</b> Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função do tempo dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr <sup>3+</sup> .....	127
<b>Figura 68.</b> Razão da intensidade integrada (esquerda) e razão da intensidade pontual das linhas-R (direita) em função do tempo dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr <sup>3+</sup> . ....	129
<b>Figura 69.</b> Intervalos de análise multiparamétrica para o filme FO_SF+80mg_0,1%Cr <sup>3+</sup> . Em <b>I.</b> razão de intensidade integrada, <b>II.</b> razão da intensidade pontual e <b>III.</b> deslocamento das linhas-R em função da temperatura. ....	131
<b>Figura 70.</b> Sensibilidade relativas dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr <sup>3+</sup> . Esferas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: em roxa (● 0,1); azul (● 0,2), ciano (● 0,5); verde (● 1,0) e ocre (● 2,0). ....	132

**Figura 71.** Repetibilidade térmica do filme SO\_SF+80mg\_0,1%Cr<sup>3+</sup> com cinco ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C). ..... 133

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Diâmetro médio de cristalito ( $D_{hkl}$ ) calculados para a matriz e as amostras TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> e a média da estimativa do tamanho de cristalito.....	64
<b>Tabela 2.</b> Valores de absorções na região do infravermelho e suas respectivas atribuições com base na literatura.....	69
<b>Tabela 3.</b> Valores calculados para os parâmetros do campo cristalino em cm <sup>-1</sup> . .....	74
<b>Tabela 4.</b> Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ e excitando nas transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4T_2$ com $\lambda_{exc}$ , respectivamente, de 402 e 560 nm para as amostras SP_X%Cr <sup>3+</sup> , TT700°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> e TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup> .....	84
<b>Tabela 5.</b> Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ e excitando nas transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4T_2$ com $\lambda_{exc}$ , respectivamente, de 402 e 560 nm para os materiais à base de fibroína, SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> .....	98
<b>Tabela 6.</b> Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ e excitando nas transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^4T_2$ com $\lambda_{exc}$ , respectivamente, em 402 e 560 nm para os compósitos à base de fibroína, SF+YmgX%Cr <sup>3+</sup> . .....	103

## **Lista de abreviaturas, siglas e acrônimo**

FO – Filme Opaco

FT – Filme Transparente

*FWHM* – largura a meia altura (do inglês, *Full Width at Half Maximum*)

LASER – Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação (do inglês, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)

LP – Lado Partículas

LSF – Lado da Fibroína de Seda

RDF – Função de Distribuição Radial (do inglês, *Radial Distribution Functions*)

SF – Fibroína de Seda (do inglês, *Silk Fibroin*)

SP – Pirólise de aerossol (do inglês, *Spray Pirólise*)

TT – Tratamento Térmico

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. Óxido de alumínio, coríndon e aluminas de transição.....	20
1.2. Metais do bloco <i>d</i> .....	24
1.3. O cromo e suas propriedades espectroscópicas .....	31
1.4. Rubi e sua importância tecnológica .....	33
1.5. Síntese de cristais de rubi.....	39
1.5.1. Método de Verneuil, fusão de chama .....	40
1.5.2. Método de Czochralski, método de puxar .....	41
1.5.3. Método por hidrotermal.....	42
1.5.4. Método de Fluxo.....	43
1.5.5. Pirólise de aerossol .....	44
2. OBJETIVOS .....	46
3. METODOLOGIA.....	47
3.1. Síntese do óxido-hidróxido de alumínio (sol de boehmita) dopado com íons $\text{Cr}^{3+}$ .....	47
3.2. Partículas de alumina dopadas com íons $\text{Cr}^{3+}$ por pirólise de aerossol.....	48
3.3. Extração da fibroína dos casulos do bicho da seda <i>Bombyx mori</i> .....	49
3.3.1. Remoção da sericina e extração da fibroína .....	50
3.3.2. Dissolução da fibroína de seda em LiBr.....	51
3.3.3. Diálise e centrifugação .....	51
3.4. Materiais luminescentes à base de fibroína .....	52
3.5. Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína (autossuportados)	53
3.6. Estudo Teórico Emissão Laser Randômico .....	54
4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO .....	56

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
5.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	58
5.2.	Difratometria de Raios X.....	60
5.3.	Análise Termogravimétrica .....	64
5.4.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	67
5.5.	Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis .....	70
5.6.	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	75
5.7.	Materiais luminescentes à base de fibroína .....	86
5.8.	Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis a base de fibroína.....	99
5.9.	Estudos Emissão Laser Randômico das partículas de rubi.....	103
5.10.	Caracterização Espectroscópica em função da temperatura .....	110
6.	CONCLUSÃO.....	134
7.	REFERENCIAS .....	136

## **1. INTRODUÇÃO**

Desde os primórdios da humanidade a luz possui um papel muito importante para a humanidade. A luz pode ser descrita como uma onda eletromagnética abrangendo frequências da ordem de  $10^3$  a  $10^{12}$  Hz (ondas de rádio a raios gama, respectivamente) do espectro eletromagnético. Já na sociedade contemporânea e com o avanço da fotônica, a utilização da luz vai muito além da iluminação, e cada região do espectro eletromagnético pode ser explorada e utilizada em diferentes áreas como, comunicação, processamento de dados, medicina, catálise e indústria, por exemplo. A fotônica, por sua vez, é a área da ciência que tem como objetivo estudar processos de geração, emissão, amplificação e detecção de fótons. Seu marco inicial encontra-se na década de 1960 com a construção do primeiro laser de rubi [1], e desde então, muitos estudos vem sendo desenvolvidos em variados campos de atuação para diferentes aplicações como, leitores de CDs, DVDs e códigos de barras, termômetros [2,3], fibras ópticas, exames de imagens, processos cirúrgicos, desinfecção de superfícies e materiais [4], cortes e gravação a laser [5], etc. Neste contexto, pesquisas ainda são necessárias afim de otimizar os sistemas já existentes, além da constante busca por novas tecnologias de modo que, este trabalho insere-se no desenvolvimento de matrizes luminescentes para fotônica e tem como objetivo sintetizar partículas esféricas de rubi, a partir de uma metodologia facilmente escalonável do laboratório à indústria, caracterizar a estrutura da matriz e a espectroscopia dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  nas partículas, além de propor aplicações em fotônica.

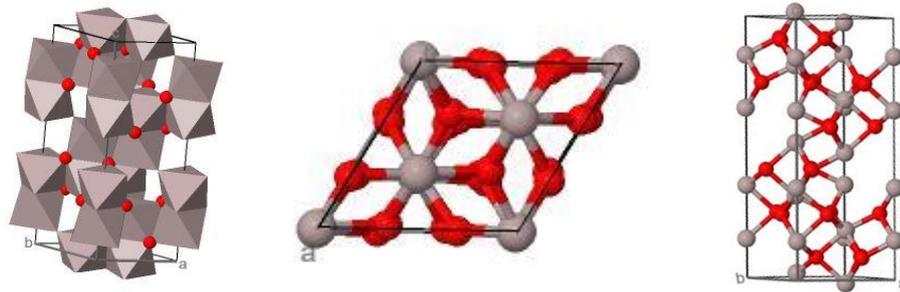
### **1.1. Óxido de alumínio, coríndon e aluminas de transição**

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em sua fase mais estável termodinamicamente ( $\alpha$ , alfa-alumina), também conhecido como coríndon, possui importantes propriedades físico-químicas como elevada dureza (apresentando um valor igual à 9 na escala Mohs, ficando abaixo apenas do diamante – com valor 10), alto ponto de fusão ( $2072\text{ }^\circ\text{C}$ ), resistência elétrica e elevada resistência química à ataques ácidos e básicos [6–8]. Devido às suas propriedades físico-químicas este material é amplamente utilizado como catalisador e/ou suporte de catalisadores [9], material refratário compondo revestimentos de fornos, reatores e incineradores [10], abrasivos [11] e isolante elétrico [12,13].

O óxido de alumínio ocorre em uma variedade de formações geológica, como em rochas magmáticas e metamórficas. Nas rochas magmáticas é comumente encontrado coríndon de cor azul claro, amarelo-esverdeado e tons amarronzados, resultado das menores concentrações de pares iônicos Cr/Ga e Ti/Fe, baixas concentrações de íons lantanídeos, além de estar em conjunto com outros minerais, como zircônia, espinélio de alumínio, óxidos de Fe-Ti. Enquanto que, em rochas metamórficas, normalmente encontram-se o coríndon de cor azul (safira) e vermelhas (rubí) com tons mais fortes devido a maior concentração Cr/Ga e Ti/Fe, altas concentrações de íons lantanídeos, além de estar em um ambiente geológico pobre em silício em um conjunto de minerais associados à safirina e rutilo, por exemplo [14,15]. O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é encontrado em pelo menos 20 tipos de rochas diferentes e em pelo menos 35 países [16] e pode ser obtido por diferentes rotas sintéticas, no entanto é comumente extraído da bauxita pelo processo Bayer. Atualmente, as reservas globais de bauxita totalizam cerca de 30 bilhões de toneladas, sendo a Guiné (1°), Austrália (2°), Vietnã (3°), Brasil (4°) e Jamaica (5°) os cinco maiores produtores de bauxita [17].

A  $\alpha$ -alumina se cristaliza em um arranjo hexagonal-romboédrico de grupo espacial  $R\bar{3}C$  ou  $D_{3d}^6$  [18–20]. Este arranjo é formado por camadas paralelas contendo seis átomos de oxigênio distribuídos hexagonalmente. Cada íon de alumínio é coordenado de forma octaédrica com os íons de oxigênio, de modo que apenas 2/3 das posições disponíveis para os átomos de alumínio/interstícios são ocupadas pelo mesmo, mantendo assim o balanço de cargas. Como apresentado na Figura 1, a rede cristalina consiste em camadas, aproximadamente, alternadas de alumínio (em cinza) e camadas de oxigênio (esferas vermelhas). Neste arranjo cristalino ocorre o compartilhamento de vértices, arestas e faces do grupo  $\text{AlO}_6$ , de modo que não é possível obter coordenação octaédrica e tetraédrica regulares para os átomos de Al e O, respectivamente. Assim, o ângulo da ligação O – Al – O na estrutura do coríndon varia em relação ao valor ideal observado no octaedro regular ( $90^\circ$ ) [18,21].

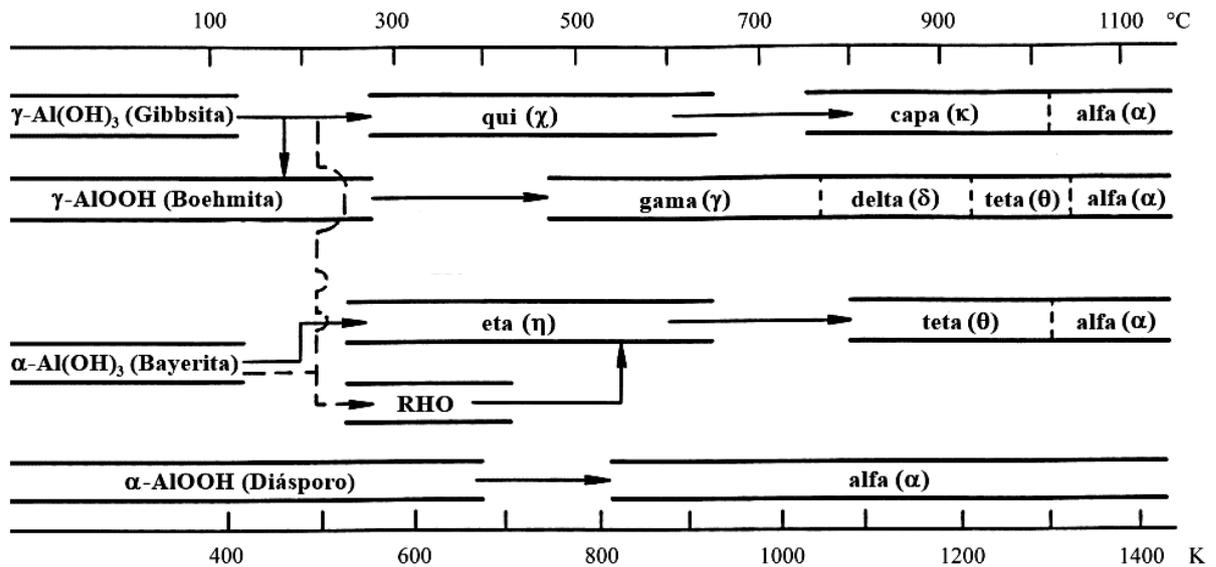
**Figura 1.** Ilustração da estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. Na ilustração à esquerda os átomos de alumínio se localizam no centro dos octaedros.



Fonte: Adaptado de ICSD [22].

A  $\alpha$ -alumina pode ser obtida a partir da calcinação de alguns hidróxidos ou oxi-hidróxidos como a gibbsita ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), boehmita ( $\gamma$ -AlOOH) e diásporo ( $\alpha$ -AlOOH). Estes minerais contêm hidroxilas no interior de sua estrutura e quando tratados termicamente e desidratados, se transformam em óxido de alumínio com diferentes fases polimórficas metaestáveis, que dependerá do precursor e da temperatura de calcinação, como ilustrado na Figura 2. Estes polimorfos incluem as fases  $\gamma$  (gama),  $\theta$  (teta),  $\eta$  (eta),  $\delta$  (delta),  $\chi$  (chi),  $\kappa$  (kappa) e  $\beta$  (beta) e são chamados de *alumina de transição* [18].

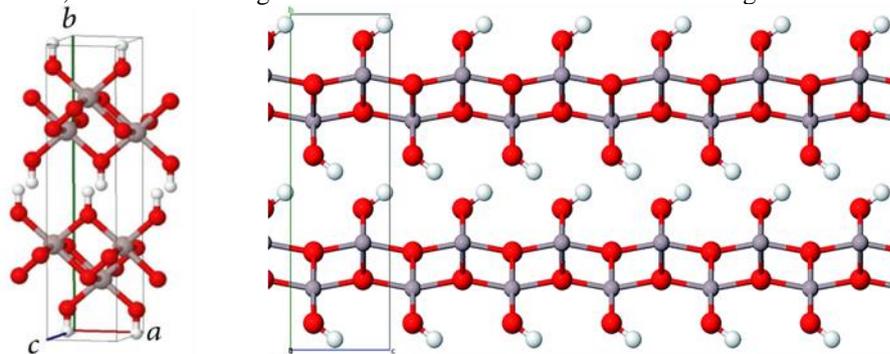
**Figura 2.** Transformações de fases cristalinas de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de WEFERS (1987) [18].

Neste trabalho a boehmita foi utilizada como precursor. Este mineral ocorre naturalmente na bauxita, mas também pode ser facilmente produzido pela metodologia sol-gel a partir de reações de hidrólise e condensação de sais ou alcóxidos de alumínio, obtendo suspensões coloidais estáveis e transparentes [23,24]. Com arranjo ortorrômbico e grupo espacial  $D_{2h}^{17}$ , os átomos de alumínio são circundados por átomos de oxigênio em sítios octaedros distorcidos apresentando uma estrutura lamelar unidas por grupos hidroxilas, como apresentado na Figura 3 [25].

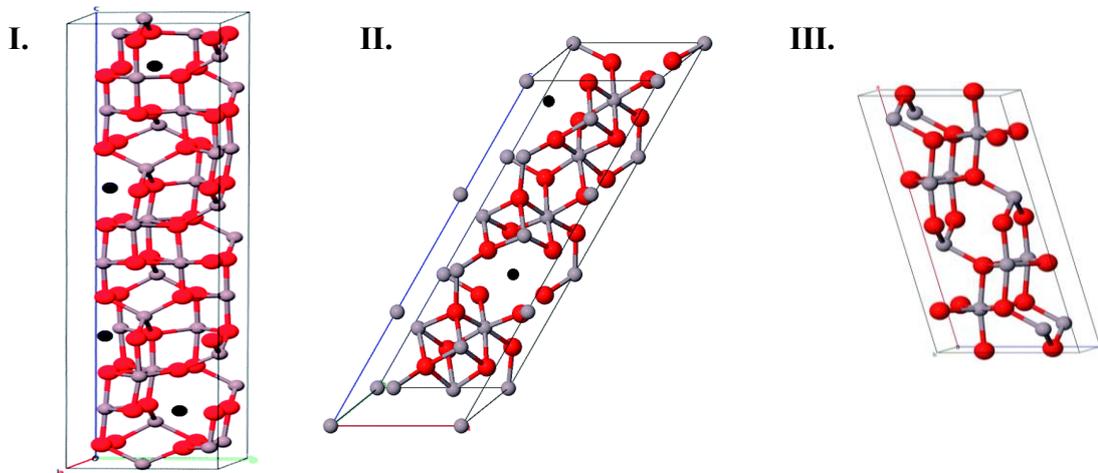
**Figura 3.** Ilustração da estrutura cristalina da boehmita, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio, as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio e as esferas brancas os átomos de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de ICSD e PEINTINGER (2014) [20].

As aluminas de transição produzidas pelo processo de calcinação da boehmita, apresentam estrutura de espinélio ( $AB_2O_4$ ) contendo sítios tetra e hexacoordenados variando entre si, ângulos de ligação Al-O, número de vacâncias e conseqüentemente o arranjo estrutural (Figura 4). A  $\gamma$ -alumina apresenta arranjo cúbico e grupo espacial Fd-3m, com vacâncias distribuídas de forma randômica. Já  $\delta$ -alumina é caracterizada por apresentar vacâncias ordenadas, arranjo tetragonal e grupo espacial P-4m2. Por fim, a  $\theta$ -alumina possui arranjo estrutural monoclinico e grupo espacial C2/m [19,20].

**Figura 4.** Ilustração da estrutura cristalina das aluminas de transição. Em I.  $\gamma$ -alumina, em II.  $\delta$ -alumina e III.  $\theta$ -alumina. Esferas cinzas representam os átomos de alumínio, as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio e os pontos pretos representam as vacâncias.



Fonte: PEINTINGER (2014) [20].

## 1.2. Metais do bloco *d*

Os metais de transição, também conhecidos como metais do bloco *d*, compreende os elementos químicos que possuem a subcamada *d* incompleta ou que pode gerar cátions com subnível *d* incompleto [26], estes estão localizados na parte central da tabela periódica compondo os grupos 3 ao 12, podem ocorrer na natureza como óxidos, sulfetos, arsenetos, etc. [27], ou seja, com base na polarizabilidade dos cátions, estes podem reagir e serem classificados como ácidos duros ou moles de Pearson.

Compostos metálicos possuem uma variedade de estados de oxidação o que conduz à uma química rica e vasta, podendo formar uma vasta gama de produtos como, por exemplo, ligas metálicas, óxidos, complexos de coordenação, organometálicos, etc., de modo que cada um destes compostos pode apresentar diferentes aplicações, desde industrial, farmacêutica, catalítica, entre outras. Estes compostos também são muito conhecidos por exibirem cor variadas em toda região do visível, fenômeno este resultado de transições eletrônicas *d-d*. Assim, tanto as propriedades físicas quanto as propriedades espectroscópicas são resultados da configuração eletrônica destes íons, e sofrem a influência da densidade de carga dos ligantes e átomos vizinhos [27]. Desta forma, compreender a estrutura eletrônica dos átomos e como eles interagem é fundamental.

A estrutura eletrônica de um átomo livre pode ser descrita pela equação de Schrödinger, na qual baseia-se em uma função de onda,  $\Psi$ , capaz de descrever um orbital atômico considerando o elétron em termos de sua posição, massa e energia. Esta pode ser representada como,

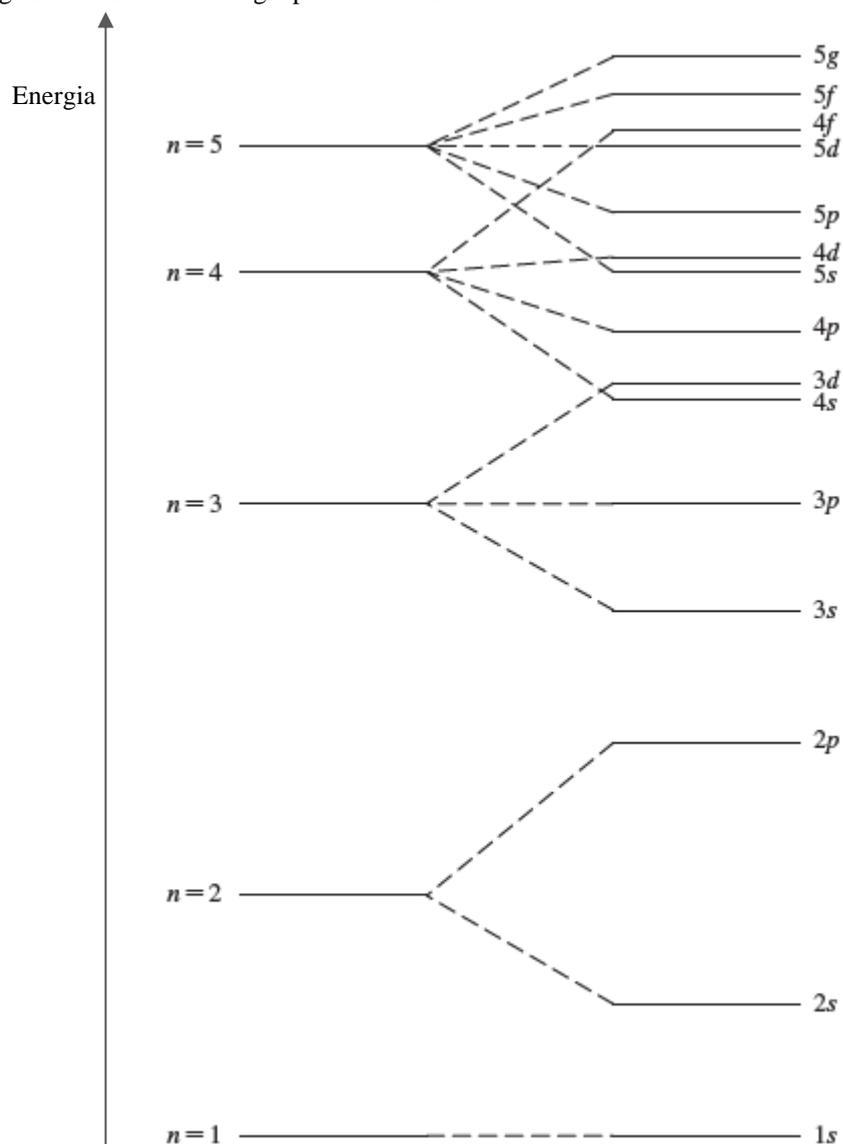
$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Equação 1})$$

onde,  $H$  é o operador hamiltoniano;  $E$ , a energia do elétron e  $\Psi$  a função de onda [28].

Para átomos hidrogenoides, que contém apenas um elétron, o operador  $H$  é constituído pelo operador de energia cinética ( $H_{EC}$ ), que descreve o movimento do elétron, e pelo de energia potencial ( $H_{EP}$ ), resultado da interação núcleo-elétron. Para átomos polieletrônicos, além destes operadores, considera-se também a energia de repulsão intereletrônica ( $H_{ER}$ ). Assim o operador  $H$ , para átomos polieletrônicos pode ser escrito como a somatória de tais parâmetros,

$$H = H_{EC} + H_{EP} + H_{ER} \quad (\text{Equação 2})$$

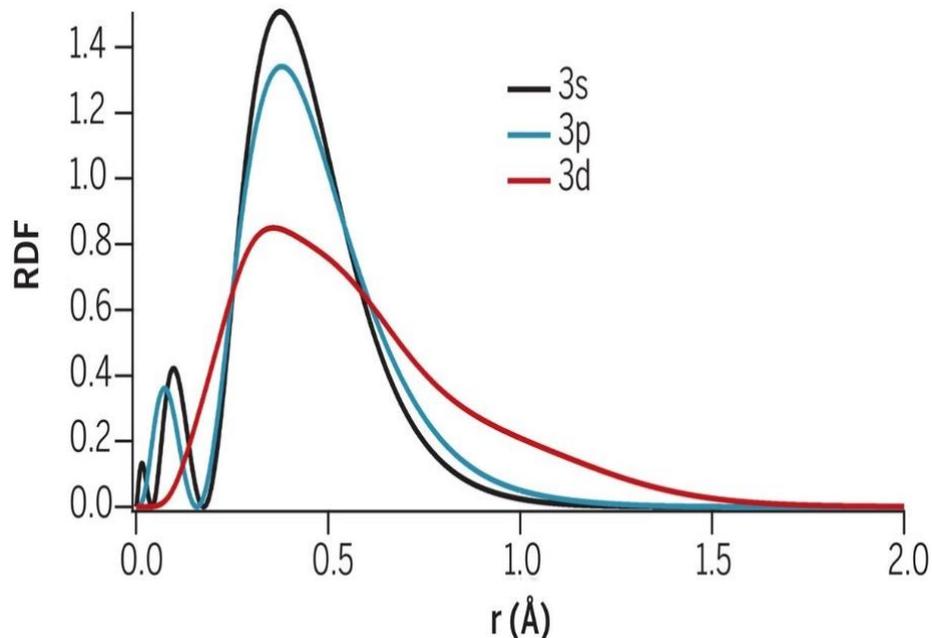
Cada um destes operadores descreve uma operação matemática que quando aplicado na função de onda,  $\Psi$ , resulta numa grandeza numérica,  $E$ . Essas equações orbitais incluem os três números quânticos: o número quântico principal,  $n$ , que se refere à energia global do orbital atômico; o número quântico de momento angular ou azimutal,  $l$ , determina o momento angular e forma do orbital e o número quântico magnético,  $m_l$ , descreve a orientação espacial do vetor momento angular [28]. Para átomos multieletrônicos é importante considerar o quarto número quântico de spin,  $m_s$  – resultado de correções relativísticas para a equação de Schrödinger, ou seja, considerações do *princípio de exclusão de Pauli* – este determina o momento magnético do elétron sob a direção de  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ . É importante destacar que cada  $\Psi$  descreve as propriedades de onda de um determinado elétron em um orbital específico, deste modo os orbitais apresentam diferentes funções de onda com diferentes valores de  $E$ , como representado pela Figura 5.

**Figura 5.** Diagrama de níveis de energia para átomos livres.

**Fonte:** Adaptado de Miessler (2014).

O quadrado da função de onda,  $\Psi^2$ , representa a probabilidade de se encontrar o elétron numa dada região, deste modo, a Figura 6 ilustra graficamente a densidade de probabilidade para a função radial (RDF, do inglês *radial distribution functions*) dos orbitais 3s, 3p e 3d, para o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , onde os vales representam as regiões nodais e os picos a probabilidade máxima de se encontrar elétrons em um determinado nível e subnível [29].

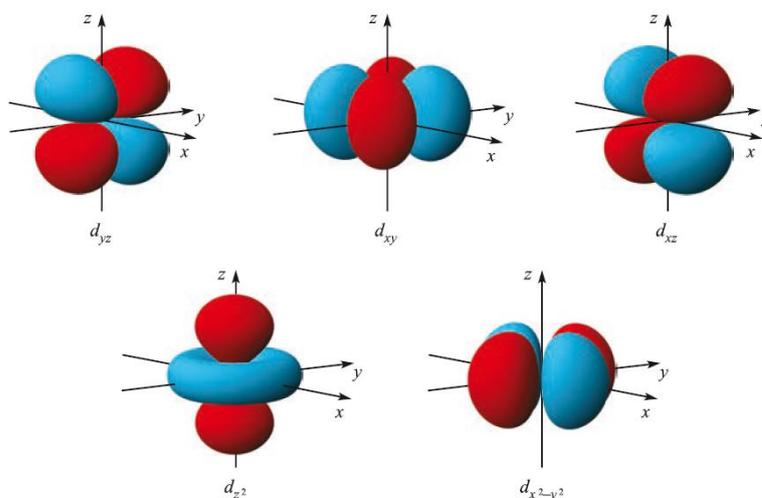
**Figura 6.** Função de densidade de probabilidade radial (RDF, do inglês *radial distribution functions*) para o íon  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Fonte:** McCusker (2019) [29].

Outra forma de representar os orbitais é utilizar coordenadas esféricas convertidas no plano cartesiano  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Nesta representação, considera-se que o núcleo atômico está na origem  $(0, 0, 0)$ , cuja probabilidade de se encontrar um elétron é nula, e as representação das densidades eletrônicas estão distribuídas no espaço, conforme cada função orbital (Figura 7).

**Figura 7.** Representação dos orbitais  $d$  degenerados, cujos lóbulos vermelhos e azuis representam diferentes amplitudes da função de onda ilustrada.



**Fonte:** Housecroft (2012).

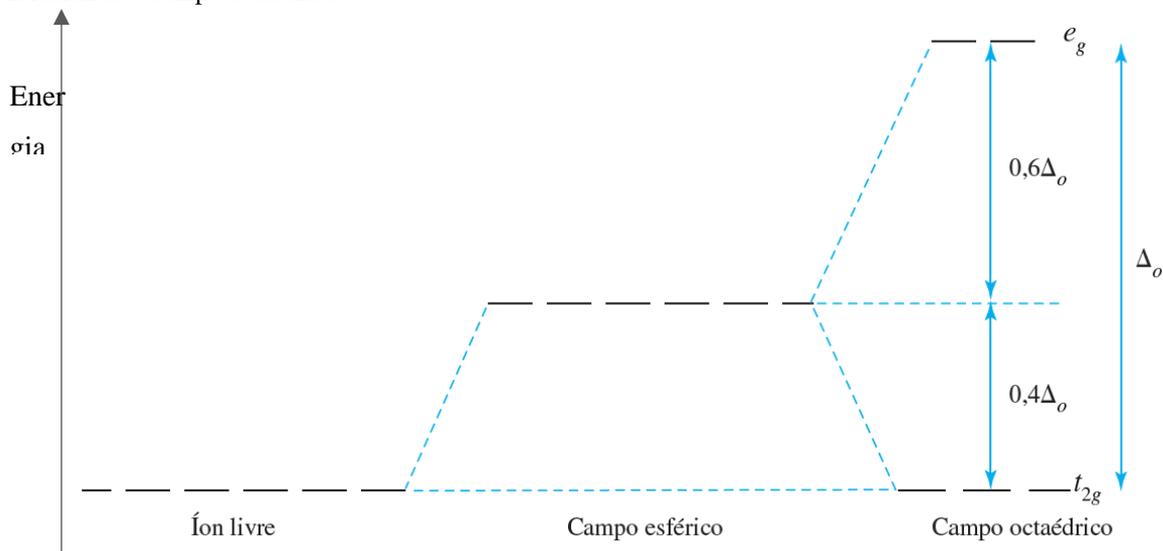
No átomo livre, os cinco orbitais  $d$  encontram-se no mesmo nível energético, degenerados. No entanto, estes metais não são encontrados de forma isolada, ou seja, estes átomos e/ou íons metálicos interagem com outros íons, ligantes e/ou moléculas de solventes, por exemplo, e devido sua estrutura eletrônica (como ilustrado pela Figura 6, os orbitais externos estão susceptíveis a perturbações) pode-se considerar que os metais são envoltos por densidades de cargas que resultam em um campo elétrico com organização e simetria que dependerá da estrutura cristalina. Como consequência, tais interações promovem a quebra de degenerescência de seus níveis energéticos. Esta ação do ambiente de coordenação pode ser analisada sob uma perspectiva simplificada, a Teoria do Campo Cristalino (TCC), que auxilia na elucidação da estrutura de coordenação em compostos inorgânicos a partir de dados espectroscópicos [28,30].

Na Figura 8, observamos a variação energética dos orbitais  $d$ , a partir de um átomo isolado, passando por uma simetria esférica e finalmente, sob ação de um campo octaédrico. Tanto no íon livre, como num campo de simetria esférica (hipotético), a energia dos cinco orbitais é degenerada, contudo, no campo esférico ocorre uma elevação da energia dos orbitais, resultado da repulsão entre o campo elétrico negativo e a densidade eletrônica nos orbitais. Entretanto, se este campo for consequência da influência de ligantes reais, a simetria não será mais esférica, e como efeito a degenerescência dos orbitais  $d$  será removida; e o desdobramento energético entre estes orbitais  $d$  dependerá, entre outras influências, da simetria de aproximação dos ligantes.

Já na simetria octaédrica de aproximação de ligantes, com os ligantes se aproximando ao longo dos eixos cartesianos, e com o íon metálico na origem, os orbitais  $d$  não são perturbados com a mesma extensão. Os orbitais com maior densidade sobre os eixos,  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , direcionados para os ligantes – terão seus elétrons repelidos com maior intensidade e assim, apresentarão uma maior energia. Pela teoria de grupo, estes orbitais são descritos pela representação de simetria duplamente degenerada  $e_g$ . Enquanto que os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , localizados entre os eixos cartesianos e em  $45^\circ$  a aproximação dos ligantes, sofrem menor repulsão pela densidade de carga do ligante, estes orbitais se transformam com a representação triplamente degenerada  $t_{2g}$ . A separação de energia entre estes conjuntos de orbitais é chamada de parâmetro de desdobramento do campo cristalino,  $\Delta_o$ . Cada orbital  $e_g$  contribui com um

aumento energético de  $0,6\Delta_o$ , enquanto que cada orbital  $t_{2g}$  confere uma estabilidade de  $-0,4\Delta_o$ , assim o baricentro energético em relação a energia do campo esférico é mantido [28,30].

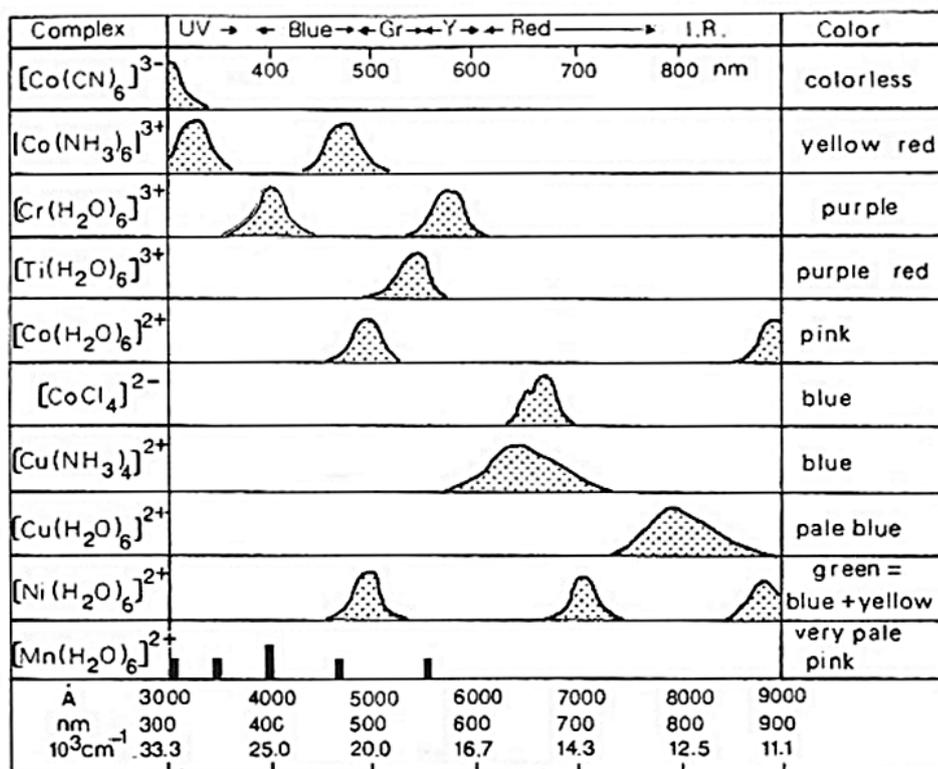
**Figura 8.** Diagrama de níveis de energia evidenciando a quebra de degenerescência provocada pelos ligantes, considerando o campo octaédrico.



**Fonte:** Adaptado de Miessler (2014) [28].

A quebra de degenerescência provocada pelo ambiente cristalino, se acompanhada da interação luz-matéria, pode promover transições eletrônicas do nível  $t_{2g}$  para o  $e_g$  do centro metálico, comumente chamadas de transições do tipo  $d-d$ . Estas ocorrem tipicamente na região do visível sendo responsáveis pela cor característica dos compostos com esses metais [28,30].

A magnitude do desdobramento do campo cristalino indica a intensidade da interação do campo eletrostático, sendo assim o valor numérico correspondente ao  $\Delta_o$  depende da distribuição eletrônica do centro metálico e, ao contrário do que se esperava pela TCC (considerando os ligantes apenas como cargas pontuais), também é influenciado pela natureza do ligante e do arranjo espacial deste, como ilustrado na Figura 9 pelos espectros eletrônicos de absorção de compostos de cobalto, cromo, titânio, cobre, níquel e manganês [31]. Tais observações possibilitaram o estabelecimento da série espectroquímica, que empiricamente, organizou os ligantes pela ordem da força de interação do campo cristalino.

**Figura 9.** Relação entre as cores e bandas de absorção das transições *d-d* de alguns complexos metálicos.

Fonte: Dweck (1984).

Em busca da elucidação estrutural e espectroscópica de compostos metálicos em 1942 Giulio Racah, físico teórico, sistematizou cálculos de espectroscopia atômica em função de dois principais parâmetros que avaliam a repulsão intereletrônica de um sistema, o B e C, conhecidos como parâmetros de Racah. Dentre estes dois parâmetros, o B é suficiente para avaliar a diferença de energia entre estados de mesma multiplicidade spin, entretanto, ambos são necessários para termos com diferentes multiplicidades. O parâmetro C é estimado para a maioria dos metais de transição, em função de B, sendo que  $C \approx 4B$  [32]. Mais adiante em 1954, Yukito Tanabe e Satoru Sugano tomaram como base os parâmetros de desdobramento do campo cristalino e os de Racah e construíram diagramas qualitativos que se tornaram importantes ferramentas para a análise e interpretação de espectros eletrônicos dos íons metálicos [33,34].

### 1.3. O cromo e suas propriedades espectroscópicas

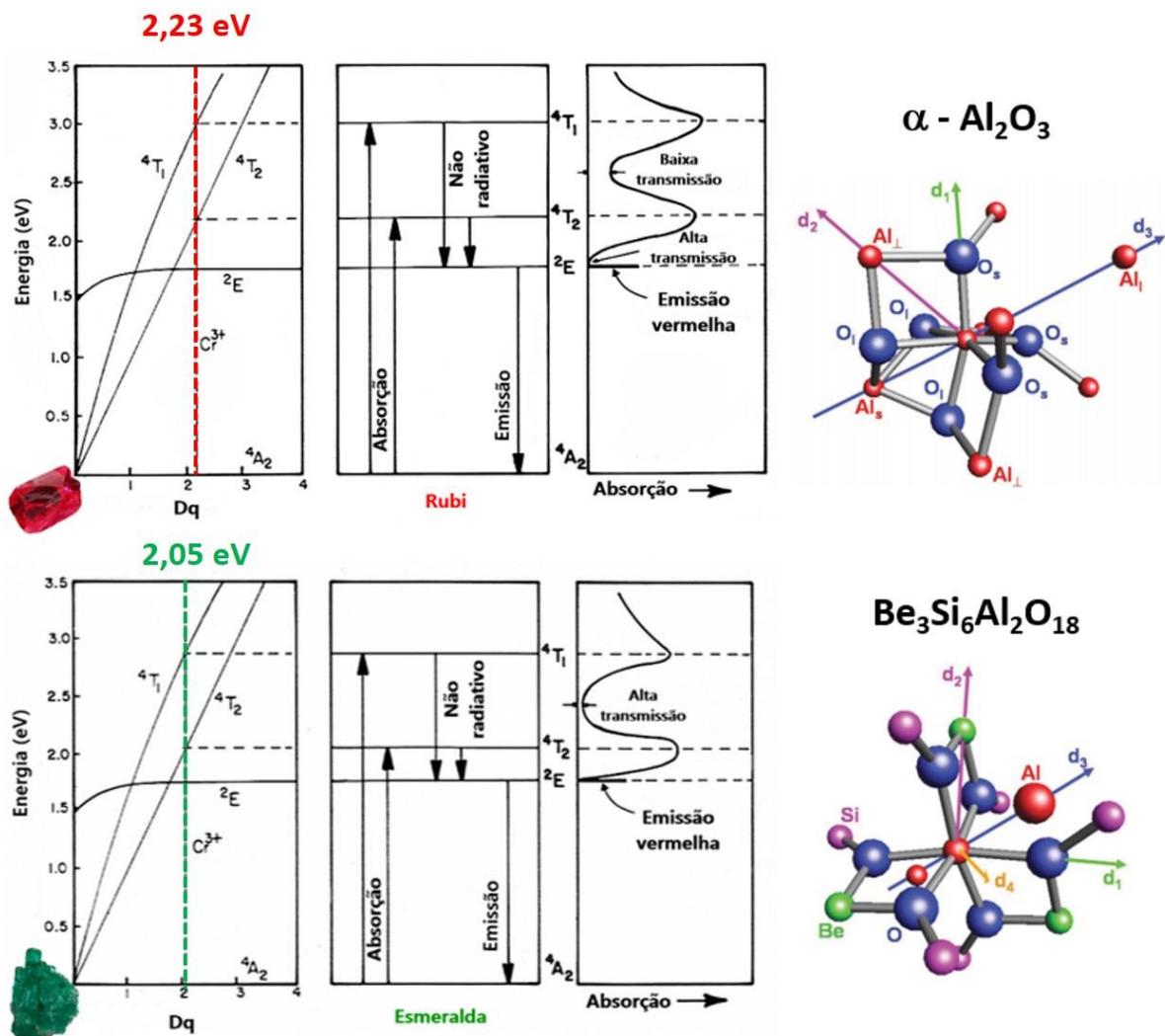
No final do século XVIII, Louis Nicolas Vauquelin descobriu o mineral crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ) que possibilitou a descoberta de um novo elemento químico, o cromo. Seu nome tem origem grega  $\chi\rho\acute{o}\mu\alpha$ , *chroma* que significa cor, devido à variedade de cor identificada em diferentes compostos que continha tal elemento [7].

O cromo é um metal de transição, localizado no 4º período e pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, apresenta número atômico 24 e configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ . Este pode apresentar número de oxidação variando de 0 a +6, onde os principais são o  $\text{Cr}^{3+}$ , sendo o íon mais estável, e as espécies  $\text{Cr}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , amplamente utilizadas como agentes redutor e oxidante, respectivamente [30]. O cromo, em suas diferentes espécies, pode apresentar vasta gama de aplicações como, por exemplo, sua utilização em ligas metálicas para a produção de aço inox, na galvanoplastia, como regulador de glicose [35], composição de corantes, entre outros.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode resultar em diversos processos como a absorção, transmissão e reflexão da luz incidente, e assim, como bem observado por Vauquelin, o cromo apresenta diferentes cores dependendo do ambiente químico em que ele se encontra. Um exemplo clássico desta diferença é a presença de íons  $\text{Cr}^{3+}$  como impureza na matriz de  $\alpha$ -alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) e de berílio ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6:\text{Cr}^{3+}$ ) conferindo as cores vermelha e verde exibidas pelas gemas rubi e esmeralda, respectivamente [7]. Nestas matrizes, os íons  $\text{Cr}^{3+}$  estão ligados à seis átomos de oxigênio em ambiente octaédrico, porém as simetrias locais deste dopante nas matrizes são ligeiramente distintas e, por conseguinte, apresentam características diferentes. Na  $\alpha$ -alumina, os íons  $\text{Cr}^{3+}$  formam um octaedro distorcido onde três das ligações Cr-O apresentam distância de 1,92 Å, enquanto que as outras três apresentam 2,02 Å, de modo que a simetria local seja  $C_3$ . Já na matriz de berílio, por mais que todas as distâncias de ligações Cr-O sejam 1,97 Å, é notável uma ligeira distorção trigonal, apresentando uma simetria local  $D_3$  [36,37]. Outro ponto importante a se considerar é a mudança de densidade eletrônica que circunda os íons complexos  $\text{CrO}_6^{-9}$  na cela unitária de cada cristal, provocando variação no campo cristalino e, conseqüentemente, mudanças energéticas dos níveis  ${}^4T_1$  e  ${}^4T_2$ , os quais estão envolvidos em processos de absorção e transmissão da luz, influenciando diretamente na energia da transição  ${}^4A_2 (t_{2g}^3) \rightarrow {}^4T_2 (t_{2g}^2)$ , sendo no rubi ( $14420 \text{ cm}^{-1}$ ) e na esmeralda ( $14690 \text{ cm}^{-1}$ ). No rubi o campo cristalino é igual à

2,23 eV, e observa-se baixa transmissão na região do azul e alta transmissão na região do vermelho. Enquanto que para a esmeralda, com um campo cristalino um pouco menor (2,05 eV), há alta transmissão na região do azul-verde e uma considerável absorção na região do amarelo-vermelho. Por fim, estas diferenças na interação radiação-matéria resultam em transparência e absorção de comprimento de onda distintos do espectro eletromagnético, alterando a cor observada para um mesmo tipo de centro metálico, como ilustrado na Figura 10 [38], em aproximação ao ambiente octaédrico e níveis de energias do diagrama de Tanabe-Sugano.

**Figura 10.** Estrutura local da alumina ( $C_3$ ) e do berílio ( $D_3$ ), onde as esferas azuis representam os átomos de oxigênio, as vermelhas, o alumínio; as verdes, o berílio e as lilás o silício.



Fonte: Adaptado de Nassau (1983) e Aramburu (2012) [37,38].

#### 1.4. Rubi e sua importância tecnológica

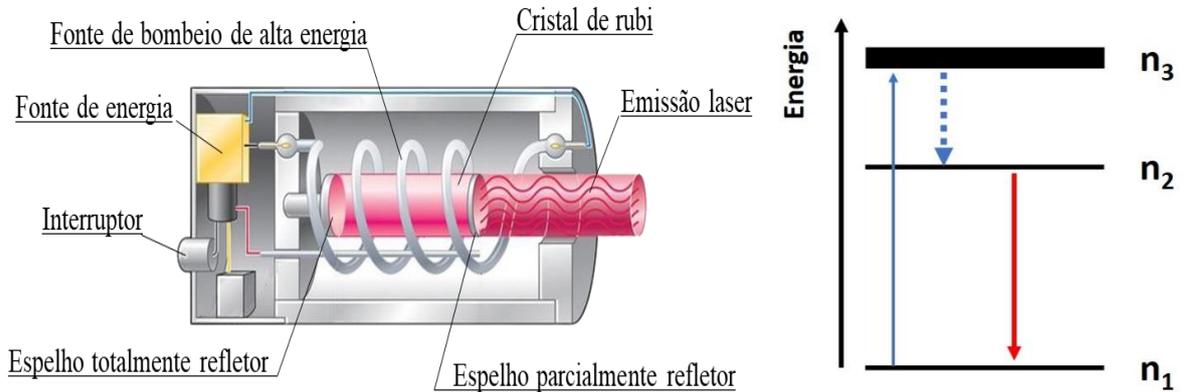
O coríndon é muito utilizado como abrasivo, produto comercial obtido em fornos elétricos a partir da bauxita, e também, gemas na fabricação de joias preciosas e ornamentos, devido à sua elevada dureza e exuberante beleza. Por outro lado, avaliando suas propriedades espectroscópicas, cristais de rubi também podem ser utilizados na aferição de temperatura [39], calibrador de pressão em célula de bigorna de diamante [40] e meio ativo para lasers convencionais [1].

O estudo espectroscópico em função da pressão, ou da temperatura, ou até mesmo da concentração de íons cromo na matriz de  $\alpha$ -alumina é útil em diferentes aspectos. Essas variáveis podem acarretar mudanças nas posições, larguras, intensidade relativa de transições eletrônicas, no tempo de vida de estados excitados, bem como em componentes vibracionais podendo fornecer informações importantes sobre a interação do íon dopante no ambiente de coordenação, permitindo propor mecanismos de interações e, assim, possibilitar o desenvolvimento de dispositivos para diferentes aplicações [41].

Dentre as aplicações propostas para a matriz de  $\alpha$ -alumina, a mais importante e que deu início a fotônica, ocorreu em 1960, quando Theodore Maiman construiu o primeiro laser utilizando um monocristal de rubi como meio ativo. LASER é um acrônimo do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, traduzido como Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação, e é usado para designar sistemas de amplificação de um feixe monocromático de luz intensa, no qual os fótons são monocromáticos, coerentes e colimados – diferenciando-se de outros dispositivos de emissão de luz, como as lâmpadas e LEDs.

O dispositivo criado por Maiman, ilustração apresentada na Figura 11, possui como componentes básicos: o meio ativo (um monocristal de rubi), uma fonte de bombeio de alta potência e a cavidade óptica, composta por dois espelhos paralelos. A cavidade reflete os fótons, direcionando-os de modo a passar várias vezes pelo meio ativo (*feedback*), ocasionando a emissão estimulada dos átomos excitados, e assim, a amplificação do feixe de fótons.

**Figura 11.** Ilustração esquemática de laser de rubi convencional (esquerda) e diagrama genérico de níveis de energia envolvidos no processo de emissão estimulada (direita).

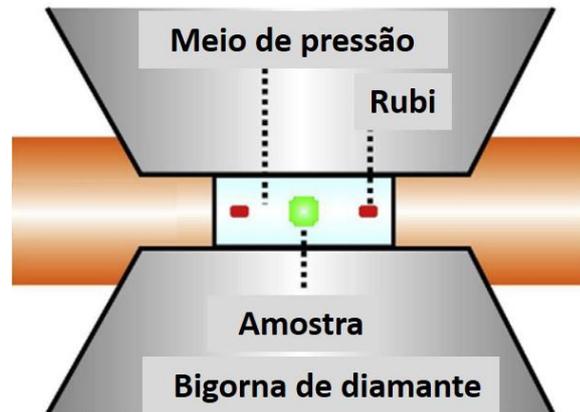


**Fonte:** Adaptado de Yadav (2014) [42].

O sistema (Figura 11) envolvendo o rubi como meio ativo compõem um laser convencional de três níveis, sendo  $n_1$  = nível fundamental;  $n_2$  = nível excitado intermediário, também chamado de metaestável; e  $n_3$  = nível excitado de mais alta energia. A fonte de bombeio é capaz de excitar os elétrons dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , promovendo-os do nível  $n_1$  para o  $n_3$  – do nível fundamental ( ${}^4A_2$ ) para os níveis excitados ( ${}^4T_1$  e  ${}^4T_2$ ). Os estados excitados ( $n_3$ ) apresentam tempo de vida relativamente curtos (na ordem de  $10^{-8}$  s), assim rapidamente os elétrons excitados decaem não-radiativamente (seta pontilhada na Figura 11) para o  $n_2$  – nível metaestável,  ${}^2E$ . Naturalmente, ocorre a emissão espontânea  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  emitindo um fóton. Contudo, como o nível  ${}^2E$  apresenta tempo de vida relativamente longo (na ordem de  $10^{-3}$  s) [43], à medida que o sistema é bombeado, mais espécies estarão com o nível metaestável populado, o que é acompanhado da redução da população do nível fundamental, promovendo o fenômeno chamado de inversão de população. Assim que um fóton iniciador (de energia equivalente a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) atravessa o cristal, este fóton interage com os íons  $\text{Cr}^{3+}$  excitados, estimulando o íon a emitir um outro fóton de mesmo comprimento de onda e mesma fase, este processo produz uma cascata de fótons que se move ao longo do cristal. Os fótons que se movem ao longo do eixo do cristal, perpendicular aos espelhos paralelos, são refletidos várias vezes, estimulando outras emissões rapidamente, até que o feixe de fótons tenha intensidade suficiente para emergir através do espelho parcialmente refletivo, dando origem a um feixe monocromático, coerente e colimado, resultado da amplificação da luz por emissão estimulada, em outras palavras a emissão laser [43,44]. Desde a construção do primeiro laser, muitos outros meios ativos foram estudados produzindo vários outros lasers que desempenham

funções importantes, como em medicina (diagnóstico, cirurgias, tratamentos e terapias), na indústria em corte de precisão e medições a laser, leitores a laser, como também no desenvolvimento rápido da telecomunicação, revolucionando a sociedade moderna, com base na fotônica [43,45].

**Figura 12.** Ilustração esquemática de uma célula de bigorna de diamante.



**Fonte:** Adaptado de Mitsui (2018) [46].

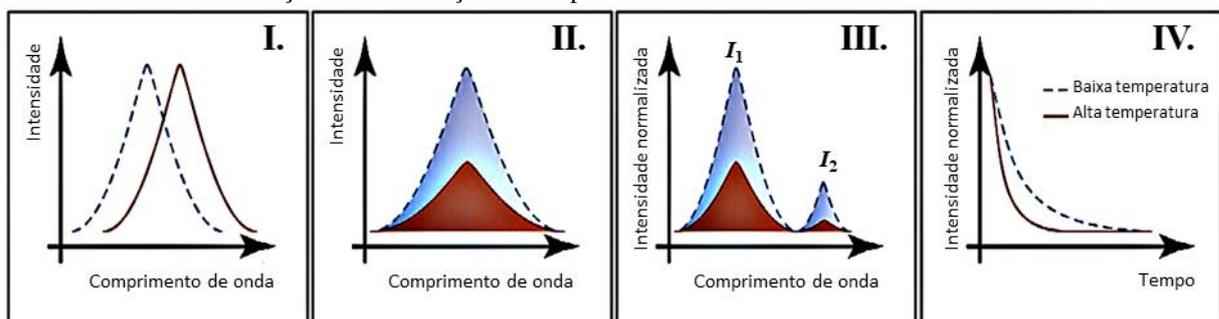
Estudos de alta pressão em célula de bigorna de diamante (Figura 12) permite a determinação de diagrama de fases, estabilidade de ligações intra e intermoleculares em sólidos e fluidos, estudo do comportamento termodinâmico e reatividade química em condições hidrotérmicas e muitas outras propriedades físico-químicas do estado sólido [47]. Forman *et. al* (1972) em estudos preliminares, trabalhando com pressões de congelamento de vários líquidos quimicamente inertes para rubi, constatou que um pequeno cristal de rubi (tão pequeno quanto 1% do total do volume da amostra pressurizada em célula de bigorna de diamante) atua como um sensor contínuo de pressão, observando uma linearidade no deslocamento das linhas  $R_1$  e  $R_2$  em função da pressão até 23 kbar, coeficiente angular de  $-0,77 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  para  $R_1$  e  $-0,84 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$  para  $R_2$  [48]. Posteriormente, Barnett *et. al* (1973) descreveram um sistema capaz de realizar medidas espectroscópica de rubi em uma célula de bigorna de diamante [49]. Piermarini et al (1973), por sua vez, demonstraram limites hidrostáticos de vários meios usando a luminescência do rubi [50]. A partir de então, muitos outros estudos foram realizados mostrando sua eficácia – e por ser um método rápido, fácil e eficiente em baixas

temperaturas e em temperatura ambiente – o padrão de luminescência do rubi é comumente utilizado como pressão secundária calibrante [40,51,52].

Cristais de rubi, além de apresentar sensibilidade às variações de pressão, também são sensíveis às variações da temperatura. Weinstein (1986), pioneiro em seus estudos, demonstrou que as intensidades relativas das linhas  $R_1$  e  $R_2$  apresentam diferenças notórias em temperaturas abaixo de  $-173\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo um bom sensor criogênico [53]. A partir de então, a termometria de luminescência veio se expandindo, e se tornou uma técnica muito vantajosa quando comparada com termômetros de contato convencionais, pois a mesma oferece uma capacidade de sensoriamento sem interferir no sistema analisado, permitindo medidas precisas e com alta resolução espacial e temporal, além de abranger uma ampla faixa de temperatura [54]. Nestes estudos, pode-se observar diferenças espectrais das linhas  $R_1$  e  $R_2$  [55], do tempo de vida [56], bem como analisar as regiões das transições vibrônicas  $N_1$ ,  $N_2$  [39].

A temperatura é um conceito central em termodinâmica e mecânica estatística, sendo fundamental na descrição de meios reacionais, sistemas biológicos, seja a nível macroscópico, ou nanométrico. Como descrito no capítulo sobre termômetros luminescentes de Brites *et. al* (2016) [57], três são os principais meios de determinar a temperatura via luminescência de um material: (1) deslocamento espectral de uma transição, (2) análise da intensidade de emissão, seja pela intensidade integrada de apenas uma ou duas transições, e (3) análises da variação do tempo de vida dos estados excitados emissores, como apresentado na Figura 13.

**Figura 13.** Ilustração de diferentes meios de analisar a variação de temperatura a partir da emissão em materiais luminescentes. Em **I.** deslocamento espectral, **II.** variação de intensidade de uma mesma transição, **III.** Variação de intensidade entre transições e **IV.** variação do tempo de vida de estados excitados.



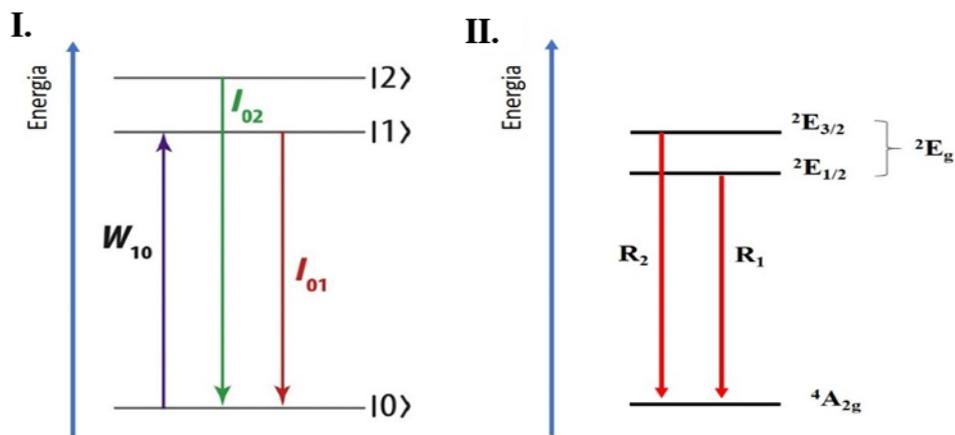
Fonte: Adaptado de Brites *et. al* (2016) [57].

Com base nestas estratégias de análise de temperatura, as partículas de rubi podem ser alvo de estudos em três destas, uma vez que a transição  $d-d$  ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) pode sofrer variação do

campo cristalino com a variação da temperatura e assim apresentar deslocamento da banda de emissão, além de que, como demonstrado por Weinstein (1986) [53], a transição ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) apresentou as intensidades relativas das linhas  $R_1$  e  $R_2$  sensíveis a variação de temperatura e, por fim, via análise do tempo de vida do estado excitado  ${}^2E$ .

A análise da variação de temperatura com base na mudança da intensidade de emissão relativa entre duas transições em um único centro emissor é uma estratégia interessante, visto que, não será comprometida por desvantagens experimentais como variações da concentração do emissor, pequenas inhomogeneidades de material e desvios optoeletrônicos da fonte de excitação e detectores. A razão da intensidade integrada entre duas emissões, a partir de transições energeticamente próximas, pode ser analisada com base no modelo simples do equilíbrio térmico de Boltzmann, Figura 14, entre os dois níveis emissores, descritos como  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ , a taxa de absorção da transição  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$  é dada por  $W_{10}$ , e as intensidades das transições como  $I_{01}$  e  $I_{02}$ .

**Figura 14.** Ilustração do diagrama de níveis de energia. Em **I.** para um modelo genérico de três níveis, e **II.** para as linhas  $R_1$  e  $R_2$ , do íon  $Cr^{3+}$  na estrutura do rubi.



**Fonte:** Adaptado de Brites *et. al* (2016) [57].

Se estes dois níveis ( $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ ) estão termicamente em equilíbrio (termicamente acoplados), a população destes estados,  $N_1$  e  $N_2$ , podem ser relacionados por:

$$N_2 = N_1 \left( \frac{g_2}{g_1} \right) \exp \left( \frac{-\Delta E}{k_B T} \right) \quad \text{(Equação 3)}$$

onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $g_1$  e  $g_2$  são a degenerescência dos níveis 1 e 2,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre os baricentros das bandas de emissão  $|2\rangle \rightarrow |0\rangle$

e  $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$  [57]. A razão entre as intensidades integradas das duas transições é conhecida como parâmetro termométrico ( $\Delta$ ) e é dado como:

$$\Delta = \frac{I_{02}}{I_{01}} \quad (\text{Equação 4})$$

Como a  $I_{0i}$  é dada por:

$$I_{0i} \propto \hbar\omega_{0i}A_{0i} \quad (\text{Equação 5})$$

onde,  $A_{0i}$  é o coeficiente de emissão espontânea da transição  $0 \rightarrow i$  e  $\omega_{0i}$  é a frequência angular e  $N_i$  é a população do estado  $i$ . Então é possível relacionar o parâmetro termométrico e a distribuição de populações nos estados excitados por [57]:

$$\Delta = \frac{I_{02}}{I_{01}} = \frac{\hbar\omega_{02}A_{02}N_2}{\hbar\omega_{01}A_{01}N_1} = \frac{\omega_{02}A_{02}g_2}{\omega_{01}A_{01}g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Assim, a temperatura absoluta pode ser estimada por:

$$T = \frac{\Delta E}{k_B} \frac{1}{\ln(B/\Delta)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde,  $B$  é uma constante que pode ser obtida pela relação  $\Delta$  em função da potência de bombeio, pela extrapolação da curva para o limite de potência de bombeio igual a zero [57]. Esta constante depende da degenerescência dos dois estados excitado, da taxa de emissão espontânea total, da razão de desdobramento das transições relativas ao estado fundamental e da frequência angular [58].

No caso específico da emissão do rubi, via transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , a análise não será realizada entre duas transições termicamente acopladas, mas sim a partir da intensidade de transições entre subníveis de estados eletrônicos desdobrados,  $R_2$  ( ${}^2E_{3/2} \rightarrow {}^4A_2$ ) e  $R_1$  ( ${}^2E_{1/2} \rightarrow {}^4A_2$ ), Figura 14. Esta pequena diferença de energia entre os subníveis ( $\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ter como consequência, uma redução na sensibilidade termométrica [57], a qual será avaliada neste trabalho.

A sensibilidade térmica relativa ( $S_r$ ) da razão de intensidade de fluorescência de um sítio emissor pode ser determinada pelo parâmetro médio que é dado pela seguinte expressão [57,59]:

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{ij}} \left( \frac{dR_{ij}}{dT} \right) \right| = \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T^2} \quad (\text{Equação 8})$$

onde,  $R_{ij}$  é a razão de intensidade entre as emissões dos níveis termicamente acoplados, a uma temperatura de referência;  $\Delta E_{ij}$  é a variação de energia entre os níveis termicamente acoplados;  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

Além da sensibilidade relativa, outros parâmetros a se analisar em sensores térmicos, e que também foi avaliado neste projeto, são a reprodutibilidade e a repetibilidade. A *reprodutibilidade* indica a variação nas medições realizadas em condições modificadas como por exemplo, instrumentos e/ou equipamentos, analistas e método. A *repetibilidade* refere-se a repetidas medições sob condições idênticas em um mesmo equipamento, podendo ser caracterizadas como ciclos. Assim, avaliando a variação nas medições pode-se determinar sua capacidade de concordância em medidas. Normalmente a repetibilidade ( $R$ ) é dada em percentual e pode ser quantificada pela seguinte relação:

$$R = 1 - \frac{\max(|\Delta_c - \Delta_i|)}{\Delta_c} \quad (\text{Equação 9})$$

onde,  $\Delta_c$  refere-se a média dos valores de  $\Delta$  obtido em cada medida e  $\Delta_i$ , ao parâmetro termométrico obtido em cada ciclo de temperatura [57].

### 1.5. Síntese de cristais de rubi

Como já mencionado o rubi é naturalmente encontrado principalmente em rochas metamórficas, no entanto, também, é possível sintetizá-lo em condições específicas de temperatura e pressão, permitindo obter amostras com valor comercial, acadêmico e tecnológico.

No século XIX, mineralogistas franceses foram os primeiros a estabelecerem rotas sintéticas para a produção do coríndon [60]. Em 1891, Auguste Victor Louis Verneuil sugeriu uma rota sintética para crescimento do coríndon. Mais tarde, em 1902, o rubi foi a primeira gema sintética produzida comercialmente pelo processo de Verneuil, também chamado de fusão de chama [61,62]. Com o passar dos anos, muitos estudos foram desenvolvidos, estabelecendo diferentes rotas sintéticas para crescimento de monocristais, cada um com suas vantagens e limitações no processo, podendo ser separados em meio sólido-sólido, líquido-sólido e gás-sólido [63,64]. No entanto, todos os métodos desenvolvidos apresentam um princípio básico: um núcleo sendo formado primeiro e o crescimento organizado – reunindo íons ou moléculas

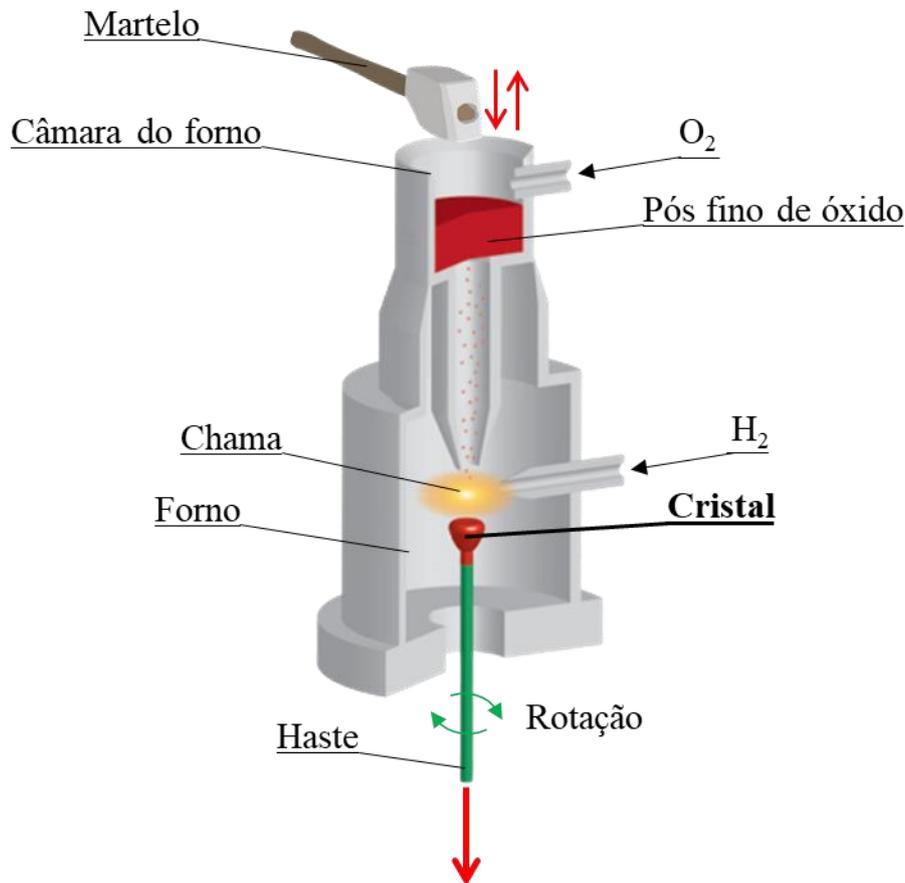
com interações e ligações específicas de proporções estequiométricas definidas – de forma lenta, a fim de evitar nucleações múltiplas [63].

A escolha do método pode ser feita em relação aos equipamentos, custos envolvidos e características do material final desejado. Dentre as rotas disponíveis e mais utilizadas para síntese de cristais de rubi, neste texto será apresentada uma descrição sintética dos métodos de Verneuil, de Czochralski, método de fluxo e hidrotermal [65].

### **1.5.1. Método de Verneuil, fusão de chama**

O método de Verneuil foi uma das primeiras técnicas desenvolvidas e até hoje continua sendo muito utilizada para a obtenção de cristais [66]. O método se baseia no processo de fusão por meio de uma chama e cristalização em uma haste. Este sistema (Figura 15) consiste em um forno com alimentação de gás oxigênio e hidrogênio, pós finos de óxidos de alumínio e cromo e uma haste de suporte contendo ou não um gérmen de cristalização em orientações específicas a ser cultivado. Um martelo em cima da câmara do forno é acionado, assim os óxidos misturados com o oxigênio comprimido são continuamente liberados por um tubo estreito. Na saída do tubo, o pó misturado com oxigênio se encontra com o gás hidrogênio produzindo uma chama de cerca de 2200 °C. À medida que o pó passa pela chama, ele se funde em pequenas gotas que caem na haste de suporte. Ao passo que as gotas são depositadas na haste suporte, a mesma vai abaixando lentamente permitindo o crescimento de um único cristal cilíndrico. **Vantagens:** método simples, de baixo custo e produção de cristal com diâmetro controlado. **Desvantagens:** resfriamento interno é mais lento que o externo provocando tensão no cristal e favorecendo sua quebra [64].

**Figura 15.** Ilustração esquemática do método de Verneuil também conhecido como fusão de chama.



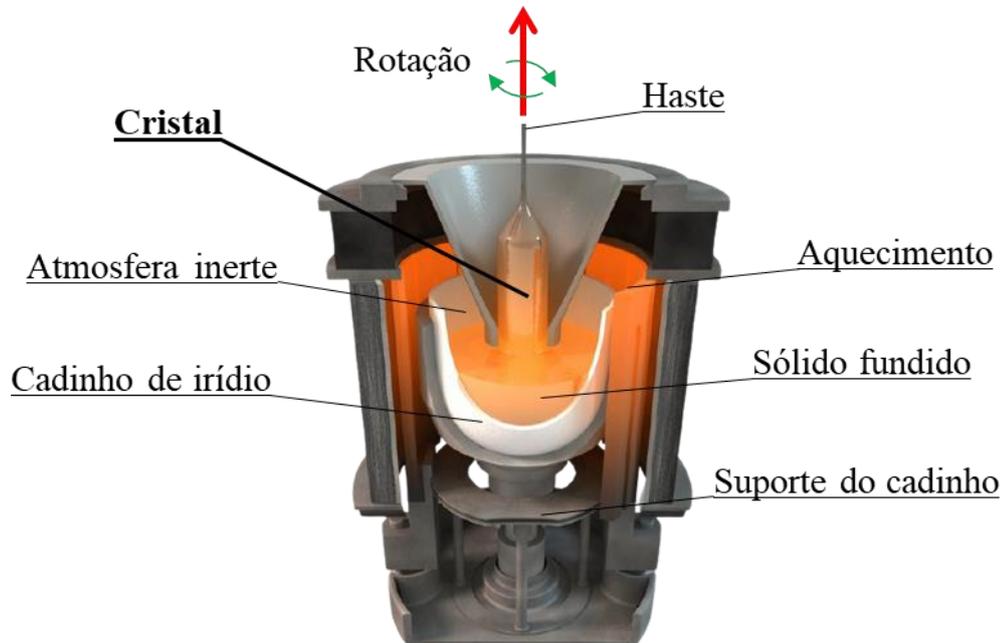
**Fonte:** Adaptado de Alineason [67].

### 1.5.2. Método de Czochralski, método de puxar

O método de Czochralski foi desenvolvido pelo polonês Jan Czochralski em 1916 [68,69] e se baseia no processo de fusão. Neste, dentro de um cadinho mantido a temperatura acima do ponto de fusão do material, ocorre a cristalização do fundido em uma haste relativamente mais fria, levantando o cristal formado. Como exemplo, o óxido de alumínio se funde dentro de um cadinho de irídio, mantido a 2072 °C, sob atmosfera inerte. Um pequeno cristal-semente preso na haste, que gira constantemente, é imerso no material fundido. Conforme o material fundido se liga ao cristal-semente e se cristaliza, a haste é levemente elevada puxando o cristal em crescimento para fora do fundido [68,70]. **Vantagem:** produção de grandes monocristais. **Desvantagem:** baixa homogeneidade na concentração de dopante

devido a diferença de ponto de fusão durante o crescimento do cristal, segregação dos seus constituintes [69].

**Figura 16.** Ilustração esquemática do método de Czochralski também conhecido como o método de puxar.



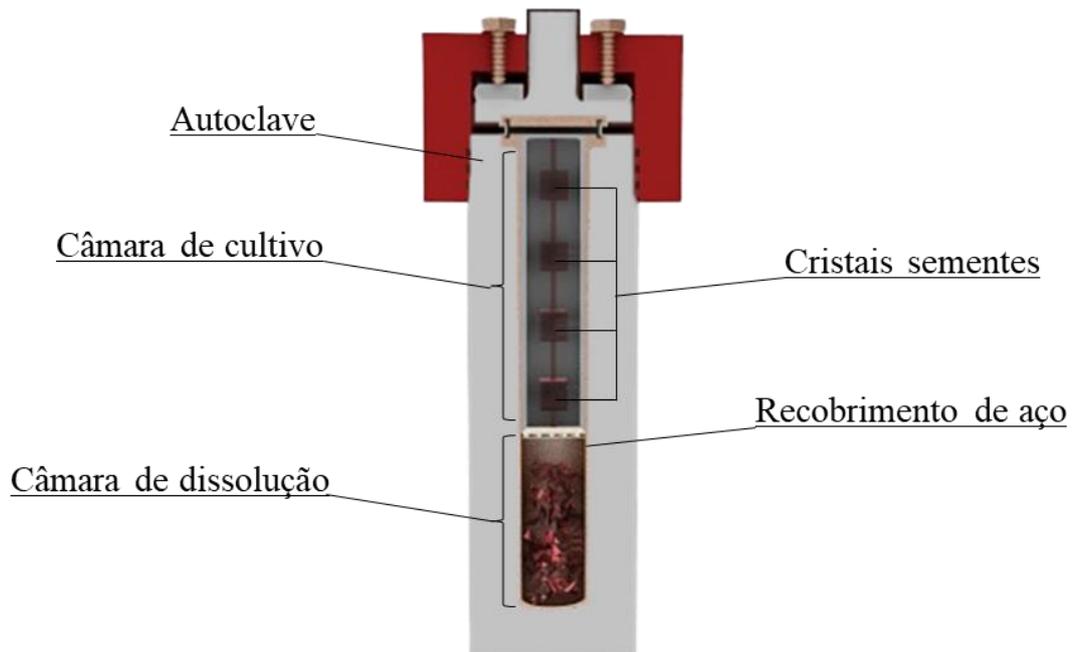
**Fonte:** Adaptado de WaferPro [71].

### 1.5.3. Método por hidrotermal

A síntese de cristais pelo método hidrotérmico foi patenteado em 1961 pela Bell Telephone Laboratories, nº: 2.979.413 [65]. Este método se baseia no crescimento do cristal em mistura aquosa com elevadas condições de temperatura e pressão, onde o crescimento é alcançado por um aumento na saturação do meio. Para alcançar as condições necessárias, é utilizado uma autoclave com vasos espessos e recobrimento de aço especial de alta resistência à corrosão e calor. Além disso, o vaso da autoclave pode ser dividido por duas câmaras: a câmara de cultivo, onde se adiciona cristais sementes que favorecem a nucleação em pontos específicos; e a câmara de dissolução, onde adiciona-se o óxido de alumínio sólido e soluções aquosas de carbonatos de cálcio, utilizadas como meio de transporte. No forno, a câmara de dissolução é aquecida em uma temperatura maior que a câmara de cultivo, formando gradientes de temperatura entre as duas câmaras, promovendo uma corrente de convecção para o transporte

de dissolvidos e cristalização do coríndon [65,72]. **Vantagens:** crescimento de cristais abaixo do ponto de fusão e controle do tamanho, distribuição e cristalinidade ajustando a temperatura e tempo de reação. **Desvantagens:** o método necessita de autoclave relativamente cara e impossibilita a observação do crescimento de cristais [73,74].

**Figura 17.** Ilustração esquemática da autoclave utilizada no método hidrotermal para cristais com alta temperatura de fusão.



**Fonte:** Adaptado de Alexandrite [75].

#### 1.5.4. Método de Fluxo

O método de fluxo baseia-se em utilizar um composto fundido (fluxo) que dissolverá a fase sólida (soluto) que se pretende crescer, permitindo o transporte de energia e massa necessária para a cristalização de materiais abaixo do seu ponto de fusão [63]. O fluxo atua como solvente, possibilitando que os íons caminhem livremente no meio até encontrar o cristal-semente ou simplesmente formar pontos de nucleação onde os mesmos possam crescer [60]. Neste sistema, pode ser utilizado um cadinho de platina contendo  $\text{MoO}_3$ , como fluxo, e uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o soluto, mantidos em muflas com temperatura de aproximadamente  $1100\text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$ , em seguida o cadinho é retirado do forno, resfriado rapidamente e os cristais são separados do fluxo em água morna [76]. Embora seja necessário temperaturas superiores a  $2000$

°C para derreter o óxido de alumínio, com a utilização deste método pode fundir o material em determinados fluxos ( $\text{MoO}_3$ ) em temperatura inferior. Este fluxo pode ser mantido por um período de 3 a 12 meses até completa evaporação, ou ainda resfriado em temperatura e taxa controladas, assim coletadas mais rapidamente, otimizando o tempo de síntese [63,77]. **Vantagens:** permite a cristalização de materiais abaixo do seu ponto de fusão [60] e produz cristais de melhor qualidade [77]. **Desvantagem:** natureza corrosiva do fluxo atacando os fornos utilizados [63].

### 1.5.5. Pirólise de aerossol

Diferente dos métodos já descritos na literatura para a síntese de cristais de rubi, este trabalho propõe sintetizar partículas policristalinas de rubi utilizando a metodologia de *pirólise de aerossol*, que até o presente momento é uma metodologia inovadora na obtenção do rubi para diferentes aplicações na área da fotônica. Esta técnica permite produzir partículas esféricas de rubi, com dimensões entre 100 e 2000 nm, o que permitirá propor a dispersão dessas partículas em diferentes meios, visando obter sistemas compósitos, ou mesmo estudar as possíveis aplicações desses cristais em escala submicrométrica.

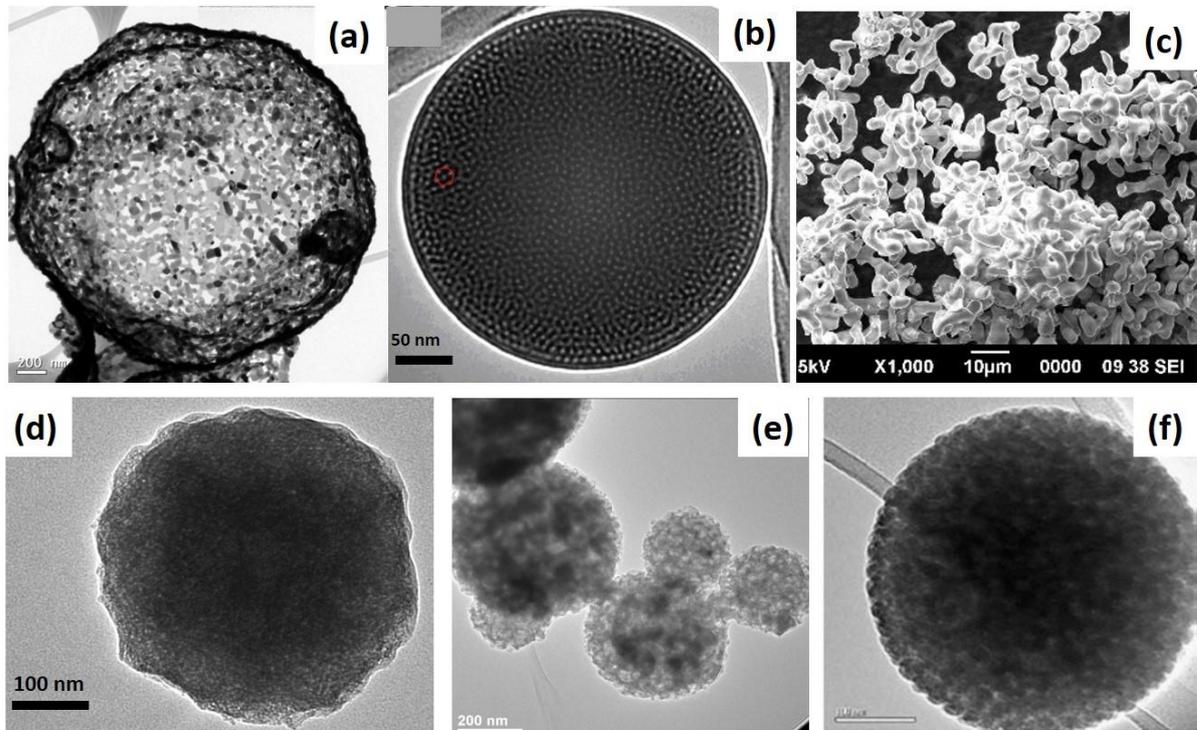
Uma vantagem desse processo é a possibilidade de escalonamento da produção em laboratório à indústria, com pequenas adaptações. Contudo, o controle na dimensão dos grãos não é eficiente, mas na produção de luminóforos para produção de lâmpadas [78,79], ou luminóforos para estudos de emissão laser em ambiente randômico [80,81], esta ampla faixa de distribuição de diâmetros não é um problema. Nesta metodologia, a gota de aerossol é um micro reator homogêneo com a mesma composição química da solução inicial, assim não ocorre a introdução de impurezas no produto sintetizado uma vez que não há contato externo ao sistema [82].

A morfologia esférica e densa das partículas não é o único resultado do processo, essa pode ser controlada basicamente a partir da composição da solução precursora. Partículas densas são favorecidas por uso de precursores altamente solúveis, com baixas taxas de evaporação, baixa concentração na suspensão ou na solução precursora, longo tempo de passagem pelos fornos e, por fim, uma matriz sólida permeável a gases [83], ou precursores que promovam uma polimerização por todo interior da gota, como por exemplo, precursores obtidos

por síntese sol-gel [24]. Por outro lado, partículas ocas serão formadas devido a criação de um gradiente de concentração do soluto durante a evaporação do solvente na gota. Com a elevada velocidade de secagem do processo, o soluto precipitará na superfície da gota. Caso a camada sólida formada seja impermeável ao solvente, a pressão resultante do aquecimento no interior da partícula levará a fragmentação. Entretanto, se a pressão dos gases envolvidos não for alta o suficiente, estes serão aprisionados no interior formando partículas sólidas ocas.

A Figura 18 apresenta diferentes partículas obtidas por pirólise de aerossol que exemplificam a utilização de matrizes inorgânicas ou híbridas, formando diferentes estruturas, densas ou porosas.

**Figura 18.** Micrografias de diferentes partículas obtidas por pirólise de aerossol (a)  $\text{LaPO}_4\text{:Pr}$ , (b) sílica mesoporosa, (c)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{:Pr,Na}$ , (d) boehmita, (e) YAG e (f)  $\text{SiO}_2$  (a partir de sílica coloidal).



**Fonte:** Adaptado de (a,c) Caiut *et. al* (2011)[78], (b) Rocha *et. al* (2010) [84], (d) Caiut *et. al* (2007) [24], (e) Riul (2017) [85] e (f) Caiut *et. al* [86].

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho teve como objetivo preparar partículas policristalinas de alumina dopadas com íons  $\text{Cr}^{3+}$ , na fase cristalina do rubi, por meio de uma metodologia inovadora, a pirólise de aerossol, bem como sua utilização em sistema compósito com potencial aplicação em sistemas fotônicos. Para tanto alguns objetivos específicos foram definidos:

2.1. Síntese de partículas  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ;

2.2. Estudo da evolução estrutural e espectroscópica da matriz de alumina luminescente, do precursor boehmita à  $\alpha$ -Alumina;

2.4. Preparação de materiais luminescentes flexíveis à base de fibroína;

2.5. Caracterização e estudos espectroscópicos dos materiais obtidos.

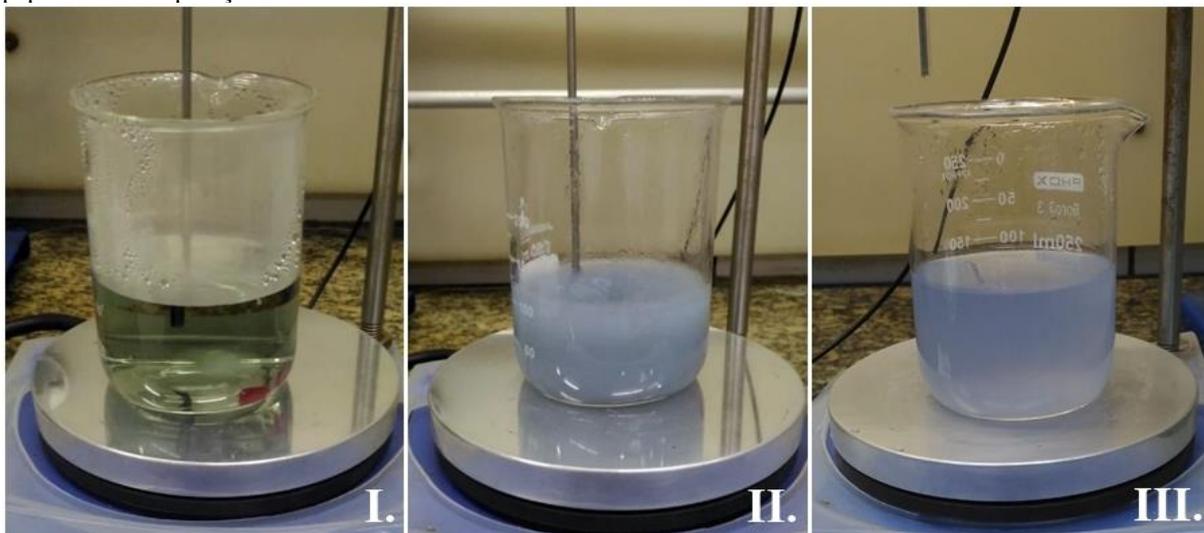
2.6. Estudos das propriedades luminescentes relativa à transição  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  para aplicações em emissão Laser e termometria.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Síntese do óxido-hidróxido de alumínio (sol de boehmita) dopado com íons $\text{Cr}^{3+}$

Em béquer contendo 150 mL de água ultrapura  $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ , sob agitação vigorosa a  $83^\circ\text{C}$ , foi adicionado 11,4 mg de cloreto de cromo (III) hexa-hidratado ( $42,8 \mu\text{mol}$ , o que equivale à 0,1% (mol/mol) de  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}^{3+}$ ), formando uma solução de cor esverdeada. Em seguida, acrescentou-se 10,04 g ( $40,8 \text{ mmol}$ ) de tri-sec-butóxido de alumínio, ocorrendo a hidrólise e condensação do alcoóxido produzindo uma suspensão turva de cor azul. Após uma hora de agitação foi adicionado, como agente peptizante, 0,195 mL de ácido nítrico numa razão de 0,07 mol de  $\text{HNO}_3$  para 1 mol de  $\text{Al}^{3+}$  mantendo a agitação e aquecimento por mais 4 h e 30 min. Após resfriar, o sol resultante, de cor azulada translúcido, foi colocado em balão volumétrico de 200 mL e avolumado, formando uma dispersão de 0,20 mol/L  $\text{Al}^{3+}$  dopado com 0,1% de  $\text{Cr}^{3+}$ . A fim de se obter sóis de boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) em diferentes dopagens, o mesmo procedimento foi realizado variando-se apenas a quantidade de matéria necessária de íons  $\text{Cr}^{3+}$  para se obter 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0% (mol/mol de  $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ ) [24]. A Figura 19, ilustra as características do meio reacional durante a síntese.

**Figura 19.** Imagens ilustrando as etapas de síntese do sol de boehmita dopado com 1,0% de íons  $\text{Cr}^{3+}$ ; **I.** Solução de  $\text{Cr}^{3+}$ ; **II.** Após adição do tri-sec-butóxido de alumínio e reações de hidrólise; **III.** Após adição do agente peptizante e evaporação do butanol.

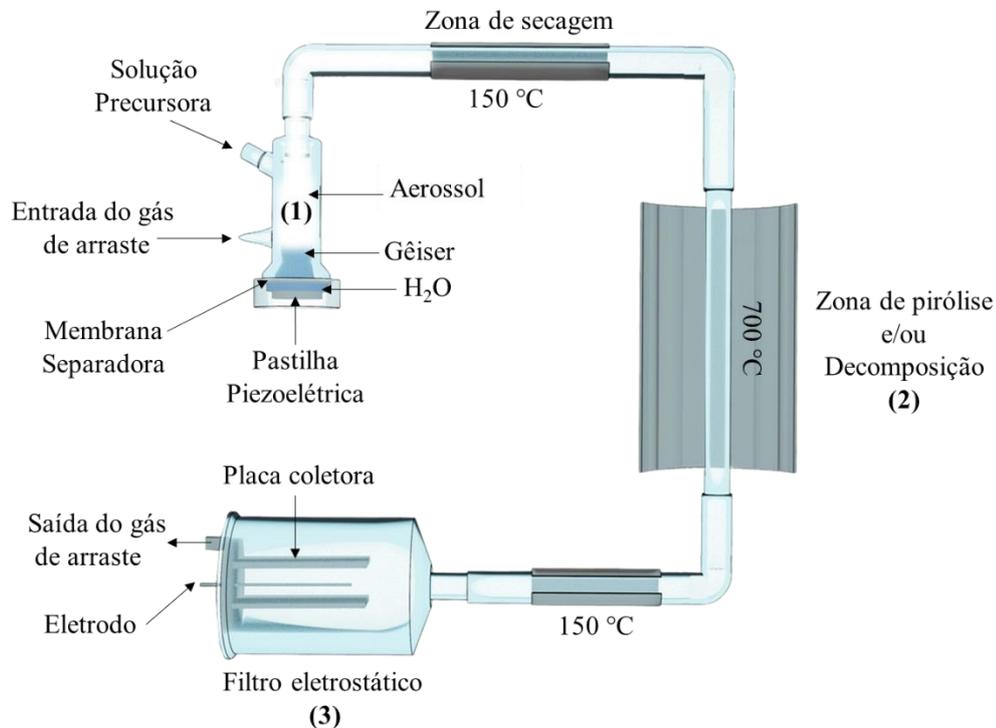


Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

### 3.2. Partículas de alumina dopadas com íons $\text{Cr}^{3+}$ por pirólise de aerossol

As partículas de alumina dopadas com íons  $\text{Cr}^{3+}$  foram preparadas via pirólise de aerossol utilizando os sóis de boehmita preparados no item 3.1. Na rota sintética, ilustrado pela Figura 20, o sol foi adicionado ao *nebulizador (1)* com auxílio de uma bomba peristáltica com velocidade controlada (100 rpm), a fim de que o volume e a concentração do sol permaneçam constantes em todo o processo. Junto ao nebulizador, foi utilizado uma pastilha piezoelétrica de frequência de 2,4 MHz, capaz de nebulizar a solução precursora. Após a formação do aerossol, por meio de um alto fluxo de ar filtrado ( $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ), as gotículas formadas foram carregadas para a primeira *zona de secagem (2)* com temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , na qual produziu-se as partículas sólidas precursoras. Em seguida, estas partículas foram encaminhadas para a *zona de decomposição (3)* com temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde se transformou no produto final. Por fim, o produto final foi coletado em *filtro eletrostático (4)* operando em  $14,5 \text{ kV}$  com temperatura de  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após coleta do pó final, uma parte da amostra foi submetida à tratamento térmico de  $700$  e  $1300 \text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

**Figura 20.** Rota sintética de partículas via pirólise de aerossol.



**Fonte:** Adaptado de Pugina et al. (2021) [81].

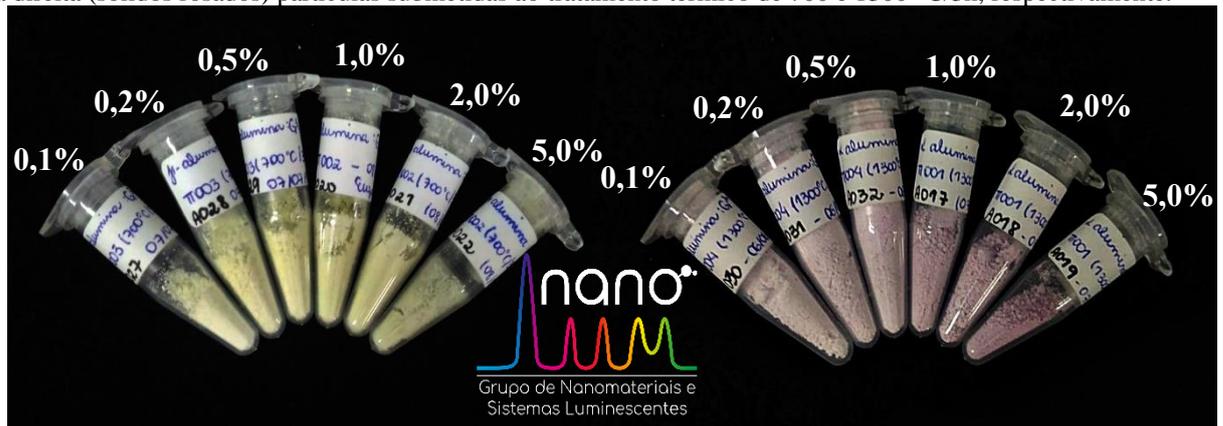
As amostras produzidas foram nomeadas da seguinte forma:

- SP\_X%Cr<sup>3+</sup>;
- TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>;
- TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>;

onde, SP refere-se às amostras obtidas diretamente da pirólise de aerossol (do inglês, *Spray Pyrolysis*), TT significa Tratamento Térmico posterior a síntese por SP e X, refere-se ao percentual de dopagem (mol/mol) do íon Cr<sup>3+</sup> em relação ao Al<sup>3+</sup>.

Na Figura 21 são apresentadas as partículas produzidas após o tratamento térmico. Destaca-se que as amostras sem tratamento térmico também apresentam cor amarela, porém não foi apresentada na Figura 21. Evidencia-se também que quanto maior a concentração de íons Cr<sup>3+</sup> presente em uma amostra, mais intensa era a sua cor.

**Figura 21.** Imagem das amostras de alumina dopadas com íons Cr<sup>3+</sup>. A esquerda (sólidos amarelo-esverdeados) e a direita (sólidos rosados) partículas submetidas ao tratamento térmico de 700 e 1300 °C/3h, respectivamente.



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

### 3.3. Extração da fibroína dos casulos do bicho da seda *Bombyx mori*

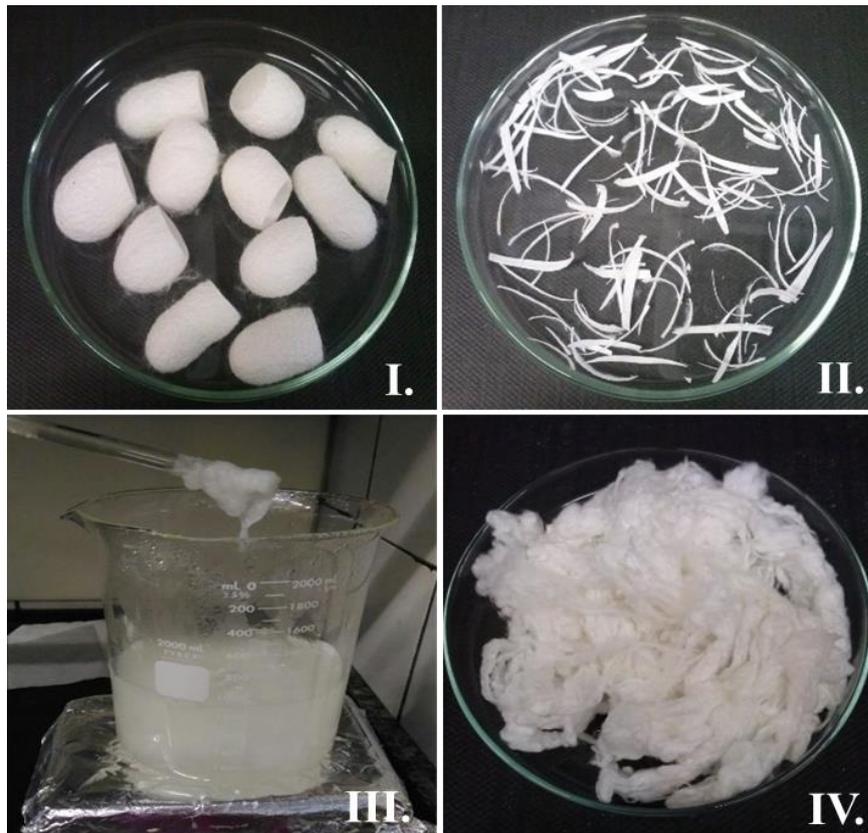
Para a obtenção dos materiais à base de fibroína de seda (SF, do inglês *Silk Fibroin*), foi realizado o processo de extração da proteína a partir dos casulos do bicho-da-seda, *Bombyx mori*, utilizando como base o protocolo desenvolvido pelo grupo de pesquisa de David Kaplan descrito por Rockwood (2011) no “Protocol Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin” [87] com pequenas adaptações. Este processo pode ser dividido em três principais etapas, as quais estão descritas abaixo. Destaca-se que os casulos utilizados foram doação da Bratac –

Fiação de Seda, a qual agradecemos pelo suporte nas pesquisas com fibroína realizadas em nosso laboratório, e em todos os processos foi utilizado água ultrapura de 18,2 MΩcm.

### 3.3.1. Remoção da sericina e extração da fibroína

Em um béquer contendo 1 L de água ultrapura, adicionou-se 2,12 g de carbonato de sódio (0,02 mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e esperou-se atingir o ponto de fervura. Em seguida, acrescentou-se 2,50 g de casulos do bicho-da-seda finamente cortados e manteve-se à fervura durante 30 min. Ao final deste processo obteve-se a remoção da sericina (dissolvida na solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e extração da SF (que se assemelha à um algodão). Em seguida, a SF foi lavada três vezes com 0,5 L de água ultrapura. Retirado o excesso de água, a fibra foi seca em estufa a 45 °C. A Figura 22, ilustra os processos desta etapa.

**Figura 22.** Ilustração das características da fibroína de seda no seu processo de extração e etapa de remoção da sericina, onde **I.** Casulos do bicho-da-seda; **II.** Casulos cortados finamente; **III.** Casulos em banho fervente de solução de carbonato; **IV.** SF seca.



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

### **3.3.2. Dissolução da fibroína de seda em LiBr**

Em béquer de vidro, empacotou-se a SF firmemente (1,73 g) e adicionou-se 7,34 mL de uma solução de brometo de lítio  $9,3 \text{ mol L}^{-1}$  cobrindo a seda. O sistema foi deixado em banho de água a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas, para a dissolução total da mesma. A SF dissolvida completamente apresenta uma cor âmbar e transparente, como ilustra a Figura 23. A solução obtida é altamente viscosa e não conteve quaisquer fibras intactas, e isso foi determinado por uma avaliação visual. Impurezas próprias dos casulos foram visíveis e foram removidas na próxima etapa.

**Figura 23.** Característica da SF dissolvida com LiBr  $9,3 \text{ mol L}^{-1}$  ao final do período de 4 horas.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

### **3.3.3. Diálise e centrifugação**

Para o sistema de diálise usou-se 1 L de água para cada 12 mL de solução de SF contido na membrana de diálise. Depois de 4 horas, realizou-se a primeira troca de água do sistema. No período de 48 horas fez-se 6 trocas de água. Após o período de diálise, removeu-se a solução de SF da membrana, colocando-a em um tubo falcon de 50 mL. Centrifugou-se com rotação de 3600 rpm durante 20 min por 3 vezes certificando-se de remover quaisquer partículas. Por fim, obteve-se uma solução de SF de 7,4% (m/v) de aspecto levemente viscoso e amarelado.

**Figura 24.** Ilustração das características do sistema. Em **I.** Na etapa de diálise e em **II.** Solução de SF final.



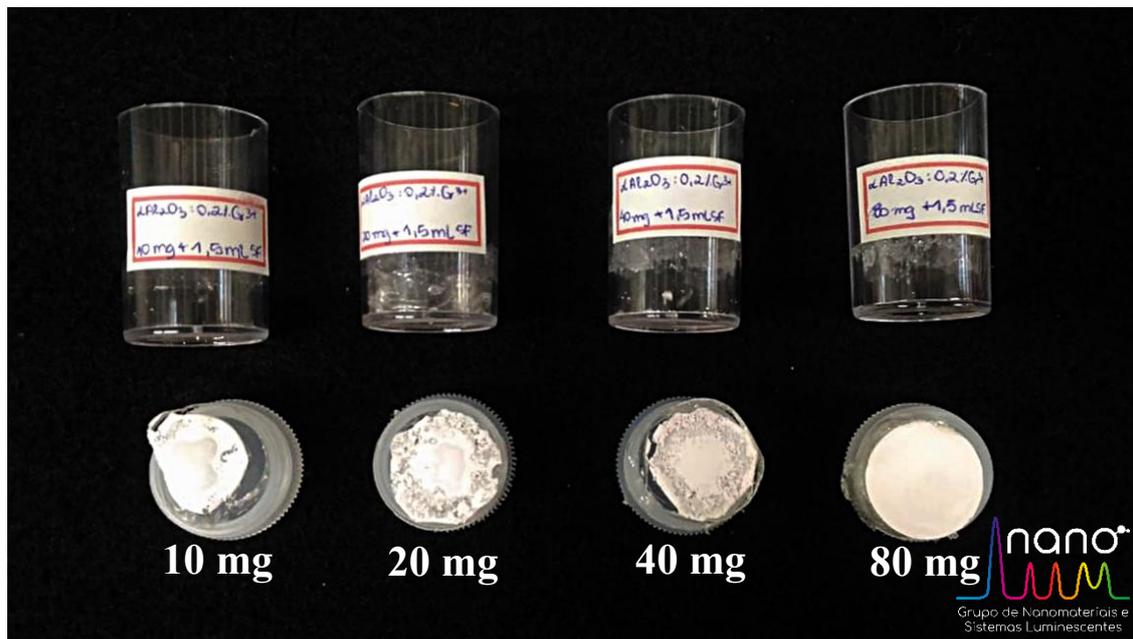
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

### 3.4. Materiais luminescentes à base de fibroína

Em um pote de acrílico cristal de 2 cm de diâmetro, foi adicionado 0,5 mL de solução de SF 7,4% (m/v) obtida como descrito no item 3.3. Em seguida, dispersou-se quantidades variadas 10, 20, 40 e 80 mg de partículas sólidas das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> na SF agitando levemente por aproximadamente 1,5 min, sonicando por 45 s e agitando novamente por mais 1 min e 30 s. Logo após, o sistema foi colocado em estufa a 40 °C, permanecendo em repouso. Antes de secar totalmente, foi adicionado mais 1,0 mL de SF mantendo o aquecimento até a secagem total.

Os materiais obtidos neste item foram nomeados da seguinte forma FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>, onde FO, refere-se ao compósito a base de fibroína de seda autossuportada assumindo características opacas e rígidas, SF, refere-se ao compósito a base de fibroína de seda e Y, refere-se as quantidades de partículas adicionadas sendo 10, 20, 40 e 80 mg. A Figura 25 apresenta as características dos filmes obtidos.

**Figura 25.** Materiais luminescentes à base de fibroína, FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>. Sequência utilizando as amostras TT1300°C/3h\_0,2%Cr<sup>3+</sup> variando a quantidade em massa de partículas.



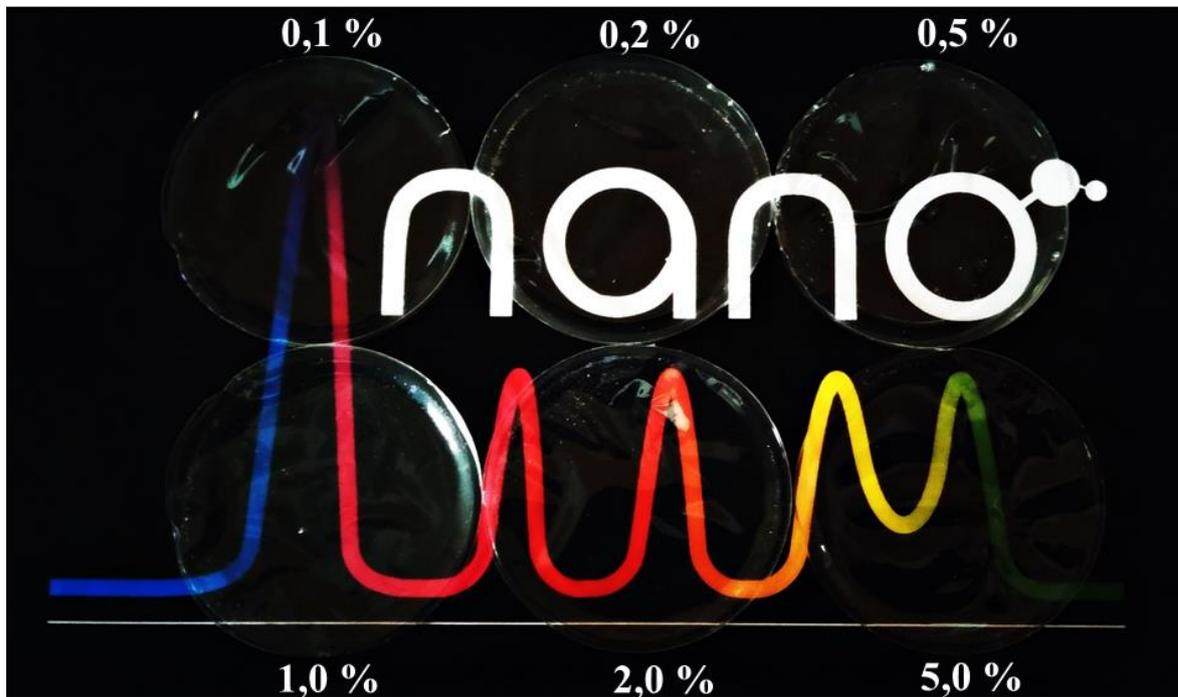
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

### 3.5. Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína (autossuportados)

Em placa de Petri plástica de diâmetro de 5,5 cm, foi adicionado 2,0 mL de SF (extraído como descrito no item 3.3.). Em eppendorf contendo 500  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O ultrapura, foi dispersado 1,5 mg de partículas de rubi (amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>) utilizando o ultrassom por 30 s, agitando por mais alguns segundos e repetindo o processo por pelo menos 3 vezes. Após a dispersão das partículas, a suspensão obtida foi adicionada à placa contendo SF. Em seguida, adicionou-se mais 0,5 mL de SF, cuidadosamente e com movimentos circulares, agitou-se o sistema e encaminhou-os para estufa a 50 °C por aproximadamente 4 h.

Os materiais obtidos neste item foram nomeados da seguinte forma FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>, onde FT, refere-se ao compósito a base de fibroína de seda autossuportada assumindo características transparentes e flexíveis. A Figura 26 apresenta as características dos filmes obtidos neste item.

**Figura 26.** Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína, amostras FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>. Sequência utilizando as partículas TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>, com as respectivas dopagens 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 e 5,0%.



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

### 3.6. Estudo Teórico Emissão Laser Randômico

Os cálculos feitos em colaboração com o Prof. Dr. André Moura operaram na linguagem de programação Python, utilizando como referência um estudo que fez uma comparação experimental e teórica para o laser randômico de NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [88,89]. O rubi pode ser descrito como um sistema de 3 níveis de energia ( $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ ) com populações  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ . O laser de excitação promove os íons Cr<sup>3+</sup> do estado fundamental ( $|1\rangle$ ) para o estado  $|3\rangle$ . Do estado  $|3\rangle$ , tem-se transições fonônicas rápidas para o nível  $|2\rangle$ , de onde se tem a transição laser em aproximadamente 694 nm.

As populações desses níveis podem ser determinadas pelo sistema de equações de taxa acopladas a seguir:

$$\frac{dn_3}{dt} = (n_1 - n_3) \sigma_{exc} \frac{K(t)}{h\nu_{exc}} - \frac{n_3}{\tau_3} \quad (\text{Equação 10})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{n_3}{\tau_3} - \frac{n_2}{\tau_2} - (n_2 - n_1) \sigma_{RL} \frac{E_{RL}}{h\nu_{RL}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -(n_1 - n_3) \sigma_{exc} \frac{K(t)}{h\nu_{exc}} + \frac{n_2}{\tau_2} + (n_2 - n_1) \sigma_{RL} \frac{E_{RL}}{h\nu_{RL}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\frac{dE_{RL}}{dt} = \beta \frac{n_2}{\tau_2} - \frac{E_{RL}}{\tau_{RL}} + (n_2 - n_1) \sigma_{RL} \frac{E_{RL}}{h\nu_{RL}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = N_0 - \text{densidade de íons Cr}^{3+} \quad (\text{Equação 14})$$

Nessas equações,  $\sigma_{exc}$  é a seção de choque (média) no comprimento de onda de excitação;  $K(t)$  é a energia por unidade de tempo por unidade de área;  $\tau_3$  é o tempo médio de relaxação do estado  $|3\rangle$  para o estado  $|2\rangle$ ;  $\tau_2$  é o tempo de vida médio do nível  $|2\rangle$ ;  $\sigma_{RL}$  é a seção de choque para a transição laser;  $E_{RL}$  é o número de fótons laser no meio difuso (para determinar a energia basta multiplicar pela energia de um fóton –  $h\nu_{RL}$ );  $\tau_{RL}$  é o tempo médio que os fótons permanecem no meio difuso;  $\beta$  é um parâmetro adimensional que indica que somente uma fração pequena dos íons que relaxam espontaneamente no estado  $|2\rangle$  geram fótons que ficam no meio difuso e podem estimular outros íons à relaxarem.

Os parâmetros de referência[90] utilizados na simulação foram:

$$N_0 = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_{exc} = 10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\tau_3 = 5 \times 10^{-8} \text{ s}$$

$$\tau_2 = 3 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$$\tau_{RL} = 10 \text{ ps}$$

$$\sigma_{RL} = 0,7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

$$\beta = 0,1$$

$K(t)$  – considerou-se como um pulso quadrado de largura 5 ns – como a resposta dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  é lenta e foi usado um laser de nanosegundo, o formato do pulso não exerce influência significativa.

#### **4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO**

Para a caracterização estrutural e espectroscópica dos materiais obtidos, realizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET) com as partículas dispersas em água e sonicadas por 5 minutos, para esta análise utilizou-se o microscópio JEOL JEM-100CX II 100 kV, localizado na Faculdade de Medicina da USP-RP. A difratometria de raios X (DRX) foi realizada com as partículas na forma de pó, à temperatura ambiente, utilizando o difratômetro modelo D2 Phaser da Bruker-AXS, com radiação  $K\alpha$  do ânodo de cobre e escaneamento de  $\theta/2\theta$  acoplado, passo de  $0,05^\circ$ , tempo por passo de 0,5 s, rotação da amostra de 7 rpm, gerador de 30 kV / 10 mA, fenda de divergência de 0,6 mm, anteparo de dispersão de ar a 3 mm, fenda Soller a  $2,5^\circ$  e detector Lynxeye no modo 1 dimensão. A termogravimetria (TG), foi realizada no equipamento Q600-SDT da TA Instruments, com massa média inicial de 7 mg, sob fluxo de ar de 100 mL/min e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1300^\circ\text{C}$ . A espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi realizada à temperatura ambiente com pastilhas de brometo de potássio (KBr,  $\geq 99\%$  de pureza) no espectrômetro IRPrestige-21 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer pela Shimadzu, com passo de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  e 20 scans. A espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, foram realizadas no equipamento UV/Vis/NIR Lambda 1050 WB da Perkin Elmer utilizando como branco o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\geq 99\%$  de pureza) e analisando a região de 250 a 800 nm, equipamento pertencente ao Grupo de Física de Materiais - Instituto de Física da UFG, Goiás. A espectroscopia de fotoluminescência, foi realizada à temperatura ambiente utilizando o fluorímetro Fluorog (Jobin-Yvon) Spex F2121 acoplado ao Triax 550, lâmpada de Xe (Ozone free), fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e monocromadores duplos para excitação. As curvas de decaimento de fotoluminescência foram realizadas no mesmo equipamento, utilizando um Fosforímetro 1934 D e uma lâmpada pulsada de xenônio. As medidas de emissão laser randômico foram realizadas utilizando um laser Oscilador Paramétrico Ótico (OPO), com largura do pulso de 7 ns e taxa de repetição de 10 Hz, localizado no laboratório no Departamento de Física da UFPE/Recife em colaboração com o Prof. Dr. Anderson Stevens Leonidas Gomes. Estudos teórico de emissão laser randômico foi realizado em colaboração com o Prof. Dr. André de Lima Moura da UFAL, Campus Arapiraca/Alagoas. As análises de termometria foram realizadas utilizando o fluorímetro Fluorog com sistema externo de resfriamento e aquecimento

(Linkam Scientific Instruments) variando de 77 a 677 K (-196 a 404 °C) e leituras com intervalo de 30 K (30 °C), no Instituto de Química da UNICAMP e em colaboração com o Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho.

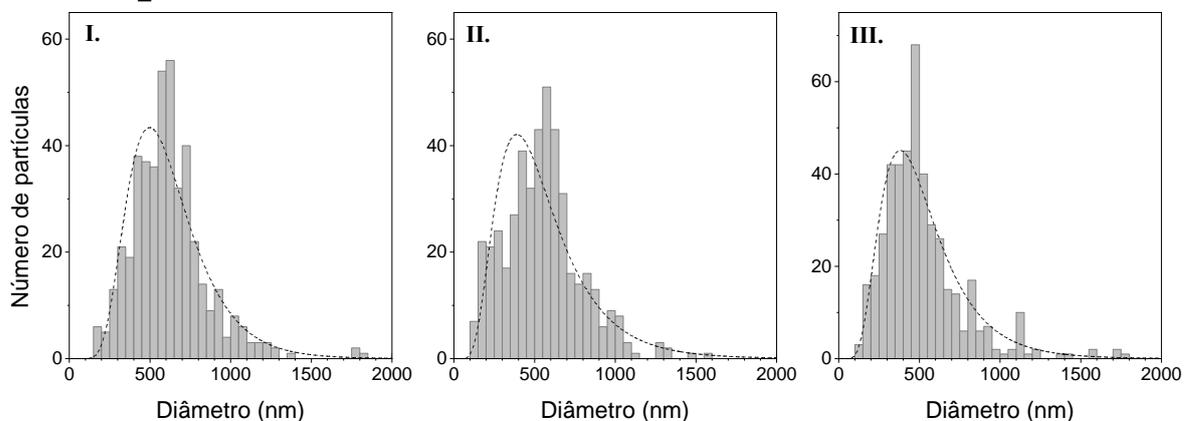
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A pirólise de aerossol permite obter partículas de dimensões nano e micrométricas com grãos esféricos de alta pureza, pois cada gota de aerossol produzida pode ser considerada como um micro reator homogêneo com a mesma composição química da solução inicial [83]. Por meio desta técnica, foi possível determinar a distribuição de diâmetro das partículas produzidas por esta via sintética.

Para cada amostra e utilizando o programa ImageJ, contou-se 450 partículas obtendo-se faixa de diâmetro similares, variando de ~ 100 a 2000 nm. Pela distribuição de partículas ajustada com uma curva log-normal (Figura 27) obteve-se tamanho médio e valor de largura à meia altura de, respectivamente, 544 nm e 407 nm para as amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>; 497 nm e 390 nm para TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e 408 nm e 366 nm para TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. A tendência de diminuição no tamanho médio e no valor de largura à meia altura observada está coerente, uma vez que o aquecimento, de forma geral, causa a densificação e diminuição do tamanho da partícula. Analisando os resultados obtidos neste projeto e comparando com resultados reportados na literatura, pode-se inferir que estes se mostram coerentes com os descritos por Caiut et al. (2007) [24], cujo diâmetro médio encontrado por ele foi de 500 nm e distribuição de tamanho entre 100 e 2000 nm. Ressalta-se que a morfologia e distribuição de diâmetro das partículas não sofreram influência da concentração do íon dopante, visto que todas as amostras apresentaram perfil da distribuição de diâmetro semelhantes.

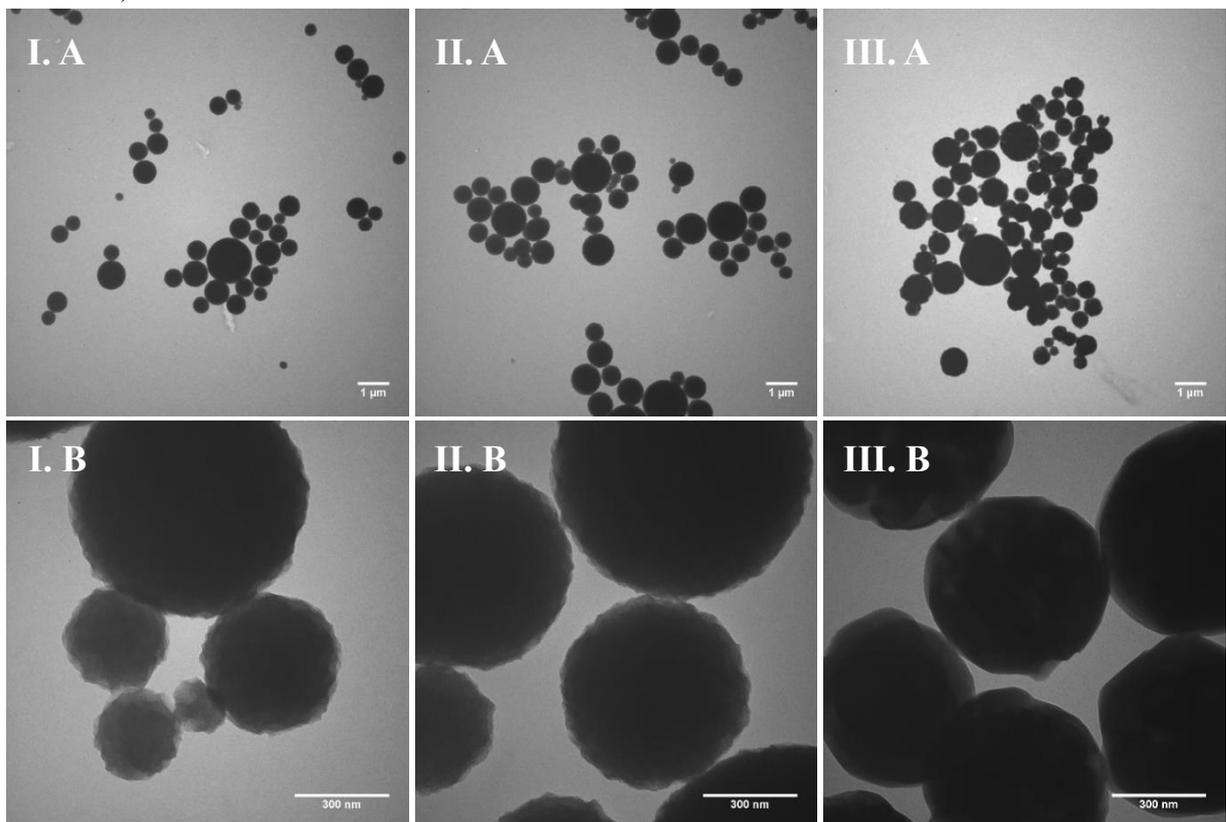
**Figura 27.** Distribuição de população. Em **I.** amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>; **II.** TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e **III.** TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

A Figura 28 apresenta a morfologia das partículas produzidas e suas modificações em função do tratamento térmico. Nota-se que, tanto a distribuição de tamanho (Figura 27), quanto as micrografias-MET (Figura 28. A) exibem distribuição heterogênea de diâmetros, característico da metodologia de síntese utilizada neste trabalho, a pirólise de aerossol. Ao analisar as micrografias da Figura 28. B, verifica-se que a morfologia das partículas produzidas são esferas densas e regulares, além de manter suas características após tratamento térmico de 700 °C/3h e sofrer pequenas alterações na superfície ao serem tratadas termicamente a 1300 °C/3h, tais alterações podem ser associadas ao processo de cristalização e reestruturação do retículo cristalino nas partículas.

**Figura 28.** Micrografias MET. Em **I.** amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>; **II.** TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e **III.** TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **A** ilustra a distribuição de tamanho das partículas produzidas com ampliação de 10 mil vezes (escala de 1µm) e em **B**, a morfologia das partículas produzidas com ampliação a 100 mil vezes (escala de 300 nm).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

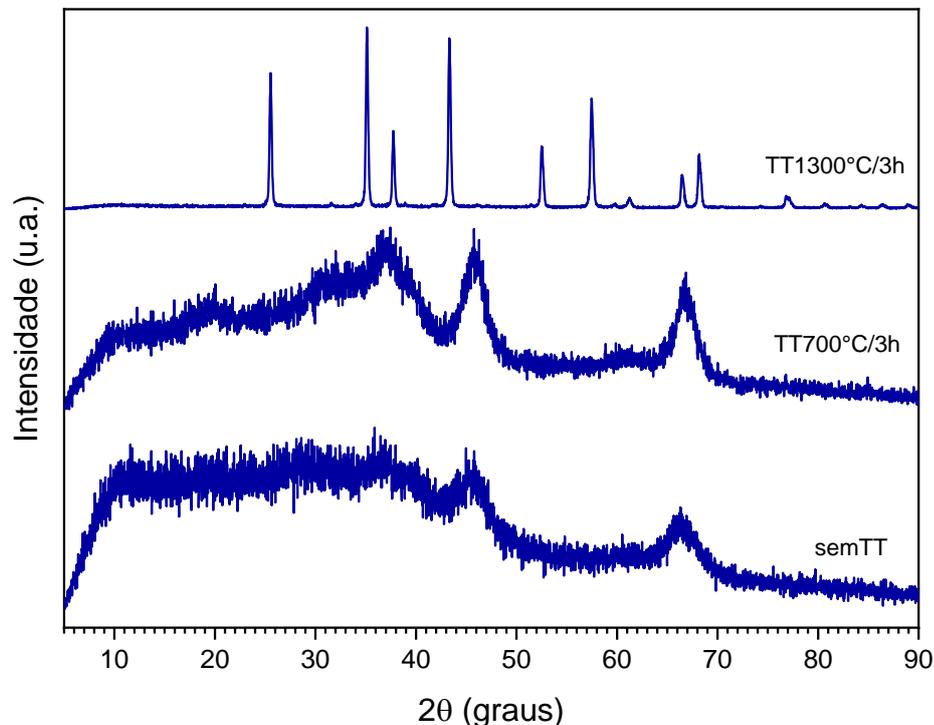
De modo geral, pode-se inferir que as amostras, mesmo após serem submetidas ao tratamento térmico de 1300 °C/3h, apresentaram boa estabilidade morfológica em função da

temperatura, visto que permaneceram esféricas, com pequena variação na distribuição de tamanho e apresentaram baixo índice de sinterização e coalescência.

## 5.2. Difratometria de Raios X

A temperatura, a velocidade de aquecimento e o tempo de tratamento térmico são fatores muito importantes para o arranjo estrutural e a cristalinidade do material em questão [91]. Neste sentido, a Figura 29 ilustra a evolução estrutural das amostras sem e com tratamento térmico adicional de 700 e 1300 °C/3h.

**Figura 29.** Difratogramas de raios X de pó para as amostras dopadas com 0,2% Cr<sup>3+</sup> em diferentes condições de tratamento térmico.



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 29, nota-se que as partículas obtidas diretamente da pirólise de aerossol (sem tratamento térmico posterior, SP), em comparação às demais partículas que foram submetidas ao tratamento térmico, apresentam baixa cristalinidade e não foram observados os picos de difração para os planos característicos do precursor boehmita. Isso se deve ao fato de que o óxido-hidróxido utilizado, sob diferentes condições de

tratamento térmico apresenta uma série de transformações de fases polimórficas até chegar ao coríndon (alfa-alumina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [19].

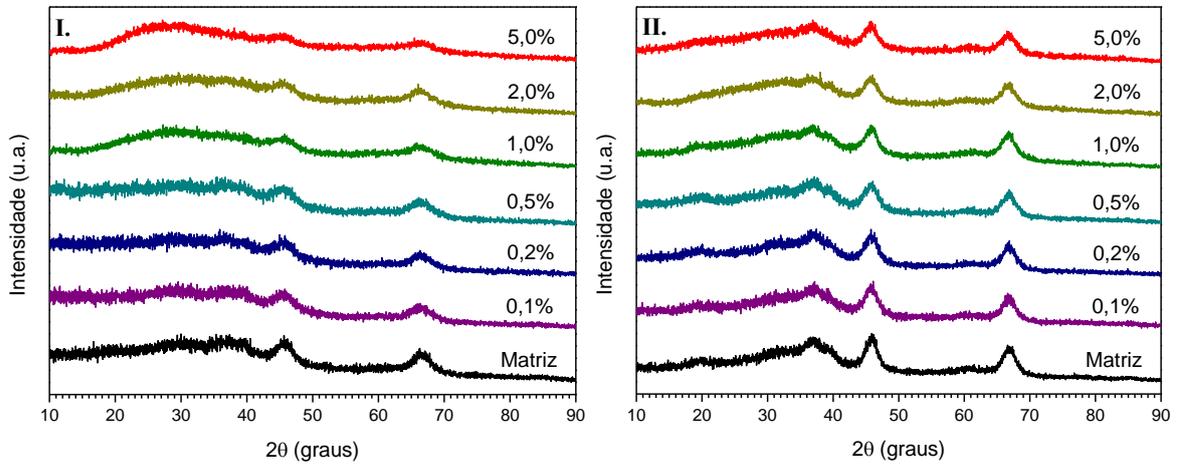


Sendo assim, nestas condições de temperatura (700 °C), a boehmita se decompõem e se transforma em gama-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), confirmado pelo difratograma de DRX que apresentou picos pouco resolvidos, em  $2\theta$  igual à 45,6° e 66,6° relativos aos planos (400) e (440), respectivamente, da fase  $\gamma$ -alumina, com uma estrutura em espinélio, grupo espacial Fd-3m [92]. Estes picos de difração tornaram-se mais finos e intensos após o tratamento térmico à 700 °C/3h, mas a presença ainda dos picos alargados é uma característica da desordem existente no retículo cristalino para a fase cúbica presente na  $\gamma$ -alumina, uma alumina de transição [93]. No trabalho realizado por Caiut et al. (2009) [92] para síntese similar, contudo, à 500 °C na zona de pirólise, observou-se também uma baixa cristalinidade para a amostra obtida diretamente por pirólise de aerossol (SP), consequência do tempo reduzido (poucos segundos) que as partículas permanecem na zona de pirólise. Já as partículas submetidas ao tratamento térmico de 1300 °C/3h apresentam-se bem cristalinas, exibindo picos finos e definidos, relativos aos planos de difração para a  $\alpha$ -alumina, o que constatou a importância da temperatura e tempo de aquecimento na estruturação do material desejado.

A Figura 30 ilustra as pequenas diferenças estruturais obtidas nos materiais sob a mesma temperatura e com diferentes percentuais de dopagem de íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Embora os picos para as amostras SP sejam menos definidos, há evidências da formação da  $\gamma$ -alumina caracterizada pelos picos alargados nas regiões de  $2\theta$  igual à 46° e 67° referentes aos planos (400) e (440) [94]. Contudo, a concentração de dopantes influenciou na organização estrutural da matriz, de modo que quanto maior a quantidade de íons  $\text{Cr}^{3+}$  menor a definição dos picos em  $2\theta$  igual à 46° e 67°. No grupo, resultados similares foram observados em alumina dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , naquele caso, a diferença dos raios ( $\text{Eu}^{3+}$ : 1,07 Å e  $\text{Al}^{3+}$ : 0,53 Å) dificultava a formação da fase  $\gamma$ -alumina em amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas termicamente [85,92]. No trabalho de Monteiro et al. (2008) [93], obteve-se  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  na fase  $\gamma$  com temperatura de 800 °C e a fase  $\alpha$  após 1000 °C, enquanto que as amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pura apresentou a fase  $\gamma$  à 700 °C e a fase  $\alpha$  após 900 °C. Já neste trabalho, a diferença entre os raios é menor ( $\text{Cr}^{3+}$ : 0,62 Å e  $\text{Al}^{3+}$ : 0,53

Å) [95], mas a amostra obtida por pirólise de aerossol (SP) com maior concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  possuem os picos relativos à  $\gamma$ -alumina bem menos resolvidos [93].

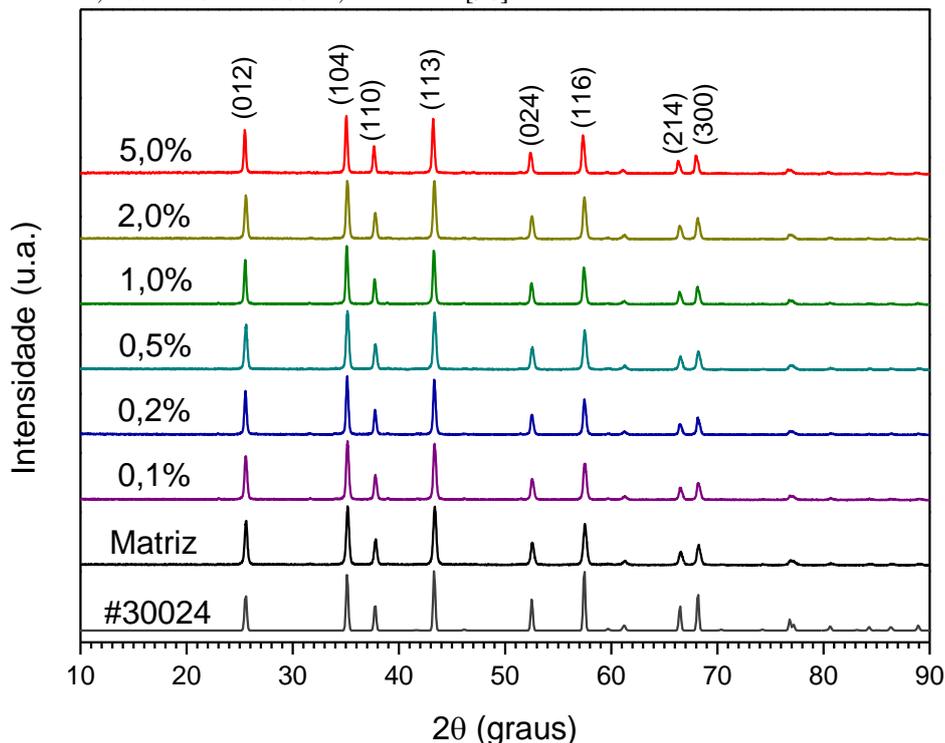
**Figura 30.** Difratogramas de raios X de pó para as amostras: em **I.** SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

A Figura 31 apresenta difratogramas das amostras submetidas à tratamento térmico de 1300 °C/3h. Em todas as amostras foram identificadas picos característicos à  $\alpha$ -alumina de fase trigonal sendo a região de  $2\theta = 25,6^\circ$  referente ao plano (012);  $35,1^\circ$  (104);  $37,8^\circ$  (110);  $43,3^\circ$  (113);  $52,5^\circ$  (024);  $57,5^\circ$  (116);  $66,5^\circ$  (214) e  $68,2^\circ$  (300) [96,97]. Os resultados de DRX obtidos mostram que a metodologia empregada neste trabalho proporcionou a produção do material na fase de interesse. Destaca-se que não houve alteração significativa nas posições dos picos em função da concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$ , isso mostra que estes incorporam-se na rede cristalina substituindo íons de  $\text{Al}^{3+}$  sem alterar os ângulos de ligação [96].

**Figura 31.** Difratogramas de raios X de pós para as amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> comparadas à um padrão obtido na literatura, ICSD CODE #30024, referência [98].



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

A equação de Scherrer pode ser descrita como:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{Equação 15})$$

onde, *FWHM* (do inglês, *Full Width at Half Maximum*) é a largura à meia altura;  $\lambda$ , o comprimento de onda da radiação incidente ( $\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e  $D_{hkl}$  diâmetro médio do cristalito.

A partir dos difratogramas (Figura 31) e utilizando a equação de Scherrer foi possível estimar o tamanho médio dos cristais em cada uma das amostras. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 1. Comparando estes dados com os obtidos pela microscopia eletrônica de transmissão, pode-se dizer que o material produzido é policristalino, composto por um conjunto de cristalitos.

**Tabela 1.** Diâmetro médio de cristalito ( $D_{hkl}$ ) calculados para a matriz e as amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e a média da estimativa do tamanho de cristalito.

<b>Amostra</b>	<b>D<sub>(012)</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>(104)</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>(110)</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>D<sub>(113)</sub></b> <b>(nm)</b>	<b>Média</b> <b>(nm)</b>
Matriz_TT1300°C/3h	27	28	26	26	27
TT1300°C/3h_0,1%Cr <sup>3+</sup>	28	28	27	27	27
TT1300°C/3h_0,2%Cr <sup>3+</sup>	33	32	31	31	32
TT1300°C/3h_0,5%Cr <sup>3+</sup>	27	26	25	27	26
TT1300°C/3h_1,0%Cr <sup>3+</sup>	33	32	31	31	32
TT1300°C/3h_2,0%Cr <sup>3+</sup>	27	26	26	27	27
TT1300°C/3h_5,0%Cr <sup>3+</sup>	34	32	30	32	32

**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

Na literatura encontram-se diversos valores de tamanho de cristalito para a  $\alpha$ -alumina em função da metodologia empregada na produção do material. Assim, analisando os valores de cristalito calculados e a tendência que eles apresentam, pode-se dizer que a quantidade de íons não exerce uma influência significativa e as variações encontradas podem ser associadas à metodologia empregada. Como por exemplo, pode-se citar, a síntese hidrotermal produzindo tamanho médio de cristalito de 100 nm a 40  $\mu$ m [99], o método Pechini de 49 a 61 nm [100,101] e o sol-gel (xerogel) variando de 45 a 55 nm [91]. Comparando os valores obtidos neste projeto com os encontrados na literatura, tem-se que a metodologia via pirólise de aerossol é capaz de produzir partículas com menor tamanho de cristalito.

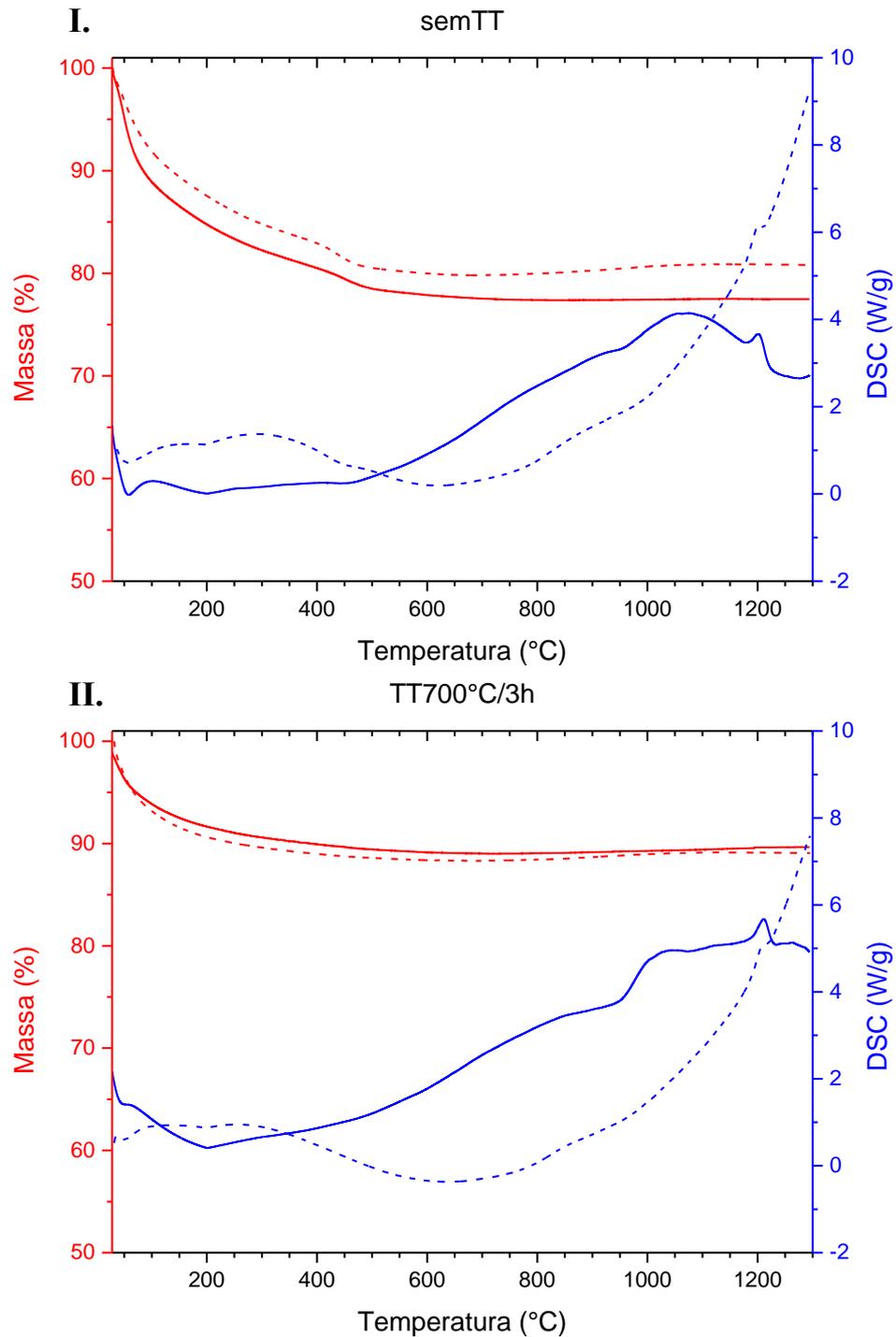
### 5.3. Análise Termogravimétrica

Por meio da Análise Termogravimétrica (TGA) bem como da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi possível estudar processos de perda de massa no material produzido, mudança da fase cristalina, como também a influência da concentração de íon dopante na matriz de alumina. Esta análise foi realizada para todas as amostras produzidas neste projeto, porém como os resultados obtidos são semelhantes, optou-se por apresentar as curvas de TGA e DSC apenas da matriz e da amostra dopada com 0,2% de Cr<sup>3+</sup> (Figura 32). A partir das curvas de TGA nota-se que há um maior percentual de perda de massa para as amostras que não foram

submetidas à posterior tratamento térmico (cerca de 10% a mais). Este fenômeno pode ser relacionado ao número de moléculas de água estrutural e adsorvida presentes nestas amostras, visto que pelos resultados de DRX o tempo de tratamento térmico foi suficiente para promover a modificação da fase boehmita para a alumina de transição no material. Nos termogramas apresentados foi possível observar pelo menos dois fenômenos distintos que podem ser divididos em dois estágios. O primeiro estágio se estende até a faixa de 200 °C, que pela DSC, observa-se processos endotérmicos correspondente à evaporação de água adsorvida à superfície e processos exotérmicos referentes à decomposição de subprodutos oriundos da reação e agentes adicionados no processo de síntese – como por exemplo o butanol e nitrato – gerando óxidos de nitrogênio gasosos [102]. O segundo estágio, região acima de 200 °C, compreende-se processos de perda de água estrutural, desidratação e desidroxilação, como também transições de fase cristalina da matriz. O pico exotérmico alargado centrado na região de 350 °C refere-se à cristalização da alumina amorfa em alumina de transição,  $\gamma$ -alumina [18,24], enquanto que os picos na região de 860, 1080 e 1200 °C correspondem às transições de fase  $\delta$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ , respectivamente [18].

Na literatura, há trabalhos que estudam mudanças na temperatura de transição de fase da alumina em função da natureza e concentração do íon adicionado, como por exemplo, o trabalho apresentado por Zhu et al. (2015) [103], mostra que a adição de 2% de íons  $\text{Eu}^{3+}$  provocou um aumento de 13 °C na temperatura de transição de fase da  $\theta \rightarrow \alpha$ -alumina e no trabalho de Rossignol et al. (2001) [104] com a adição dos seguintes íons dopantes (percentual em mol/peso) de Ba (2,7%); Mg (1%); Pr (1,4%); La (1,4%) e Ce (1,4%) provocou um aumento da temperatura de transição da  $\theta \rightarrow \alpha$ -alumina em 8; 94; 135; 30 e 135 °C, respectivamente. Contudo, analisando os termogramas obtidos, nota-se que os íons  $\text{Cr}^{3+}$  nas concentrações utilizadas provocam pequena variação da temperatura de transição ( $\theta \rightarrow \alpha$ ) da matriz, ( $\Delta T_{\text{máx}}$  igual à 7 °C, para dopagem de 5% de íons  $\text{Cr}^{3+}$ ).

**Figura 32.** Termogramas obtidos da análise térmica sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em **I.** amostras SP e em **II.** TT700°C/3h. TGA, curva em vermelho (— e ----) e DSC, em azul (— e ----). Linha contínua (—) refere-se à matriz pura e a pontilhada (----) à amostra dopada com 0,2% de Cr<sup>3+</sup>.



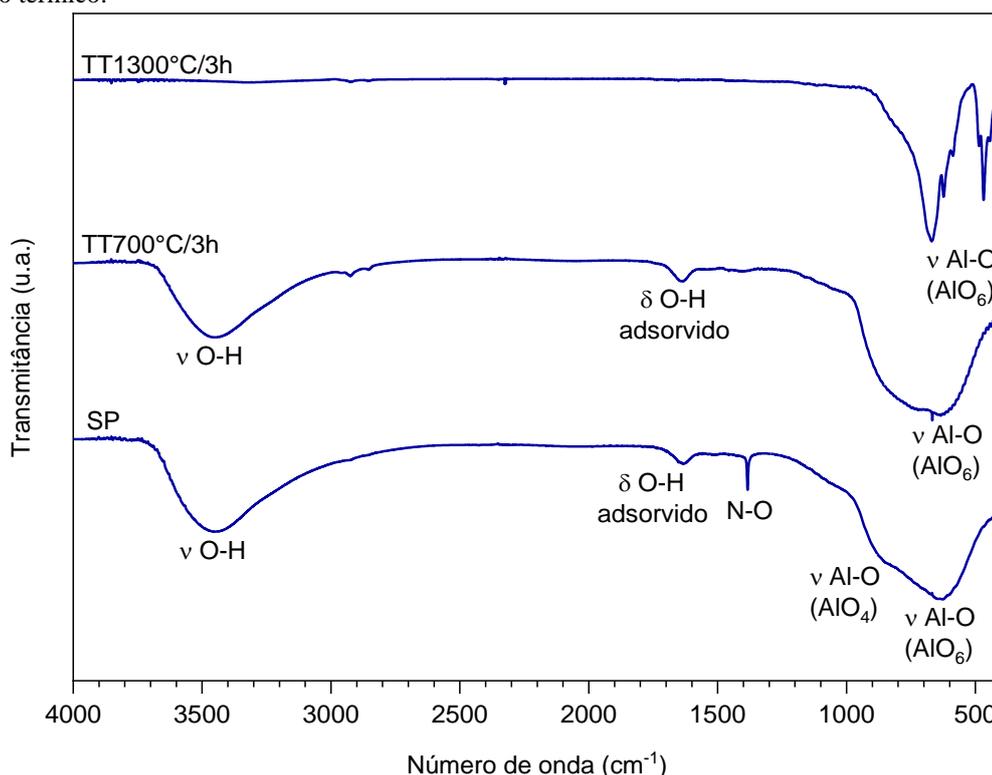
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

#### 5.4. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), assim como na análise de DRX, permitiu investigar mudanças que ocorreram na estrutura da matriz em função da temperatura e concentração de íons dopantes.

A Figura 33 ilustra a influência da temperatura nas propriedades espectroscópica das amostras dopadas com 0,2% de íons  $\text{Cr}^{3+}$ , fornecendo informações que auxiliaram na elucidação estrutural das partículas produzidas. Por meio destes, foi possível observar diferentes modos vibracionais referentes às fases  $\gamma$  e  $\alpha$ -alumina, bem como a presença de outros átomos presentes nas amostras em questão.

**Figura 33.** Espectros de FTIR para as amostras dopadas com 0,2% de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em diferentes condições de tratamento térmico.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

A  $\gamma$ -alumina apresenta estrutura de espinélio (grupo espacial Fd-3m), na qual os cátions de alumínio ocupam sítios octaédricos (16 sítios de 32 disponíveis) preferencialmente, como

também, sítios tetraédricos (8 sítios de 64 disponíveis) [19,105]. Segundo Krishna Priya et al. (1997), para aluminas de transição, se a coordenação for octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ) espera-se modos de estiramento ( $\nu$ ) e deformação ( $\delta$ ) na região de 500 a 750  $\text{cm}^{-1}$  e 350 a 450  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [106]. Já para a coordenação tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ) os modos de estiramento e deformação estão entre uma faixa estrita de 750 a 850  $\text{cm}^{-1}$  e 250 a 320  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [106]. Rinaldi (2005) relata, que os espectros de FTIR para aluminas de transição nanocristalina apresentam a sobreposição dos diferentes modos de estiramento e de flexão das unidades  $\text{AlO}_6$  e  $\text{AlO}_4$ , não permitindo boa diferenciação das bandas relacionadas a cada modo vibracional das unidades tetraédrica e octaédrica [107].

Já o coríndon, segundo Mo et al. (1993), apresenta grupo de ponto  $D^6_{3d}$  possuindo seis vibrações ativas no infravermelho localizadas nas regiões de 637, 568, 442, 385, 585 e 400  $\text{cm}^{-1}$  [108]. Além destas frequências, segundo Barker (1963), modos proibidos também podem ser observados, cujas frequências são 439, 448, 450, 459, 598  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que 448 e 598  $\text{cm}^{-1}$  possuem intensidade comparável aos modos permitidos, como consequência de distorções do retículo cristalino da  $\alpha$ -alumina em dimensões nanocristalinas [109]. No trabalho de Nguyen, onde o autor sintetizou partículas de  $\alpha$ -alumina dopadas com íons  $\text{Cr}^{3+}$  pelo método do estado sólido foi identificado bandas nas regiões de 641, 607, 553, 485 e 420  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento da ligação Cr-O [110].

Com bases nos valores das regiões de bandas de absorções e nos perfis espectrais de referência, pode-se inferir que os espectros (Figura 33) das amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> apresentam modos vibracionais correspondentes a  $\gamma$ -alumina, enquanto que a amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> modos referentes à  $\alpha$ -alumina. Observa-se também uma banda alargada na região de 3450  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda de menor intensidade na região de 1635  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, ao estiramento ( $\nu$ ) e deformação angular ( $\delta$ ) da ligação oxigênio-hidrogênio ligados ao alumínio [111]. A banda estreita localizada na região de 1385  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída aos nitratos residuais decorrentes do meio reacional [24,112] e constata-se redução e/ou ausência da mesma para as amostras submetidas ao tratamento térmico. Entretanto, comparando o perfil espectral das amostras SP e com TT700°C/3h, há uma pequena alteração na região de 850  $\text{cm}^{-1}$ , onde sugere-se que as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentam coordenação octaédrica preferencialmente [96].

Para as amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>, foi possível identificar bandas na região de 700 a 500 cm<sup>-1</sup> e 500 a 400 cm<sup>-1</sup> que demonstram a formação da  $\alpha$ -alumina, sendo 587 e 443 cm<sup>-1</sup> atribuídas aos modos de estiramento e deformação do AlO<sub>6</sub>, respectivamente. Outro indício da formação da  $\alpha$ -alumina, é o aparecimento de bandas mais resolvidas nas regiões de 590 e 442 cm<sup>-1</sup>, referentes ao  $\nu$ -AlO<sub>4</sub> e  $\delta$ -AlO<sub>6</sub>, respectivamente [106].

Para esta análise, não foi possível verificar a influência da concentração de íons dopantes na  $\gamma$ -alumina, pois, como apresentado na Figura 34.I. e II., não se observou mudanças nos perfis espectrais em função da concentração de íons Cr<sup>3+</sup>. Já para a  $\alpha$ -alumina, como mostra na Figura 34.III.A, observou-se uma pequena variação e deslocamento da banda na região de 489 cm<sup>-1</sup>, que pode ser associada à alta concentração de íons dopantes na matriz, uma vez que a ligação Cr-O apresenta modo de estiramento nesta região (487 e 632 cm<sup>-1</sup>) [110,113].

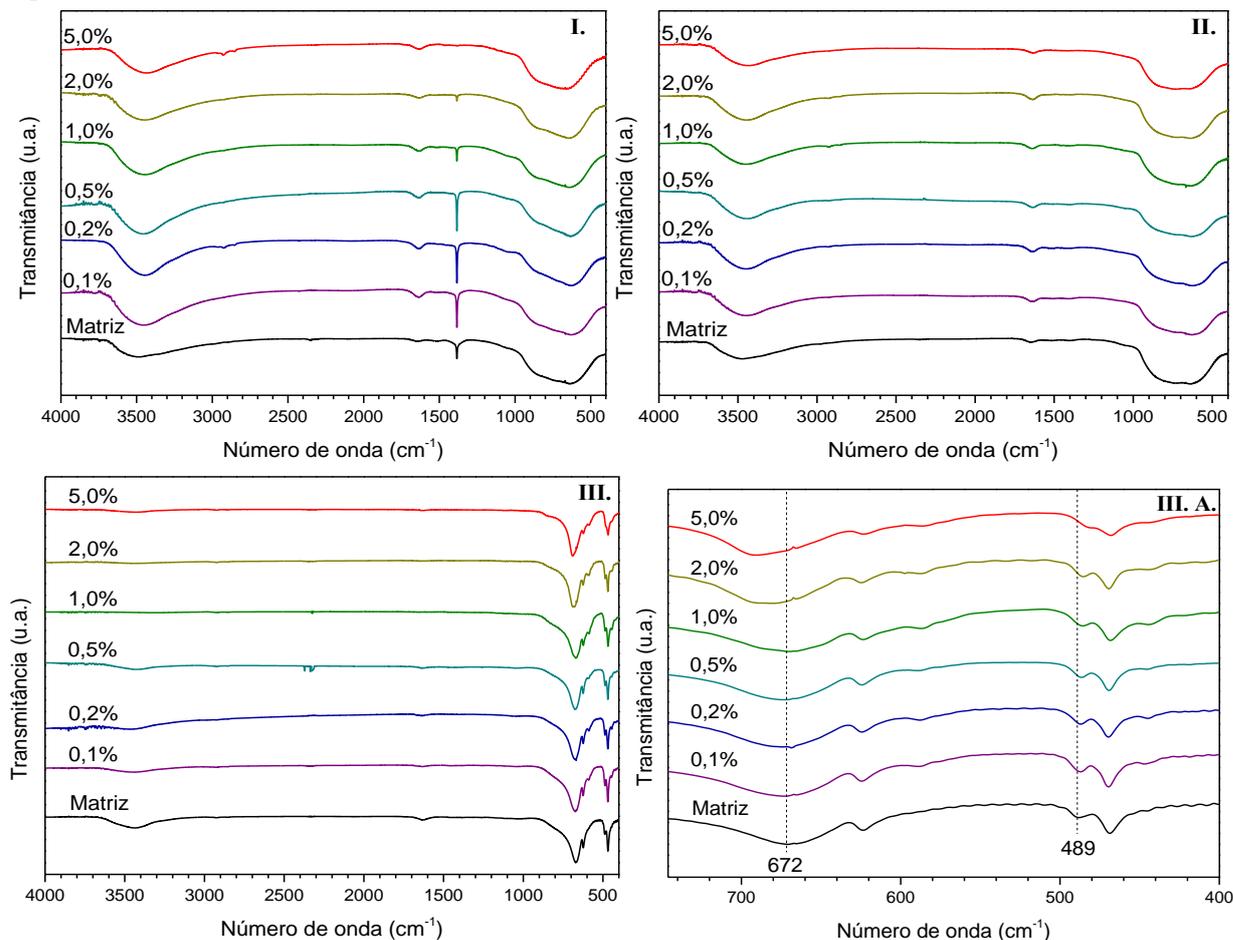
A Tabela 2, sumariza os valores de número de onda encontrados neste trabalho bem como valores e atribuições com base na literatura.

**Tabela 2.** Valores de absorções na região do infravermelho e suas respectivas atribuições com base na literatura.

Fase cristalina	Região Espectral (cm <sup>-1</sup> )		Atribuição
	Referencia	Neste trabalho	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500 a 750 [24,106,107,111,112]	730 sh e 640	$\nu$ Al – O (oct)
	350 a 450 [24,106,107,111,112]	*	$\delta$ Al – O (oct)
	750 a 850 [24,106,107,111,112]	840 sh	$\nu$ Al – O (teth)
	250 a 320 [24,106,107,111,112]	*	$\delta$ Al – O (teth)
	3450 [24,111]	3450	$\nu$ O – H (Al)
	1636 [24,111]	1635 ad	$\delta$ O – H (Al)
	1385 [24,112]	1385 imp	N – O
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	421 [106]	422	$\delta$ Al – O (oct)
	442 [106]	444	$\delta$ Al – O (oct)
	458 [114]	469	$\delta$ Al – O (oct)
	485 [110]	487	$\nu$ Cr – O
	585 [106]	586	$\nu$ Al – O (oct)
	638 [110]	632	$\nu$ Cr – O
	645 [110,114]	670	$\nu$ Al – O (oct)

$\nu$  = estiramento;  $\delta$  = deformação; oct = ambiente octaédrico; teth = ambiente tetraédrico; ad = adsorvido; sh = ombro; br = alargado; imp = resíduo decorrente da síntese; \*não observado, devido à limitação da região espectral do equipamento utilizado.

**Figura 34.** Espectros de FTIR para todas as amostras. Em **I.** amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>, em **II.** TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **III.** TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **A.** refere-se à ampliação na região onde observou-se mudança no perfil espectral das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

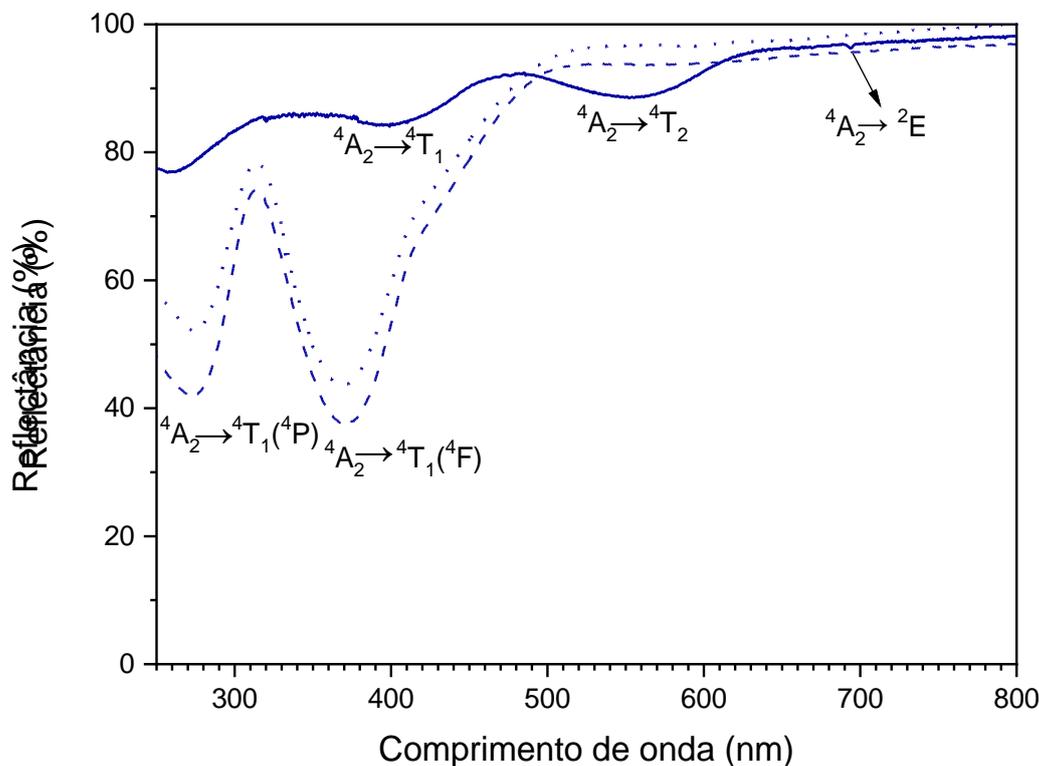
### 5.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis

Como já apresentado nas Figuras 19 e 21, a cor foi um primeiro indício de transformações estruturais e espectroscópicas em função da temperatura e concentração de íons dopante em todos os processos de sínteses dos materiais. Assim, diferentemente das técnicas de caracterização anteriores, a Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis permitiu observar mudanças de ambos parâmetros.

A Figura 35, apresenta a evolução estrutural das amostras dopadas com 0,2% de íons Cr<sup>3+</sup>, obtidas diretamente do sistema da pirólise de aerossol e com tratamento térmico adicional

de 700 e 1300 °C/3h. Por meio destes espectros foi possível identificar bandas de absorção características do cromo em diferentes ambientes de coordenação.

**Figura 35.** Espectros de reflectância difusa mostrando a evolução da amostra dopada com 0,2% de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em diferentes condições de tratamento térmico. Linha pontilhada (.....) refere-se a amostra SP; a tracejada (---) amostra TT700°C/3h e a contínua (—) amostra TT1300°C/3h.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

Segundo Orgel, em seu artigo “*Ion Compression and the Colour of Ruby*” publicado na revista Nature em 1957, íons  $\text{Cr}^{3+}$  dissolvidos em uma matriz vítrea, óxidos ou hidratos deveriam exibir a cor verde, cujo espectro eletrônico de absorção na região do UV-Vis seriam observadas bandas alargadas referentes às transições eletrônicas  $d-d$  do nível fundamental  ${}^4A_2$  para os níveis excitados  ${}^4T_2$  e  ${}^4T_1$  com máximos de absorção nas regiões de 574 e 405 nm (hidratos) e 650 e 450 nm (vidros), respectivamente [115]. No entanto, na matriz de alumina observa-se um efeito anômalo (como descrito por Orgel em suas observações de 1957) em função da fase cristalina e da quantidade de íons dopantes [115,116]. Deste modo, no sistema de rubi, pequenas quantidades de íons  $\text{Cr}^{3+}$  substituem os íons  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina, por conseguinte é observado a cor vermelha, porém ao adicionar altas concentrações

de íons  $\text{Cr}^{3+}$  neste mesmo sistema, a cor verde pode ainda ser observada. Essa diferença de cor observada foi explicada pela variação da magnitude do campo cristalino que podem estar associadas à distância de ligação Cr – O, como também variação na densidade eletrônica [115].

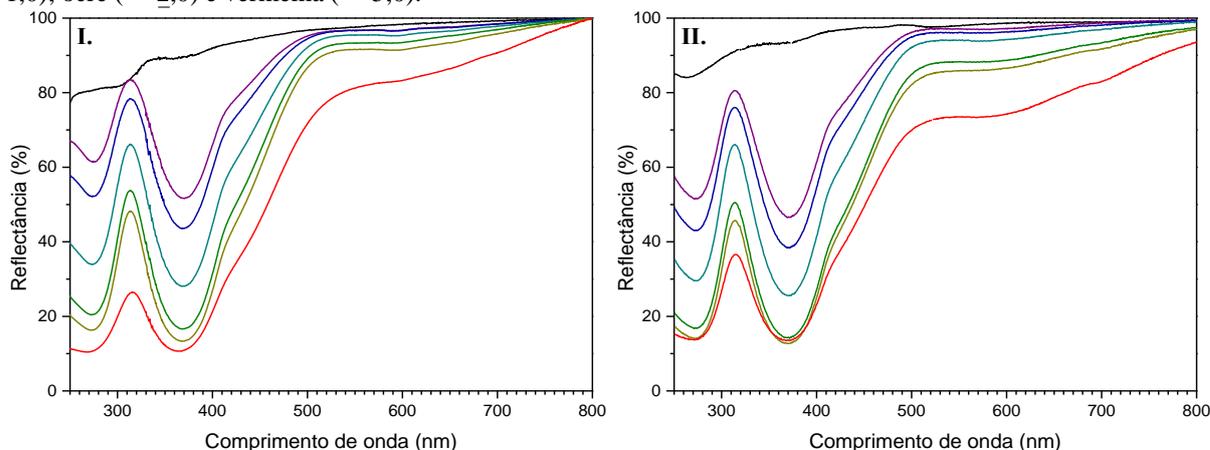
As amostras SP e TT700°C/3h (linhas pontilhadas e tracejadas, respectivamente) de cor amarelo-esverdeado exibem bandas alargadas com comprimento de onda máximos na região de 270 e 370 nm, atribuídas à transição eletrônica do estado fundamental  ${}^4\text{A}_2$ , para os estados excitados  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  e  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ , respectivamente [116], como também, um ombro na região de 445 nm, resultado da distorção imposta ao sítio do  $\text{Cr}^{3+}$  que pode remover a degenerescência do nível  ${}^4\text{T}_1$ .

A banda mais intensa em 370 nm, segundo Salek et al. (2016) [116], está em concordância com a estrutura de espinélio observado para a  $\gamma$ -alumina (grupo espacial Fd-3m, Figura 35). Pois a presença de sítios octaédricos distorcidos na fase espinélio, permite a mistura dos orbitais 3d com os orbitais 4s e 4p, relaxando a regra de Laporte, ou seja, a banda relativa à transição  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ , terá sua intensidade ampliada, com deslocamento para menores comprimentos de onda e aparecimento de ombros.

Já a amostra TT1300°C/3h (linha contínua) exibe bandas de absorção alargadas na região de 270, 400 e 550 nm características das transições  $d-d$  permitidas por spin do nível fundamental  ${}^4\text{A}_2$  para os níveis excitados  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ ,  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$  e  ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ , respectivamente do  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $d^3$ , em ambiente octaédrico nesta matriz de alumina. A cor rosa-violeta das partículas produzidas foi resultado das bandas de absorção na região do azul ( ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ) e do verde-amarelo ( ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ). Foi possível observar também uma pequena banda fina na região de 694 nm referente à transição proibida  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  [97].

A Figura 36 apresenta os espectros de reflectância de todas as amostras sem e com tratamento térmico de 700 °C/3h. Para todas as amostras identificou-se as bandas referentes às transições características dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  em simetria octaédrica muito distorcida, devido sua estrutura de espinélio, porém com o aumento da concentração de íons dopantes observa-se um alargamento das mesmas, bem como, a transição  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$  fica mais intensa em 550 nm, e aparecimento de ombros na região de 450, 600 e 700 nm, devido a diminuição da distância  $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$  e tendência de distorção na simetria do íon  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura da  $\gamma$ -alumina.

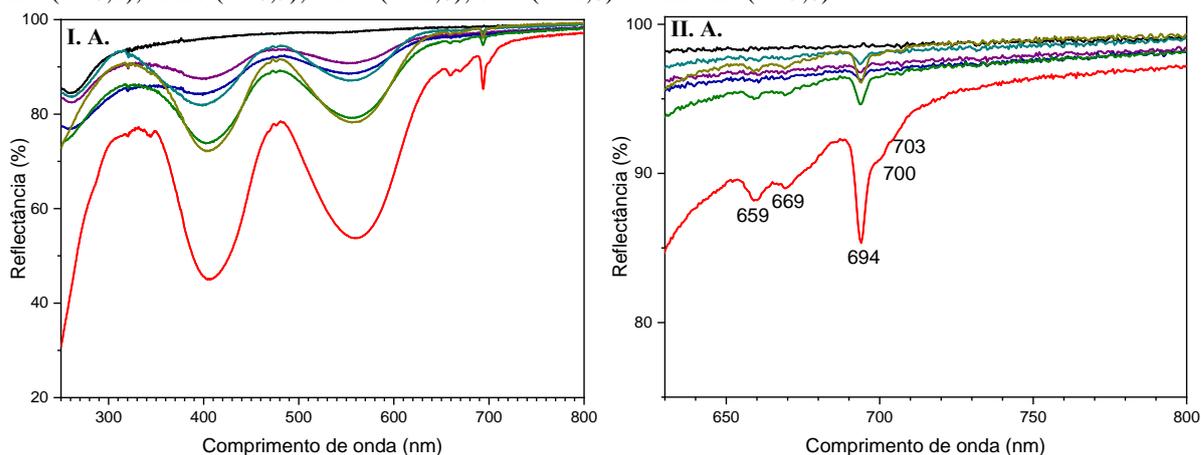
**Figura 36.** Espectro de reflectância difusa. Em I. amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e em II. amostras TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

A Figura 37 apresenta os espectros de reflectância difusa de todas as amostras com tratamento térmico de 1300 °C/3h. A partir dos espectros apresentados nota-se que com o aumento da concentração de íons dopantes há o aparecimento de transições e ombros na região de 660 a 705 nm, como ilustrado na Figura 37.II. Este fenômeno é resultado do acoplamento spin-orbita do nível <sup>2</sup>E, provocando transições vibrônicas devida à alta concentração de íons Cr<sup>3+</sup> [43].

**Figura 37.** Espectro de reflectância difusa. Em I. amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e em II. zoom ilustrando as transições vibrônicas. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: preta (— matriz); roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

A partir dos espectros de reflectância difusa obtidos e utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano para configuração  $d^3$  em campo octaédrico, calculou-se o valor do desdobramento do campo cristalino e parâmetros de Racah (B e C), como apresentado na Tabela 3. Destaca-se que nos espectros obtidos o máximo de absorção das transições  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  e  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  apresentaram pequenos deslocamentos, porém a razão de energia das transições ( ${}^4T_1 / {}^4T_2$ ) entre as amostras foi similar, aproximando-se de 1,37. Sendo assim, utilizou-se a amostra TT1300°C/3h\_0,2%Cr<sup>3+</sup> para determinar tais parâmetros e com base nos valores obtidos e a metodologia utilizada, pode-se inferir que os mesmos estão de acordos com os encontrados na literatura [117–119].

**Tabela 3.** Valores calculados para os parâmetros do campo cristalino em  $\text{cm}^{-1}$ .

Amostra	${}^4T_1$	${}^4T_2$	Dq	B	C	Dq/B
TT1300°C/3h_0,2% Cr <sup>3+</sup>	24738	18018	1810	658	2829	2,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> sintético [117,118]	24691	17794	1773	645	3110	2,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> natural [119]	24993	18170	1830	732	3111	2,5

Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

Os parâmetros de Racah são medidas de repulsão intereletrônica dos orbitais  $d$  do centro metálico em um determinado sistema. Dentre os dois parâmetros avaliados, o B é o mais importante, pois o mesmo apresenta maior contribuição e, além disso, é capaz de indicar o grau de covalência de um sistema, por meio do parâmetro nefelauxético ( $\beta$ ). Para o íon livre Cr<sup>3+</sup> são encontrados valores de  $B_0$  e  $C_0$  igual à 918 e 3850  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [120], assim a razão entre  $B/B_0$  pode-se determinar o parâmetro  $\beta$ . Uma interpretação física deste valor é que quanto mais inferior à 1, maior o grau de expansão da densidade eletrônica nos orbitais  $d$ , em outras palavras, maior o grau de covalência. Por exemplo, neste trabalho, para os valores da amostra descrita na Tabela 3, obteve-se o valor de 0,76 para o parâmetro nefelauxético.

Por meio da espectroscopia de reflectância difusa também é possível obter valores de *band gap* de sólidos, de modo que tais valores, para uma determinada matriz, podem variar em função do método de síntese, a fase cristalina, como também da presença e quantidade de íons dopantes na mesma. Para a alumina são reportados valores experimentais de *band gap* na faixa

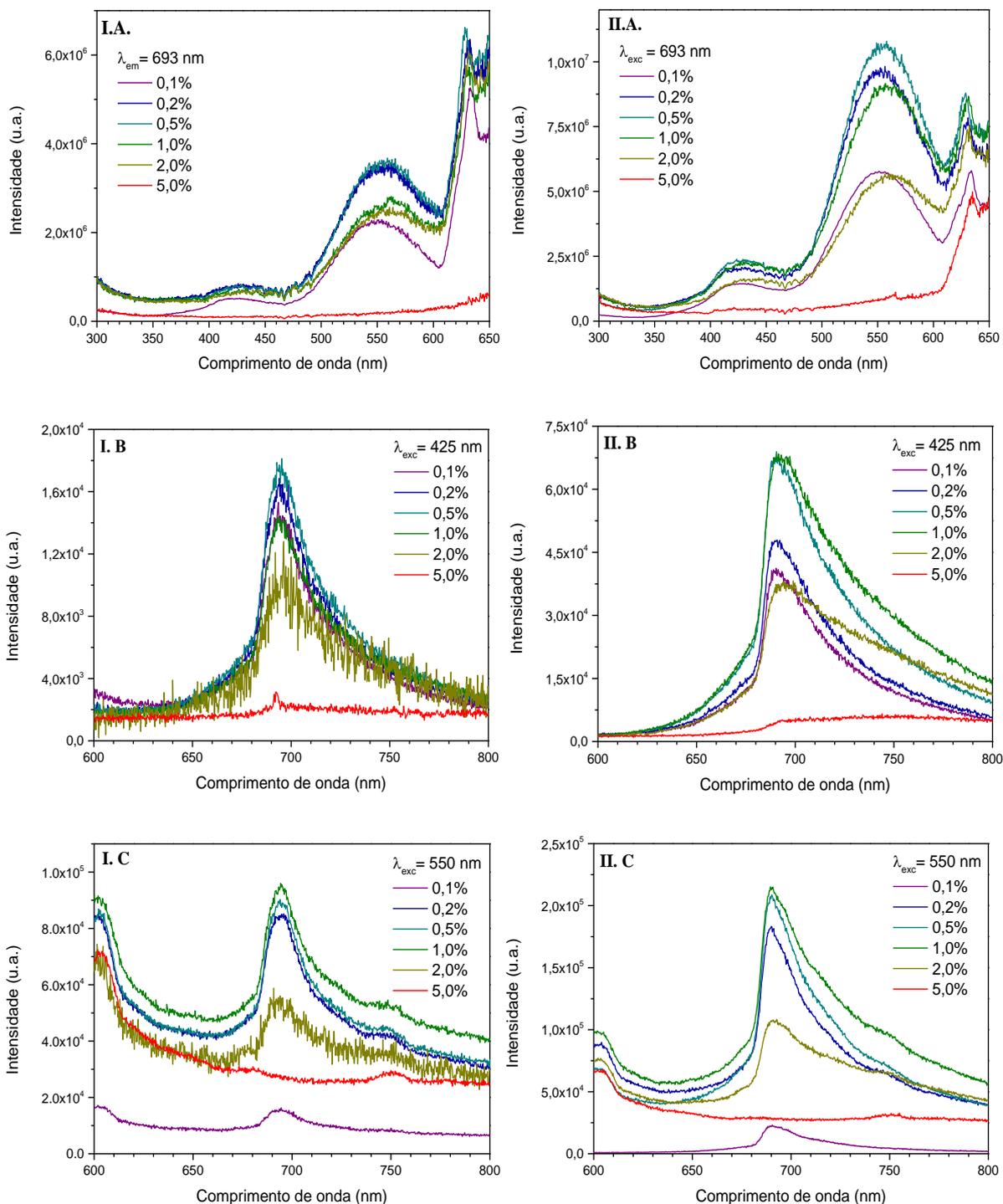
de ~ 9 a 7 eV, sendo 8,8 eV para monocristal de rubi ( $\alpha$ -alumina) [121] e 7,2 eV para filmes finos ( $\gamma$ -alumina) [122]. Neste trabalho, devido à limitação espectral do equipamento utilizado, não foi possível determinar valores de *band gap*.

## 5.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

Foram realizadas análises de fotoluminescência para todas as amostras produzidas e, como esperado, observou-se, com maior resolução, a emissão das linhas-R para as amostras tratadas a 1300 °C/3h, as quais exibem espectros de excitação e emissão característicos do íon  $\text{Cr}^{3+}$  inserido na estrutura do coríndon, o rubi.

A Figura 38 ilustra a evolução espectroscópica de todas as dopagens antes e depois do tratamento térmico a 700 °C/3h. A partir dos espectros apresentados, nota-se diferenças entre as amostras no que se diz respeito à concentração de íons dopantes, como também ao tratamento térmico. Destaca-se que para a aquisição de tais espectros, as condições de análises foram constantes, exceto a necessidade de se utilizar fendas mais abertas para observar os resultados apresentados para a alumina de transição, amostras SP\_X% $\text{Cr}^{3+}$  e TT700°C/3h\_X% $\text{Cr}^{3+}$ .

**Figura 38.** Espectros de fotoluminescência mostrando a evolução das amostras de diferentes dopagens. Em **I.** refere-se às amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** às amostras TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **A.** são os espectros de excitação, ambos monitorando  $\lambda_{em} = 693$  nm. Em **B.** espectros de emissão, ambos monitorando  $\lambda_{exc} = 425$  nm. Em **C.** espectros de emissão, ambos com  $\lambda_{exc} = 550$  nm. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

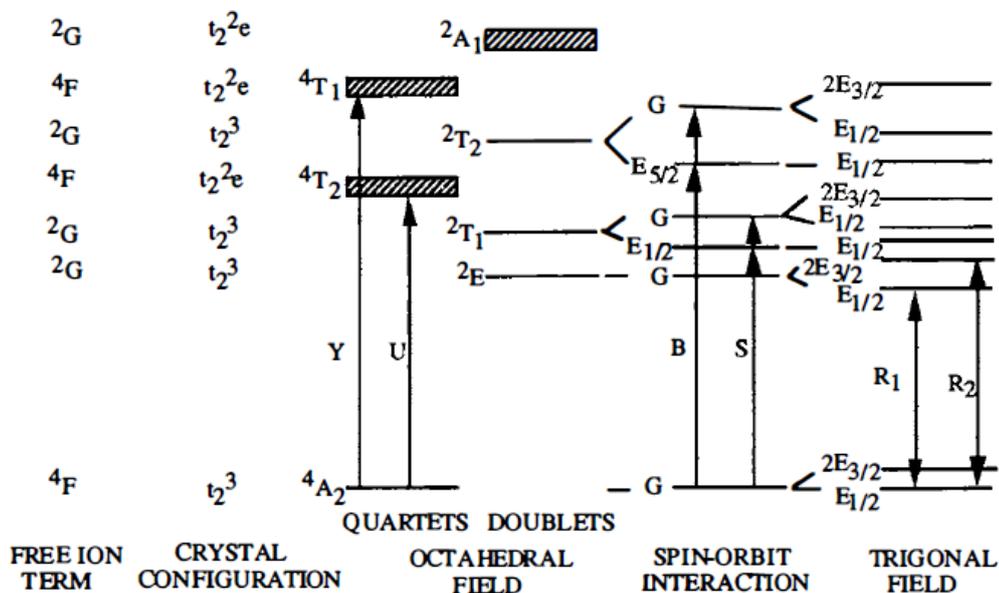
Em ambas situações, sem e com tratamento térmico, (Figura 38. I.A. e II.A), observou-se nos espectros de excitação, para as amostras com dopagem de até 2,0%, duas bandas alargadas nas regiões de 430 e 550 nm e o início de uma banda mais alargada acima da na região de 630 nm, atribuídas às absorções do  $\text{Cr}^{3+}$  em sítio octaédrico distorcido, referentes, respectivamente, às transições permitidas por spin do estado fundamental  $^4\text{A}_2$  para os estados excitados  $^4\text{T}_1$  e  $^4\text{T}_2$  e também à transição monitorada  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$ . Já os espectros de emissão (Figura 38) apresentaram uma banda alargada com máximo centrado na região de 694 nm referente à transição proibida  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ . Destaca-se que nos diferentes comprimentos de onda de excitação, as amostras exibiram perfil espectral diferentes entre si, indicando que os íons  $\text{Cr}^{3+}$  apresentam sítios de simetria distintos na  $\gamma$ -alumina.

Inicialmente, os espectros de excitação diferem dos espectros de absorção (Figura 36 e 37). A evidente diferença de intensidade para a transição  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  era esperada para o íon no retículo altamente distorcido da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; uma vez que, nesta estrutura de espinélio – grupo espacial Fd-3m – o nível  $^4\text{T}_1$  é despovoado diretamente ao nível  $^4\text{A}_{2g}$  [116] como consequência, a transição  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  tem maior intensidade que a transição  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ , na Figura 38.A. Já os espectros de emissão (Figura 38 (B e C)) para as amostras SP e TT700°C/3h são característicos de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em ambiente de coordenação distorcido; e o máximo em 693 nm foi consequência da elevada eficiência de emissão do  $\text{Cr}^{3+}$ , grupo espacial R-3C, como ocorre na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esta linha de emissão é muitas vezes utilizada como uma sonda local para mudanças de fase na alumina [93,116,123].

Especificamente no rubi, os níveis  $^4\text{T}_1$  e  $^4\text{T}_2$  estão envolvidos na excitação do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . Desta forma, nos espectros de excitação observou-se bandas largas Y e U (ver notação na Figura 39), resultado de transições eletrônicas envolvendo os orbitais  $t_{2g}$  e os orbitais  $e_g$ . [43]. Os tempos de vida nestes níveis são relativamente curtos (na ordem de nanosegundos) [124] assim, os elétrons excitados, decaem rapidamente de forma não-radiativa para o nível metaestável  $^2\text{E}$  (tempo de vida na ordem de milisegundos) [43,124] promovendo uma transição radiativa, cujo espectro de emissão exhibe linhas finas na região de 694,3 nm ( $\text{R}_1$ ) e 692,8 nm ( $\text{R}_2$ ), também conhecida como linhas-R, resultante do desdobramento do nível energético  $^2\text{E}_g$  nos subníveis  $^2\text{E}_{1/2} (\bar{E})$  e  $^2\text{E}_{3/2} (2\bar{A})$ , linhas  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , respectivamente. [43,97,125]. A Figura 39 ilustra a perturbação do sítio octaédrico do  $\text{Al}^{3+}$  pela substituição pelo  $\text{Cr}^{3+}$ , ou seja, o íon  $\text{Cr}^{3+}$  com pequena diferença de raio e mesma carga que o íon trivalente de alumínio estará coordenado

por seis átomos de oxigênio, e assim é comumente descrito como apresentando uma simetria octaédrica (grupo de ponto  $O_h$ ); contudo, os oxigênios octaédricos sofrem estiramentos ao longo do eixo c do cristal, provocando uma distorção trigonal, reduzindo a simetria local para  $C_{3v}$ ; e o deslocamento angular das ligações com átomos de oxigênio, por sua vez, pode reduzir ainda mais a simetria local para  $C_3$ . Esta redução de simetria acoplada a interação spin-órbita produz desdobramentos adicionais aos níveis de energia.

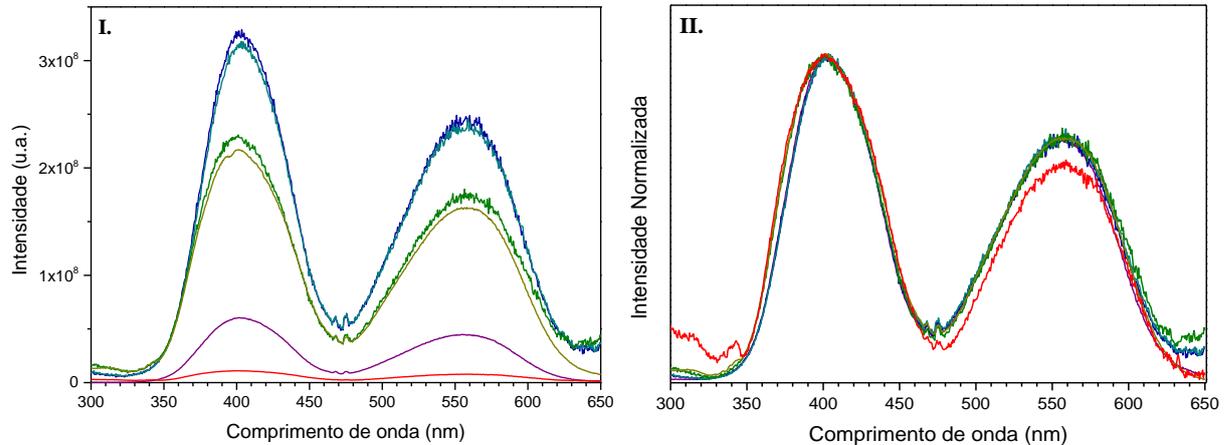
Figura 39. Diagrama de níveis de energia do íon  $Cr^{3+}$



Fonte: Powell et al. (1998) [43].

A Figura 40 apresenta os espectros de excitação das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Ressalta-se que entre uma amostra e outra, manteve-se as mesmas condições de análises.

**Figura 40.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 693$  nm) das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0). Em **I.** intensidade real e em **II.** intensidade normalizada.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.)

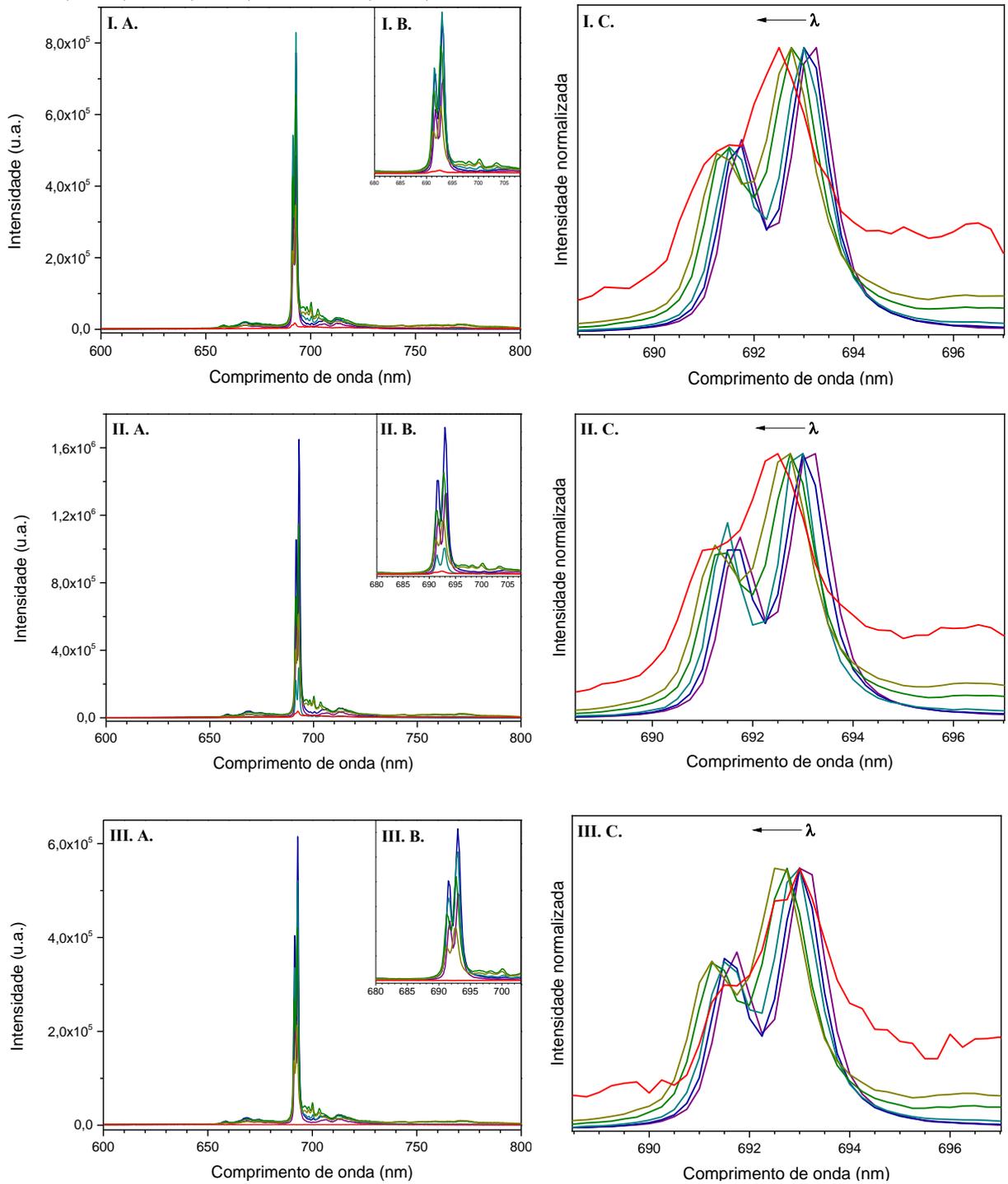
Como ilustrado na Figura 40 os espectros de excitação exibiram bandas alargadas referentes as transições  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  (402 nm) e  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  (558 nm) e uma pequena banda atribuída à transição proibida  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$  (470 nm). As amostras apresentam diferenças na intensidade em função da concentração de íons dopante, onde os percentuais de 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0% (mol/mol) exibem intensidade uma ordem de grandeza superior as maiores concentrações de dopante 2,0 e 5,0% (mol/mol). Além disso, ao normalizar as intensidades nota-se que o perfil das bandas foi semelhante, porém diminui-se a razão sinal/ruído com o aumento da concentração de íons Cr<sup>3+</sup>.

A Figura 41 exibe os espectros de emissão das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> utilizando os comprimentos de excitação de 375, 402 e 560 nm. Ao contrário das amostras SP e TT700°C/3h, as partículas micro e submicrométricas de  $\alpha$ -alumina dopadas com Cr<sup>3+</sup> exibem o mesmo perfil espectral do rubi, independentemente do comprimento de excitação, sendo este um indicativo de que os íons Cr<sup>3+</sup> estão em um sítio de simetria similar. Para as amostras produzidas com dopagem de até 2% observa-se a emissão intensa na região de 693 nm referente a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , com um desdobramento na região de 691 nm, correspondentes as linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> do rubi. Observou-se também transições nas regiões de 700 e 703 nm atribuídas às linhas N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub>, respectivamente, consequência da alta concentração de íons Cr<sup>3+</sup> [39], e relacionados a acoplamentos ferro- e antiferromagnéticos. Os espectros de emissão contêm

ainda, bandas satélites distribuídas em torno da emissão das linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> e são identificadas como componentes vibrônicas, além dos pares 4N e 3N [126].

Com o aumento da concentração observou-se também, (Figura 41. C), o alargamento e deslocamento para menores comprimentos de onda das linhas-R, além da perda de resolução no desdobramento das bandas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, o que pode estar relacionado a desordem resultante da maior concentração de íons Cr<sup>3+</sup> presentes na estrutura.

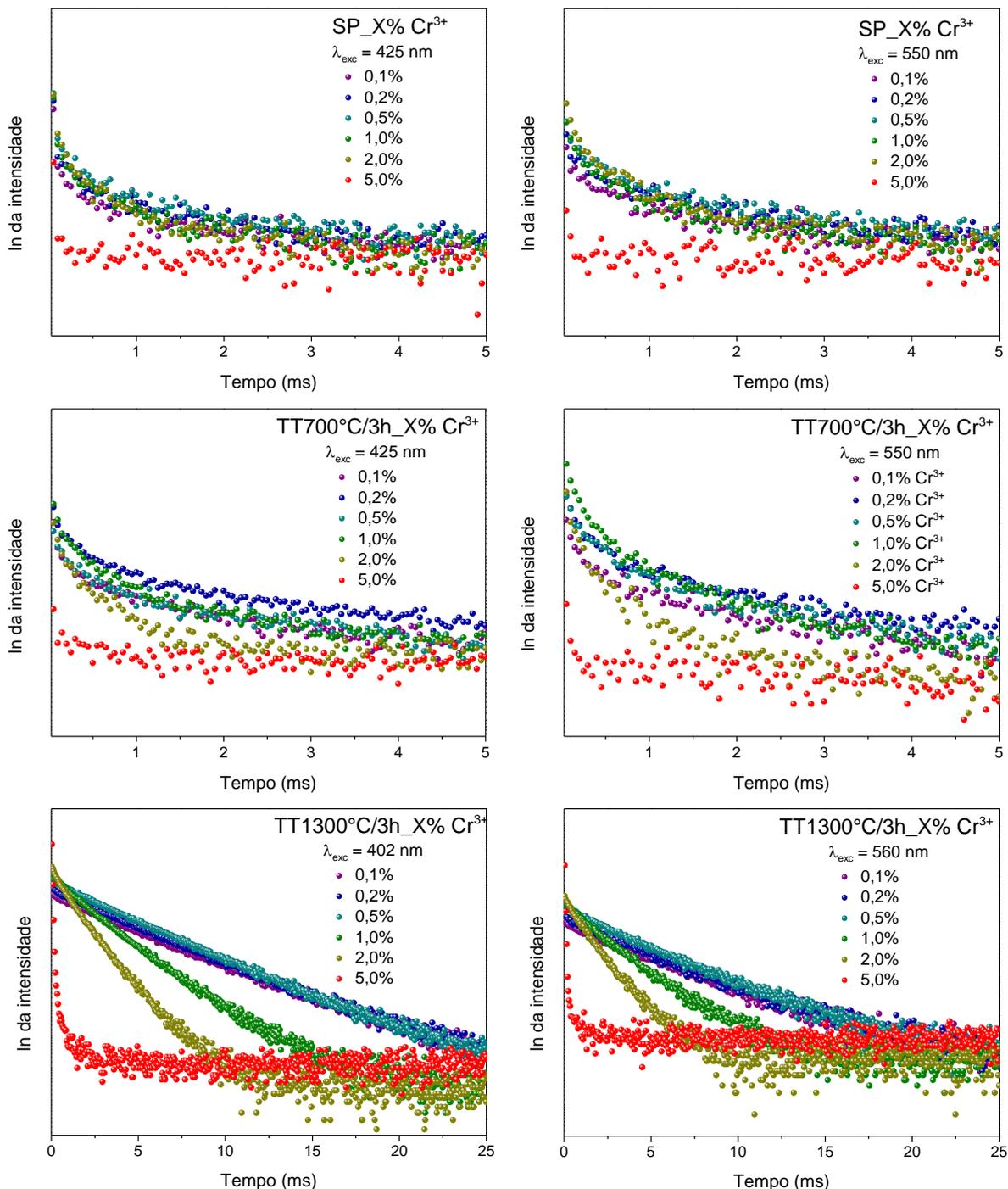
**Figura 41.** Espectros de emissão das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em I.  $\lambda_{exc} = 375$  nm; em II.  $\lambda_{exc} = 402$  nm e em III.  $\lambda_{exc} = 560$  nm. Em **A.** refere-se aos espectros adquiridos, **B.** ampliação da região selecionada e **C.** espectro normalizado. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.)

Análises do tempo de vida para o estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  ajudaram a confirmar a influência do tratamento térmico e concentração do íon  $\text{Cr}^{3+}$  nas amostras obtidas por pirólise de aerossol, Figura 42.

**Figura 42.** Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ .



Fonte: Autora (Rocha, E. G.)

Como ilustrado na Figura 42, observou-se que para as amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup> e TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> as curvas não apresentaram comportamento linear. A não linearidade das curvas sugere que os íons Cr<sup>3+</sup> se encontram em diferentes sítios de simetria, e conseqüentemente, os níveis emissores apresentarão tempos de vida distintos. Neste sentido, os perfis das curvas de decaimento obtidas concordam com resultados de DRX e FTIR, nas quais identificou-se a estrutura de espinélio para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupo espacial Fd-3m). Já para as amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>, observou-se perfis lineares para as concentrações de até 0,5% de dopagem e a perda de linearidade foi observado para dopagens maiores.

A redução da linearidade nas curvas de decaimento indica que os íons Cr<sup>3+</sup> não apresentam todos os mesmos tempos de vida para o estado excitado. Isso pode estar relacionado ao fato da alta concentração de íons Cr<sup>3+</sup> adicionados à matriz provocar mudanças de simetria local dos íons Cr<sup>3+</sup>, devido a distorções na rede cristalina, o que não foi observado pelas análises de DRX. Contudo, foi determinado via dados espectroscópicos, o que evidenciou a maior sensibilidade do íon metálico a pequenas mudanças no ambiente de coordenação. Este resultado corrobora os espectros de FTIR (Figura 34.III.A.), nos quais foram observados o deslocamento da banda relativa ao estiramento Cr – O (em aproximadamente 487 cm<sup>-1</sup>) com a variação da concentração do dopante. Uma segunda informação importante proveniente das curvas de decaimento foi a redução do tempo de vida médio do nível emissor <sup>2</sup>E (Tabela 4) com o aumento da concentração de íons cromo, ou seja, processos supressores de luminescência devem estar envolvidos, e considerando que a matriz está altamente cristalina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), grupos supressores, como O-H não devem ser atuantes nesse material. Por outro lado, a alta concentração de íons dopantes reduz a distância entre esses íons na rede cristalina, o que permite concluir que a diminuição no tempo de vida médio pelo aumento da concentração do íon Cr<sup>3+</sup> estará associado a processos de transferência de energia entre íon Cr<sup>3+</sup>, e conseqüente desativação do nível emissor <sup>2</sup>E.

A Tabela 4 mostra os valores de tempo de vida médio para todas as amostras produzidas neste trabalho. Os cálculos foram realizados utilizando a razão de I<sub>máx</sub>/e. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir que quanto maior a concentração de íons Cr<sup>3+</sup> e menor temperatura de tratamento térmico, menor o tempo de vida médio do sítio emissor.

**Tabela 4.** Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  e excitando nas transições  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  e  ${}^4T_2$  com  $\lambda_{exc}$ , respectivamente, de 402 e 560 nm para as amostras SP\_X%Cr<sup>3+</sup>, TT700°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> e TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.

	Tempo de vida médio (ms) do nível ${}^2E$		
	Dopagem (%)	Excitando na transição	
		${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$
SP_X%Cr <sup>3+</sup>	0,1	0,09	0,53
	0,2	0,09	0,47
	0,5	0,10	0,43
	1,0	0,10	0,31
	2,0	0,13	0,24
	5,0	0,08	0,15
	TT700°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup>	0,1	0,19
0,2		0,30	0,59
0,5		0,39	0,56
1,0		0,26	0,33
2,0		0,20	0,26
5,0		0,24	0,21
TT1300°C/3h_X%Cr <sup>3+</sup>		0,1	4,35
	0,2	4,22	4,20
	0,5	3,83	3,75
	1,0	2,07	2,00
	2,0	1,18	1,17
	5,0	0,04	0,03

Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

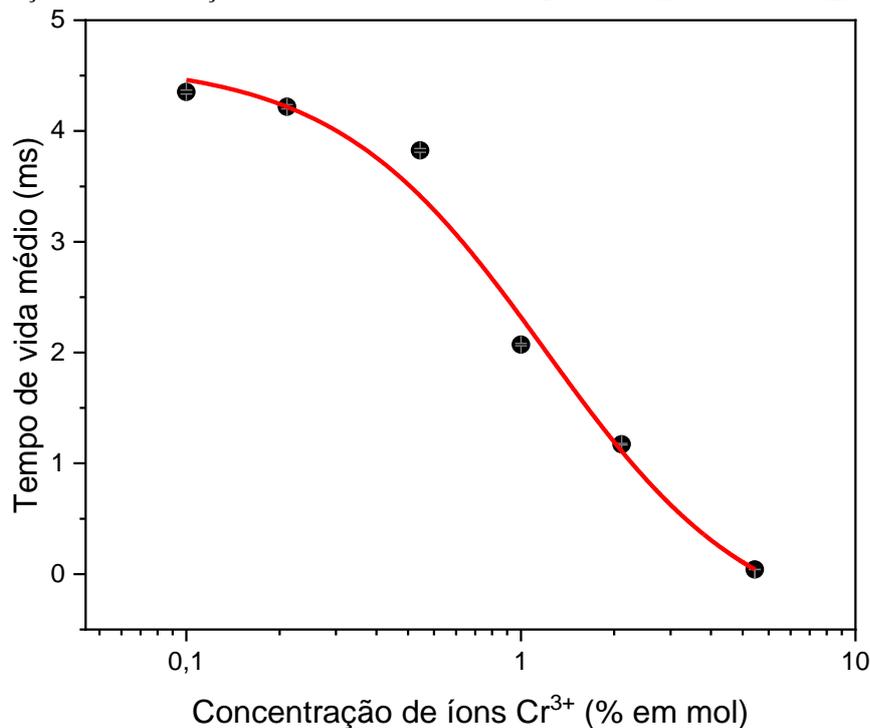
A concentração de íons dopantes em uma matriz é um parâmetro muito importante para definir potenciais aplicações em materiais fotônicos, podendo influenciar diretamente nas propriedades do material final. Como já observado, o tempo de vida do estado excitado  ${}^2E$  dos íons Cr<sup>3+</sup> nas amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> sofrem uma considerável diminuição e seu comportamento pode ser descrito pela Equação 16:

$$\tau_{obs} = \frac{\tau_0}{1 + (r/Q)^p} \quad (\text{Equação 16})$$

onde,  $\tau_{obs}$  refere-se ao o tempo de vida observável experimentalmente do estado excitado,  $\tau_0$  tempo de vida ideal no limite de concentração tendendo a zero,  $r$  concentração de íon dopante,  $Q$  é a concentração de supressão e  $p$  é um parâmetro fenomenológico que caracteriza o perfil da curva [127].

A Figura 43 apresenta os valores de tempo de vida experimental observável em função da concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  inseridos na matriz  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fitada por uma curva que representa a Equação 16 Com base no ajuste obteve-se os seguintes valores:  $\tau_0 = 4,6 \pm 0,5$  ms;  $Q = 1,2 \pm 0,2$  % (mol:mol de  $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ ) e  $p = 1,4 \pm 0,5$ .

**Figura 43.** Curva de decaimento de fotoluminescência, tempo de vida médio observável ( $\tau_0$ ), do extado excitado  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  em função da concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  na matriz  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com  $\lambda_{exc} = 402$  nm e  $\lambda_{em} = 693$  nm.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

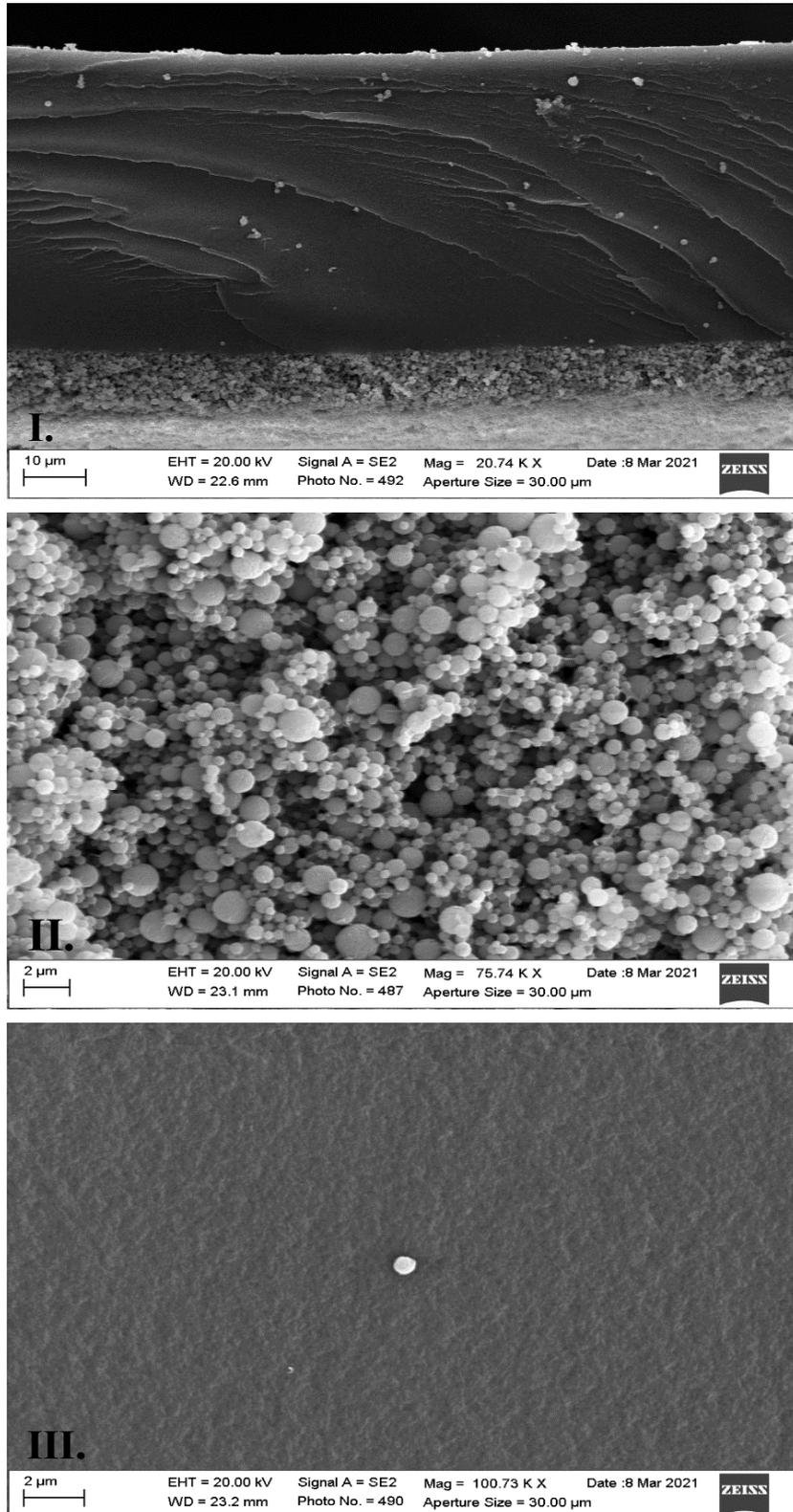
## 5.7. Materiais luminescentes à base de fibroína

A preparação dos materiais foi uma forma de obter filmes autossuportados de fibroína e partículas de rubi, em adição, a proporção rubi/SF pode ser modificada, levando de filmes mais flexíveis (baixa concentração de partículas) a filmes mais rígidos (alta concentração de partícula). Além de ser um caminho para permitir a inserção de partículas com diferentes índices de refração, e assim possibilitar alteração no padrão de espalhamento da luz. A fibroína já foi utilizada como guia de luz [128–130], e esta pode assim permitir que a luz permaneça mais tempo junto ao meio espalhador e emissor, o que é um requisito para emissão laser em ambiente randômico, uma possível aplicação para esses materiais.

Nos materiais inicialmente produzidos optou-se por amostras mais concentradas em relação a proporção partículas de rubi e SF, pois buscou-se materiais mais opacos e maior grau de espalhamento da luz. Assim, estes apresentaram superfícies visualmente irregulares e considerável rigidez. Variando as quantidades (massa) de partículas adicionadas em relação a massa constante de SF para todos os materiais, observou-se que quanto maior a quantidade de partículas (80 mg das partículas TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>), e provavelmente devido ao empacotamento e organização das partículas no substrato, menor foi a fragilidade observada e maior uniformidade dos filmes. Outro ponto a se destacar foi que, devido a metodologia empregada, houve a formação de filmes com superfícies diferentes (como filmes *Janus*): sendo um lado opaco com partículas expostas (que foi nomeado como LP, lado das partículas) e outra superfície com característica mais transparente, recobertas pela camada final de SF (nomeada como LSF, lado da fibroína de seda). Desta forma, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fotoluminescência para todos os materiais produzidos analisando ambas as superfícies LP e o LSF.

A Figura 44 apresenta a morfologia dos filmes e suas modificações em ambas as superfícies, bem como o corte transversal onde foi possível observar a estrutura *Janus* dos filmes. Ou seja, em todas as amostras evidenciou-se a formação de uma superfície LP, formada por uma camada de partículas e a superfície oposta LSF, formada pela camada de fibroína.

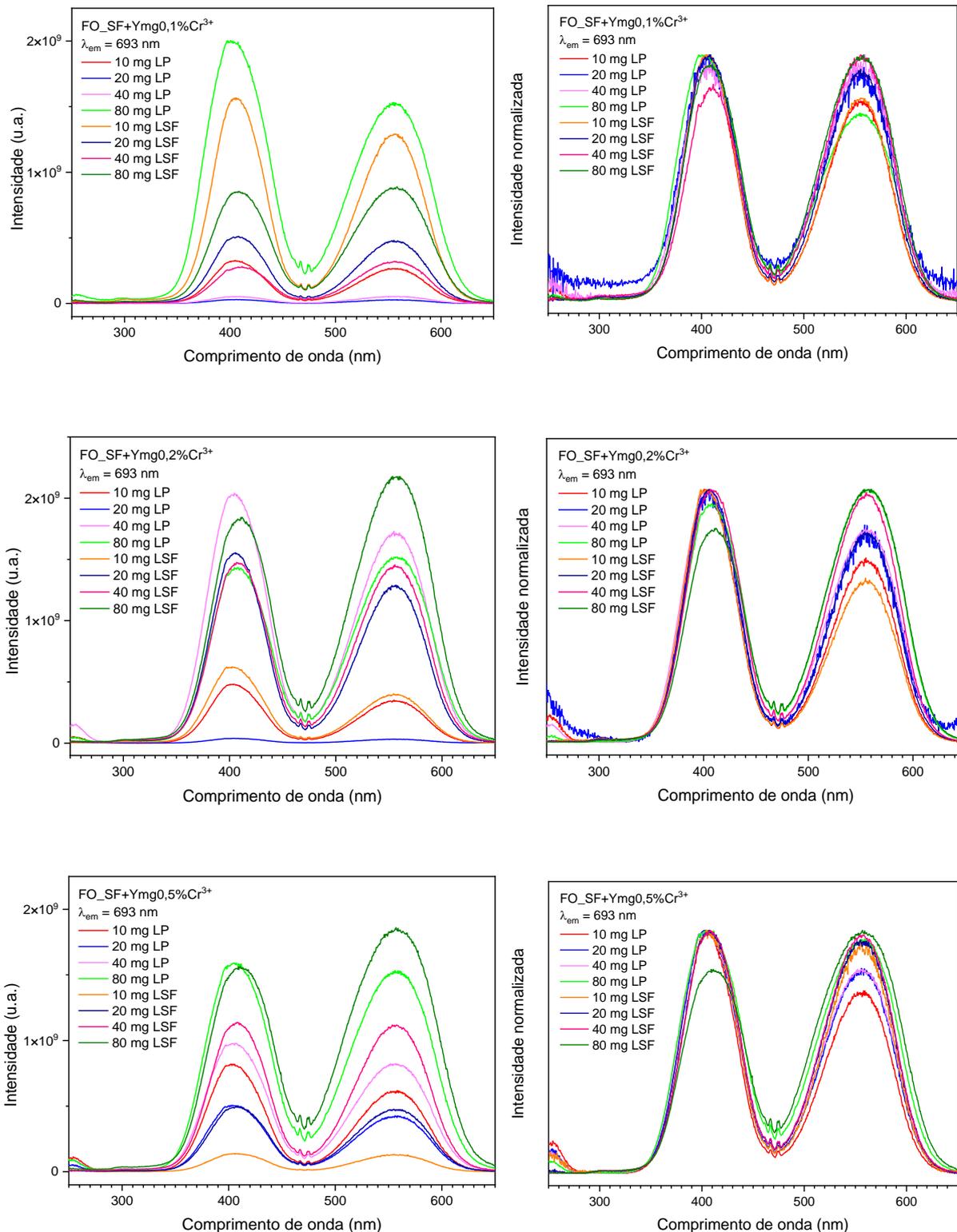
**Figura 44.** Micrografias MEV do filme FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.** Corte transversal do filme evidenciando as duas camadas LP e LSF. **II.** Somente LP e **III.** Somente LSF.



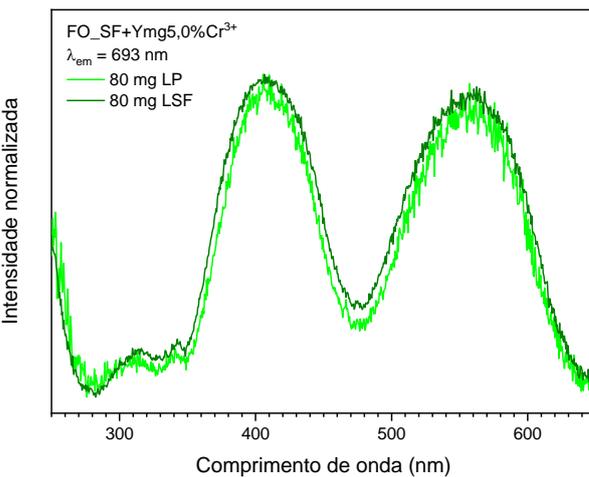
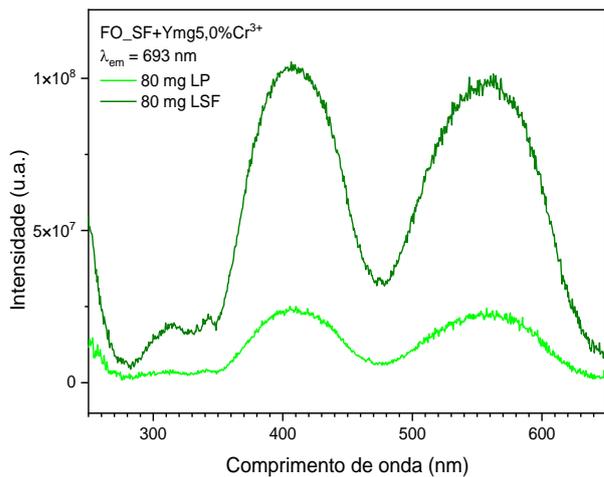
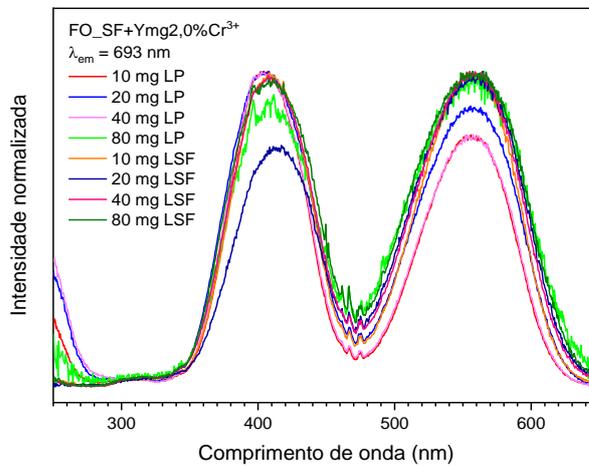
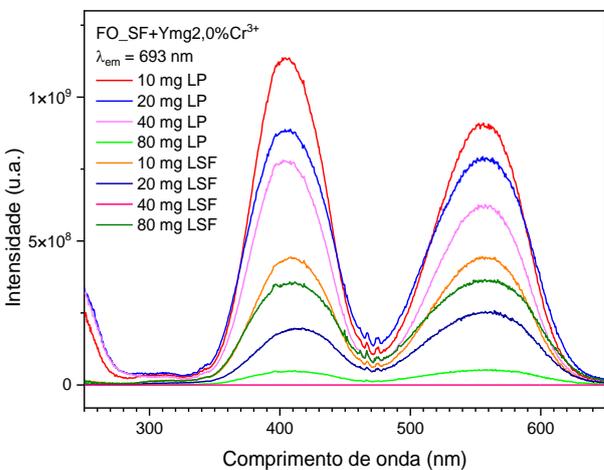
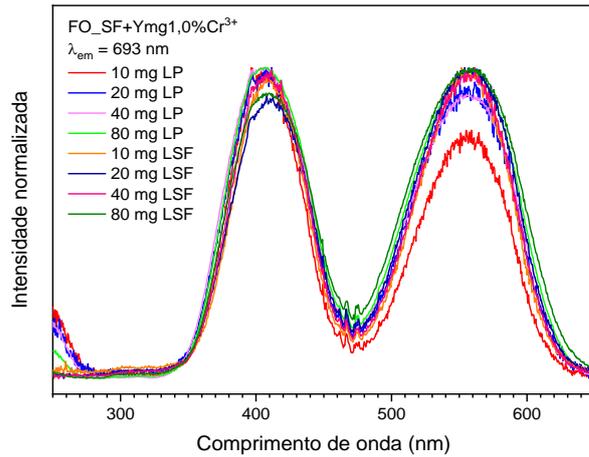
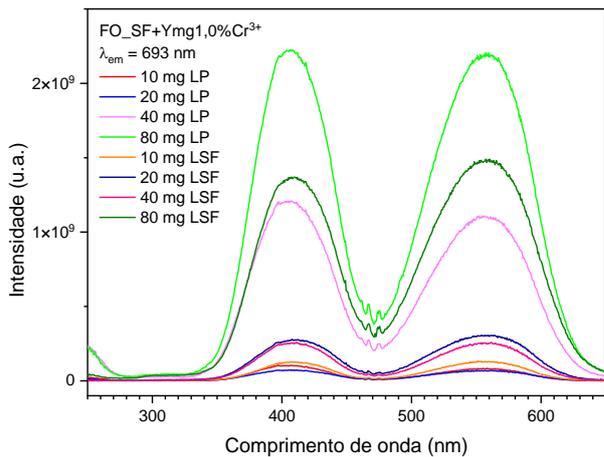
Fonte: Autora (Rocha, E. G.)

A Figura 45 apresenta todos os espectros de excitação para os materiais obtidos, os quais exibem as bandas alargadas referentes as transições  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  (402 nm) e  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  (558 nm) e uma pequena banda atribuída à transição proibida  $^4A_2 \rightarrow ^2T_2$  (470 nm) [43,118,125]. Considerando que as análises não foram realizadas com auxílio de esferas integradoras, as diferenças de intensidades observadas nos resultados não podem ser analisadas criteriosamente e determinar se obedeceram ou não uma tendência lógica. Como já observado, as amostras naturalmente apresentaram diferenças na intensidade nos espectros de excitação em função da concentração de íons dopante, onde os percentuais de 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0% (mol/mol) exibiram intensidade uma ordem de grandeza superior as maiores concentrações de dopante 2,0 e 5,0% (mol/mol). Consequentemente, notou-se que para a amostra com 5% em concentração de  $Cr^{3+}$  nas partículas, só foi possível obter o espectro de excitação para o compósito com maior grau de carga, 80 mg para a mesma quantidade de fibroína utilizada em todos os filmes, o que foi condizente aos resultados observados na análise dos pós. Em adição, nos sistemas produzidos, a SF não alterou as propriedades espectroscópicas dos materiais obtidos, o que já era esperado, uma vez que esta matriz é transparente na região espectral de interesse para a excitação do rubi.

Figura 45. Espectros de excitação dos materiais luminescentes à base de fibroína, FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>.



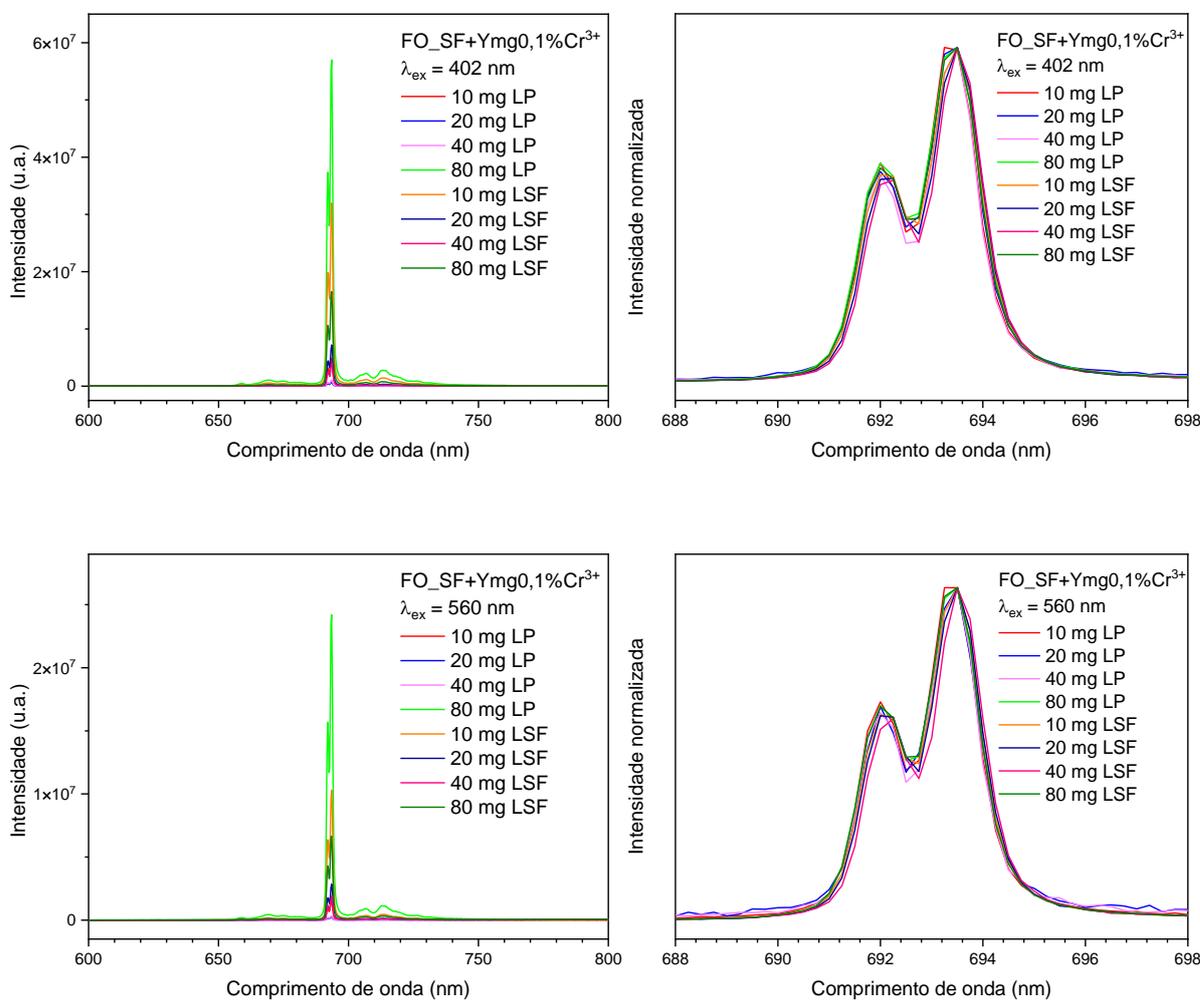
(continua)



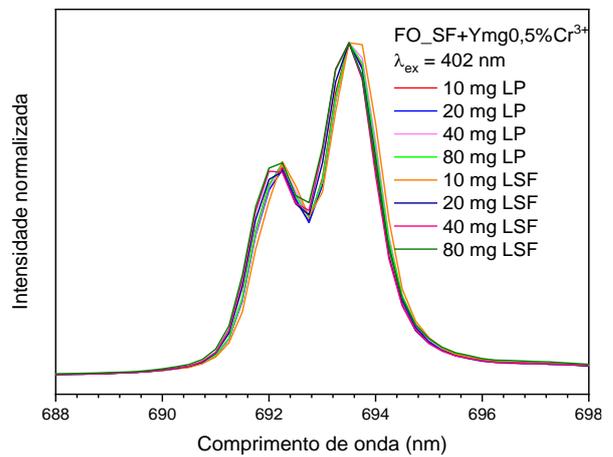
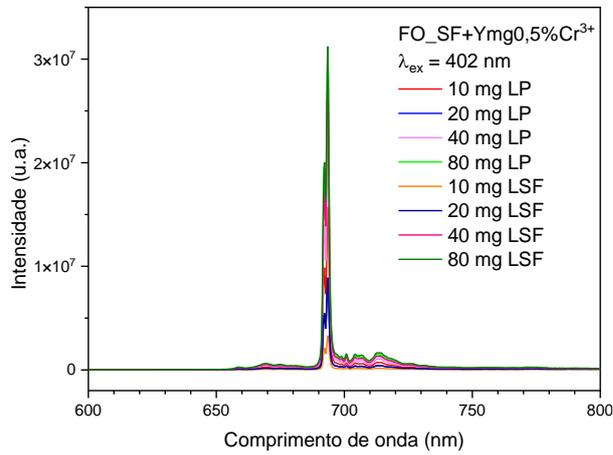
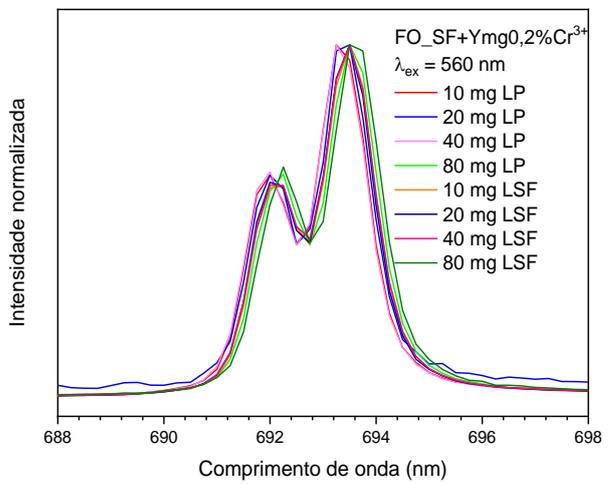
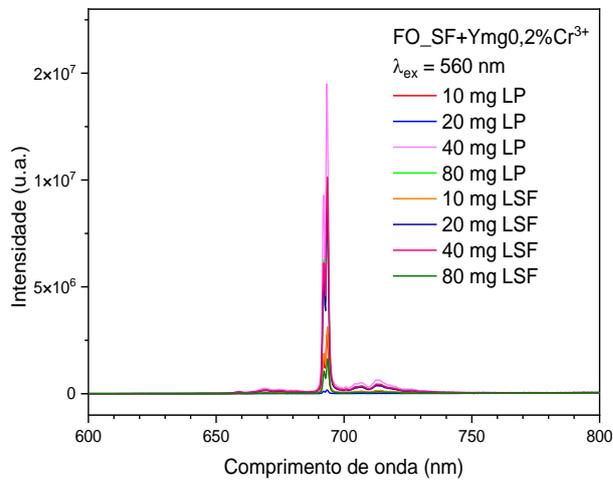
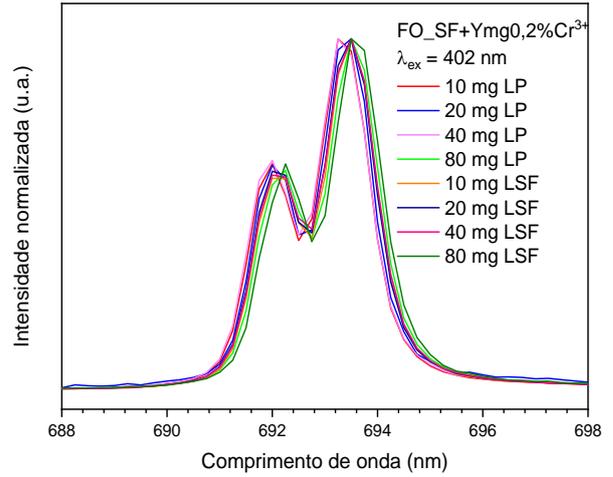
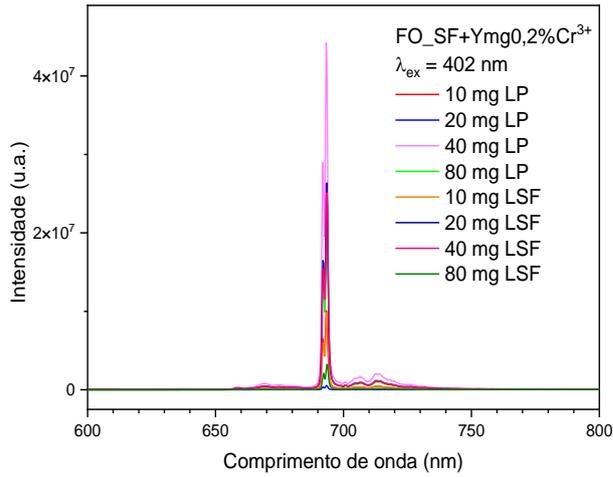
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

A Figura 46 exibe os espectros de emissão das amostras FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup> utilizando os comprimentos de excitação de 402 e 560 nm. Em todas as amostras, observou-se a emissão da transição <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub> na região de 693 nm [43,118,125] com desdobramento em 691 nm, referentes à linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> características do rubi, além das linhas N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub> e bandas satélites em torno das linhas-R [126], como identificado para as partículas dos óxidos luminescentes. Comparando os perfis espectrais obtidos de ambas as superfícies, LP e LSF, não se observou mudanças significativas, indicando que a fibroína não interferiu significativamente nas propriedades espectroscópicas das partículas aqui produzidas.

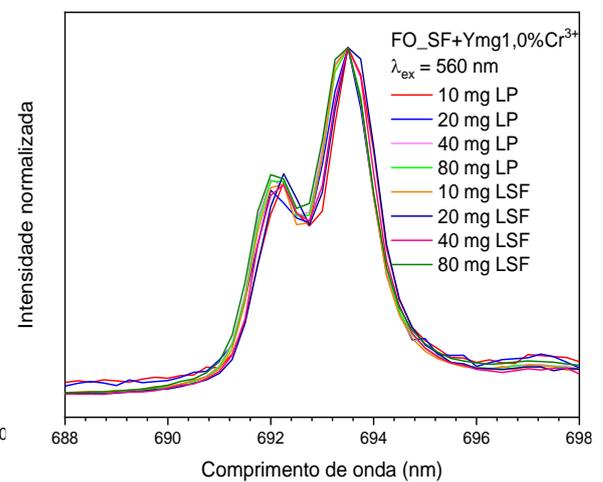
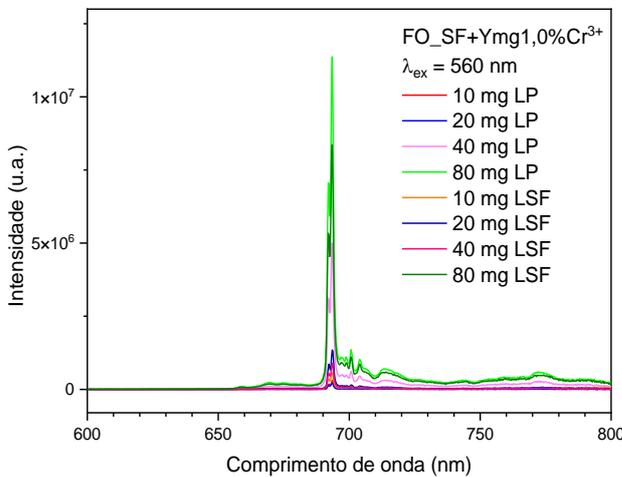
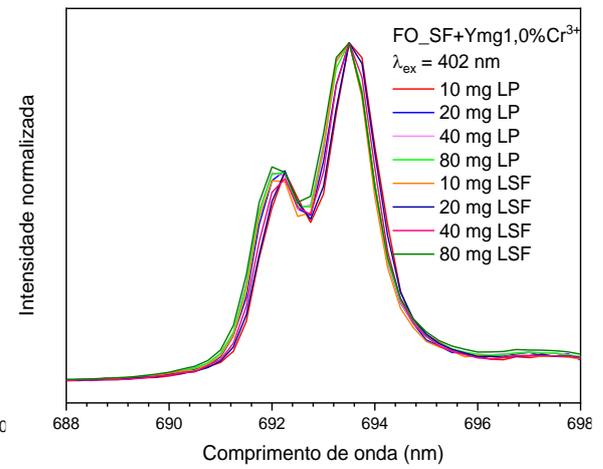
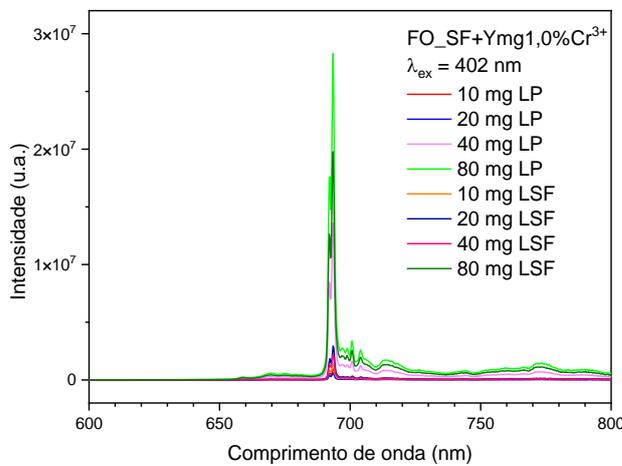
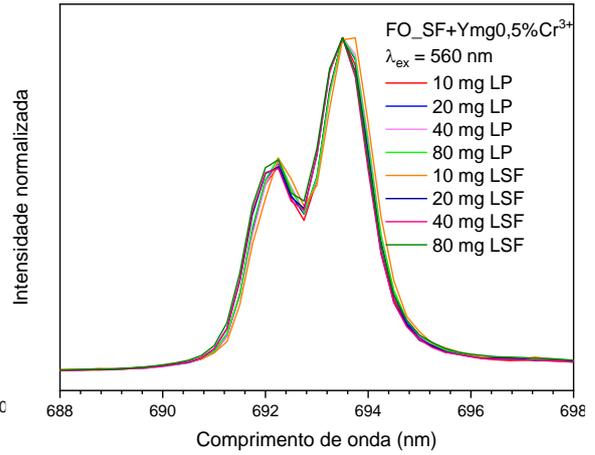
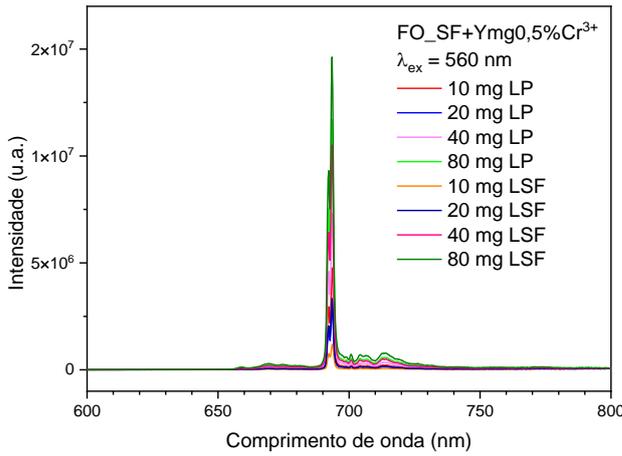
**Figura 46.** Espectros de emissão das amostras FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup> em ambas as superfícies LP e LSF, com  $\lambda_{ex}$ = 402 e 560 nm



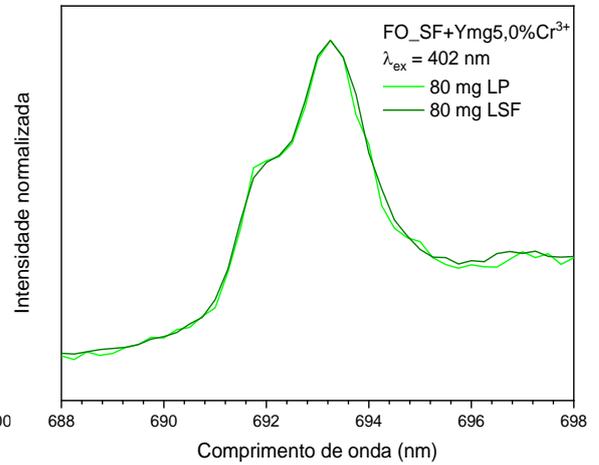
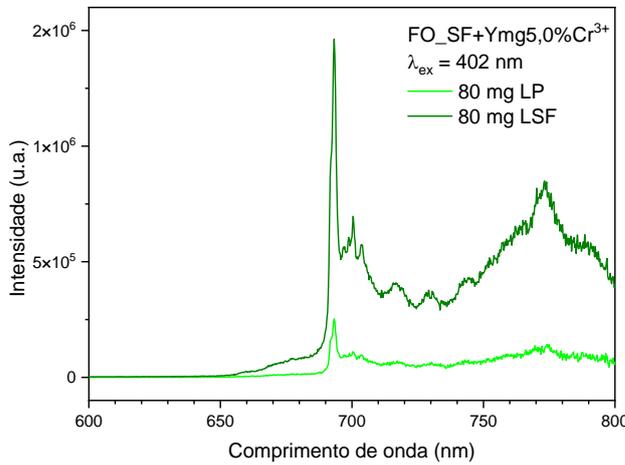
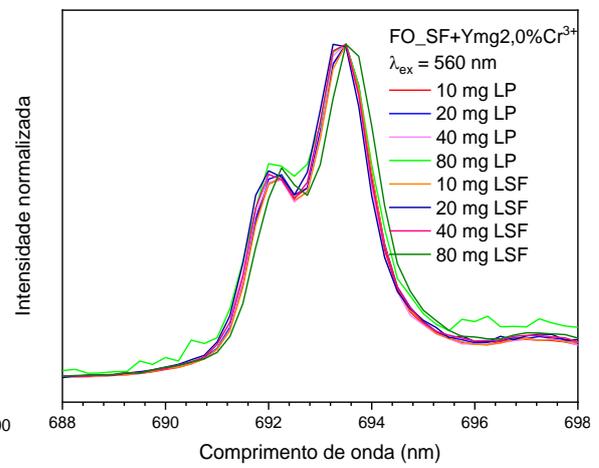
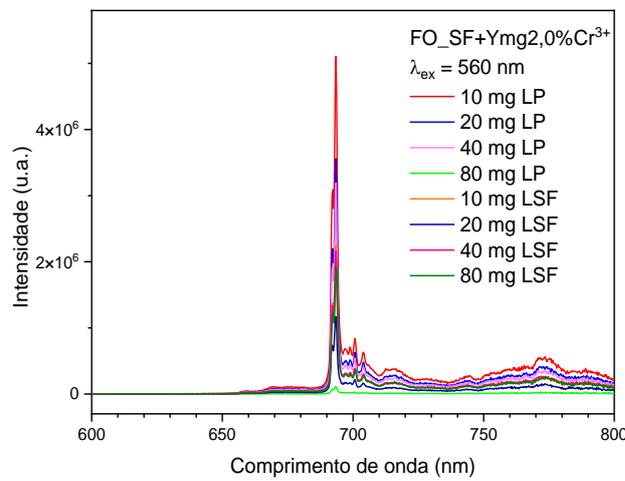
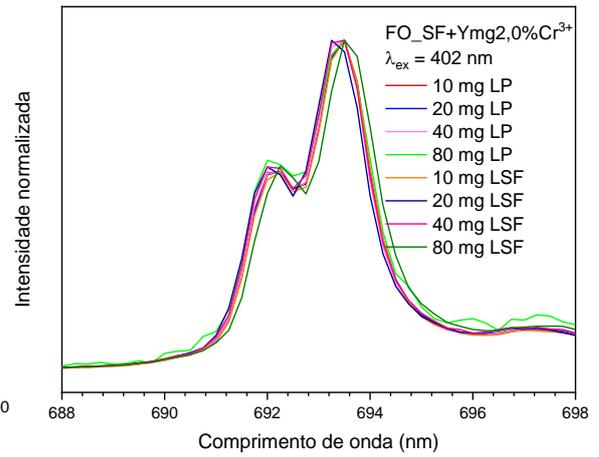
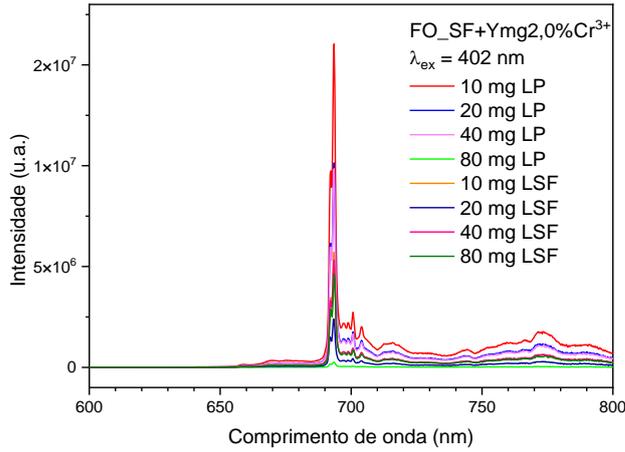
(continua)



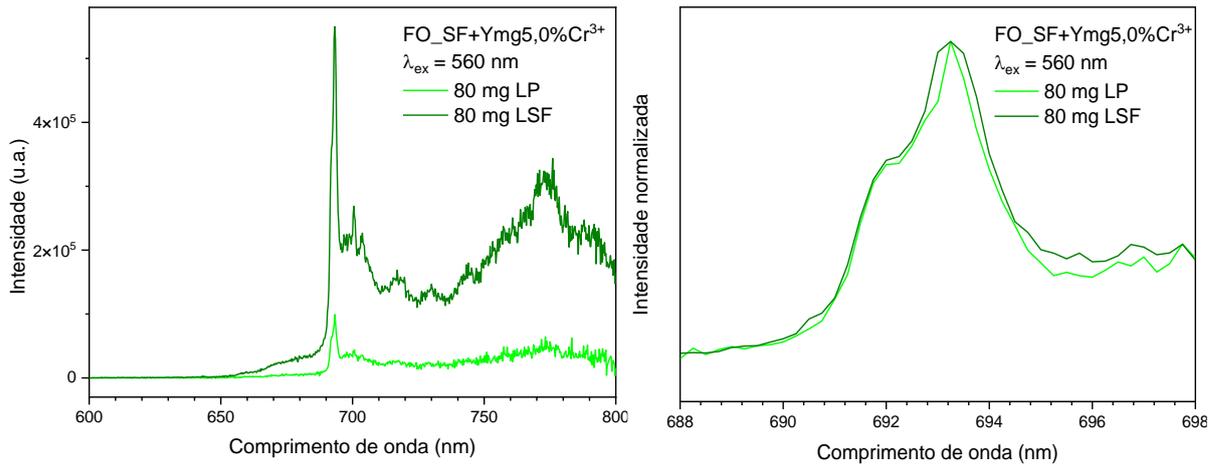
(continua)



(continua)



(continua)

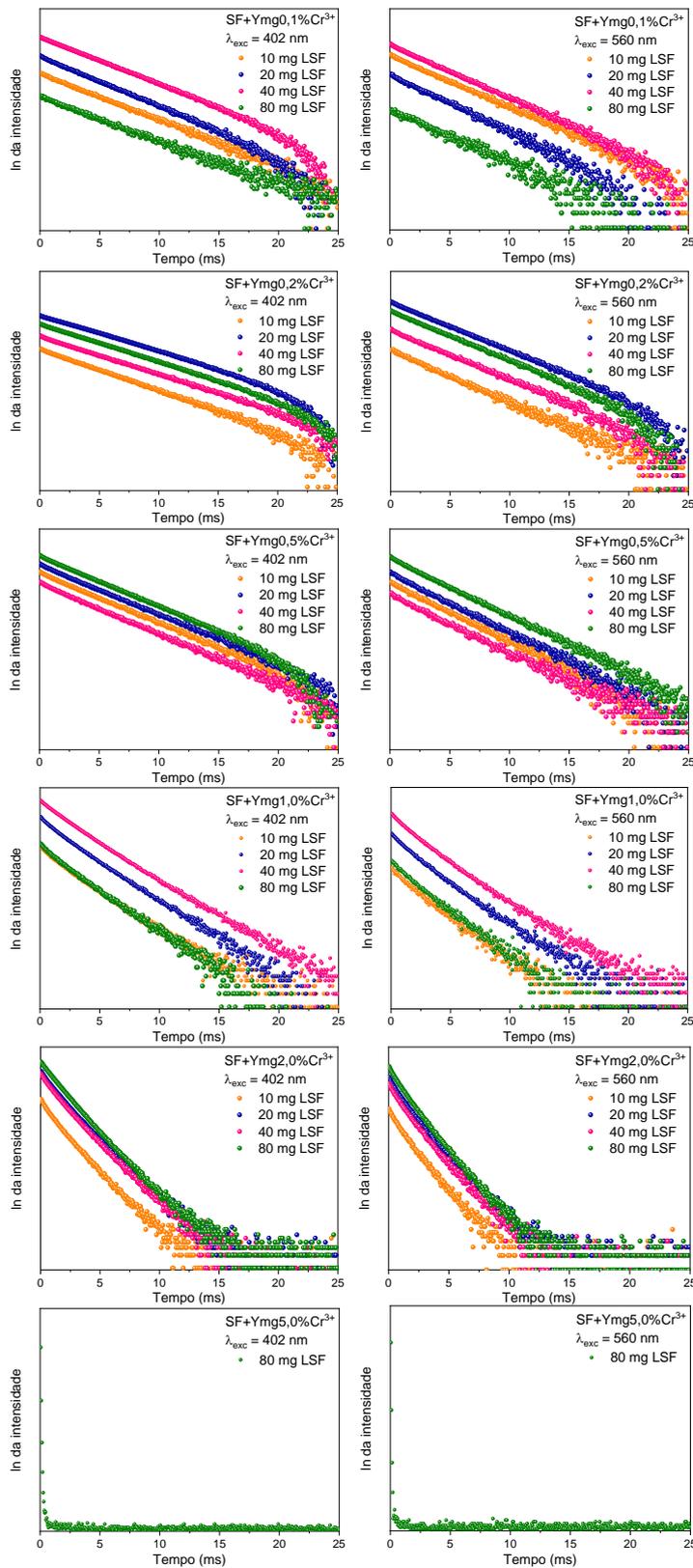


Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

Como já observado para as amostras na forma de pó, o alargamento e deslocamento para menores comprimentos de onda das linhas-R, além da perda de resolução no desdobramento das bandas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, o que pode estar relacionado a desordem resultante da maior concentração de íons Cr<sup>3+</sup> presentes na estrutura.

Análises do tempo de vida do estado excitado <sup>2</sup>E, a partir da emissão da transição <sup>2</sup>E → <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, foram realizadas para investigar possíveis interações entre a SF e as partículas dos óxidos luminescentes, além de caminhos de supressão do estado excitado <sup>2</sup>E, Figura 47. Analisando os resultados obtidos, observou-se que as curvas apresentaram comportamento linear, exceto para a amostra FO\_SF+80mg5,0%Cr<sup>3+</sup>, em concordância ao efeito do excesso de íon Cr<sup>3+</sup> já analisado para as partículas puras. Neste sentido, os perfis das curvas de decaimento obtidas para os materiais FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup> (Figura 47) foram semelhantes com as curvas de decaimento obtidas para as partículas dos óxidos produzidas, TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> (Figura 42).

**Figura 47.** Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , dos materiais SF+YmgX%Cr $^{3+}$ .



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

A Tabela 5 mostra os valores de tempo de vida médio obtidos para todos os materiais produzidos. Os cálculos foram realizados utilizando a razão de  $I_{\text{máx}}/e$ . Com base nos resultados obtidos, comparou-se os tempos de vida médio obtidos para os filmes e aqueles das partículas TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> (Tabela 4), e notou-se que houve uma variação  $\Delta(\tau_{\text{partícula}} - \tau_{\text{compósito}})$  maior para os tempos de vidas do estado excitado <sup>2</sup>E ( $\tau$ ) nos materiais FO\_SF+Ymg0,1%Cr<sup>3+</sup>, FO\_SF+Ymg0,2%Cr<sup>3+</sup> e FO\_SF+Ymg0,5%Cr<sup>3+</sup>, com o  $\Delta$  variando de até 0,55; 0,49 e 0,26 ms, respectivamente. De modo geral, a variação obedeceu a seguinte ordem, quanto menor a proporção de SF adicionada (como no caso das amostras com maior carga de partículas, por exemplo, FO\_SF+80mgX%Cr<sup>3+</sup>), menor a diferença nos tempos de vida entre o compósito e as partículas puras. Supkowski (2002) apresentou uma série de trabalhos de luminescência de lantanídeos estabilizados por água, e a partir do resultados obtidos, esclareceu-se que osciladores OH fornecem uma via não radiativa eficiente para a desexcitação do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> dos íons Eu<sup>3+</sup> [131]. De forma similar, neste trabalho, o nível <sup>2</sup>E encontra-se próximo energeticamente do 3º harmônico do oscilador OH. Assim, o menor tempo de vida para o estado excitado <sup>2</sup>E observado nos filmes deve ser consequência da presença de moléculas de água presente entre as partículas de rubi, visto que os filmes foram preparados em meio aquoso e secos a 40 °C. Em adição, a diferença de tempo de vida observada quando a amostra foi excitada nas transições <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub> e <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>2</sub> do Cr<sup>3+</sup>, por exemplo, pode estar relacionada a possíveis processos de retrodoação, entre o nível emissor <sup>2</sup>E e o nível excitado, <sup>4</sup>T<sub>2</sub>, que pode ocasionar a redução do tempo de vida do nível emissor.

**Tabela 5.** Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  e excitando nas transições  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  e  ${}^4T_2$  com  $\lambda_{exc}$ , respectivamente, de 402 e 560 nm para os materiais à base de fibroína, SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>.

	Quantidade de partícula (mg)	Tempo de vida médio ( $\tau$ , ms) do nível ${}^2E$			
		Materiais		$\Delta (\tau_{part} - \tau_{comp})$	
		${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$
<b>SF+Ymg0,1%Cr<sup>3+</sup></b>	10	4,03	3,99	0,32	0,34
	20	3,80	3,75	0,55	0,58
	40	4,10	3,94	0,25	0,39
	80	4,10	4,20	0,25	0,13
<b>SF+Ymg0,2%Cr<sup>3+</sup></b>	10	3,73	3,64	0,49	0,56
	20	4,57	4,03	-0,35	0,17
	40	4,04	3,95	0,18	0,25
	80	4,16	3,99	0,06	0,22
<b>SF+Ymg0,5%Cr<sup>3+</sup></b>	10	3,69	3,65	0,14	0,10
	20	3,69	3,53	0,14	0,22
	40	3,57	3,63	0,26	0,12
	80	3,74	3,63	0,09	0,12
<b>SF+Ymg1,0%Cr<sup>3+</sup></b>	10	1,99	1,99	0,08	0,02
	20	2,03	1,99	0,04	0,01
	40	2,20	2,01	-0,13	-0,01
	80	1,93	1,96	0,14	0,05
<b>SF+Ymg2,0%Cr<sup>3+</sup></b>	10	1,14	1,14	0,04	0,03
	20	1,24	1,16	-0,06	0,00
	40	1,21	1,15	-0,03	0,02
	80	1,26	1,12	-0,08	0,05
<b>SF+Ymg5,0%Cr<sup>3+</sup></b>	80	0,04	0,04	0,00	0,00

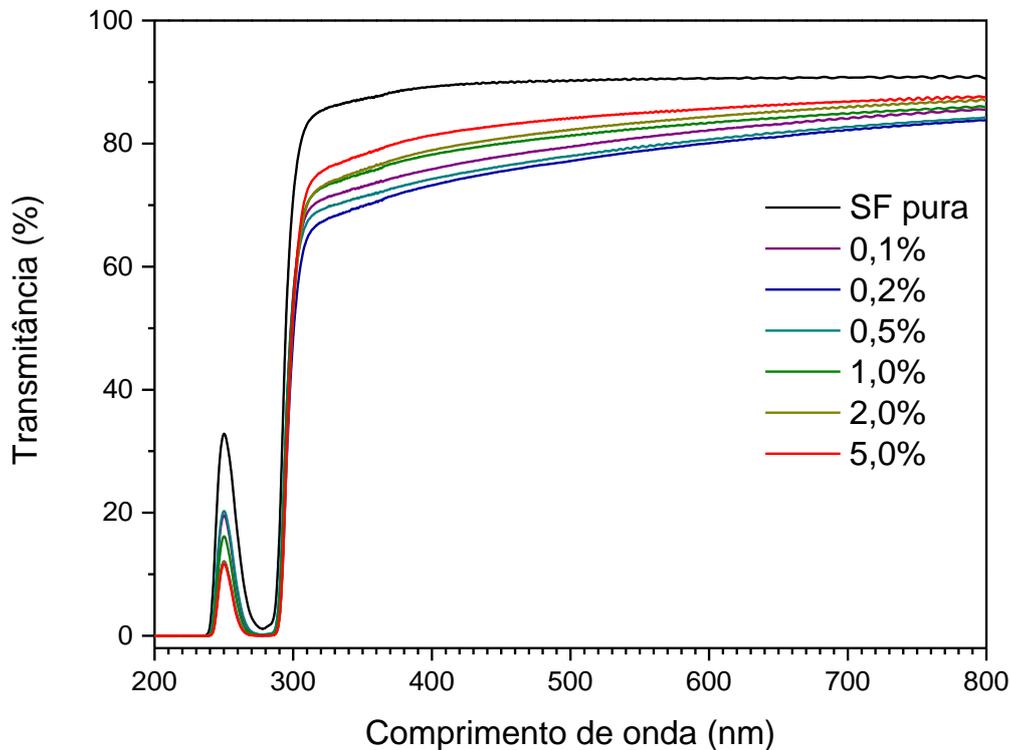
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

## **5.8. Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis a base de fibroína**

Como foi possível controlar a carga de partículas dispersas na fibroína, a estratégia adotada na sequência foi avaliar as propriedades espectroscópicas das partículas em filmes transparentes e flexíveis, pela redução da quantidade de partículas, mas mantendo estes luminescentes.

A Figura 48 apresenta os espectros de transmitância na região do UV-Vis e analisando os resultados obtidos, notou-se que a baixa concentração das partículas de rubi não reduziu a transmitância da matriz, mantendo em aproximadamente 70% ao longo do espectro de luz visível. Foi observado também uma faixa de absorção na região de 200 a 240 nm e 260 a 290 nm referente à absorção dos resíduos de aminoácidos que constitui a fibroína para todos os materiais obtidos. No que diz respeito as partículas TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> presentes no material compósito, não foi observada absorções nas regiões de 400 e 560 nm características das transições eletrônica dos íons Cr<sup>3+</sup> na matriz do rubi. Além disso, a variação da transmitância não seguiu uma ordem lógica em função da concentração de partículas dispersas, o que foi atribuído a diferenças no preparo manual dos filmes, pode ter gerado inomogeneidades nestes e não especificamente à concentração de dopagem das partículas.

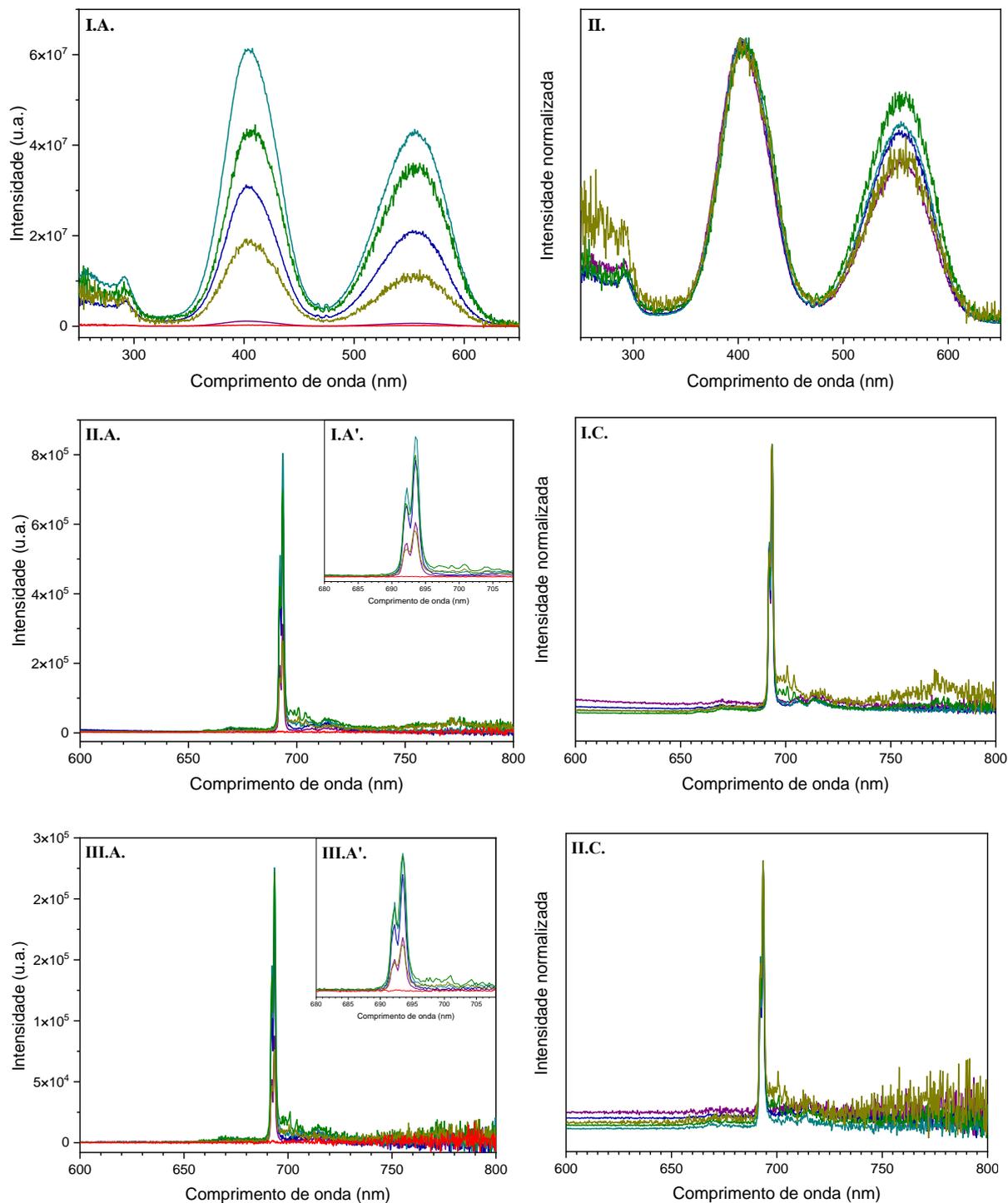
**Figura 48.** Espectros de transmitância na região do UV-Vis das amostras FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>. Linhas coloridas referem-se à matriz, SF pura (— preta) e aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

A Figura 49 apresenta todos os espectros de excitação dos filmes FT\_SF\_X%Cr<sup>3+</sup> analisados nas mesmas condições. Os espectros de excitação ( $\lambda_{em}$  de 693 nm) exibiram as bandas alargadas referentes as transições  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1 (^4P)$  (290 nm),  $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  (402 nm) e  $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  (558 nm), uma pequena banda atribuída à transição proibida  $^4A_2 \rightarrow ^2T_2$  (470 nm) [43,118,125], como observados para as partículas puras (TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>). Já os espectros de emissão ( $\lambda_{exc}$  de 402 e 560 nm) exibiram as bandas características da transição  $^2E \rightarrow ^4A_2$  na região de 693 nm [43,118,125] com desdobramento em 691 nm, referentes à linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> características do rubi, as linhas N<sub>1</sub> e N<sub>2</sub> e bandas satélites em torno das linhas-R [126], como identificado para as partículas dos óxidos luminescentes. Para a amostra dopada com 5,0% de íons Cr<sup>3+</sup>, em condições similares de análise, não foi possível observar a emissão característica do rubi devido a menor eficiência de emissão neste óxido associado a baixa concentração no filme.

**Figura 49.** Espectros de excitação e emissão das amostras FT\_SF\_X%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.** refere-se aos espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 693$  nm) e em **II.** e **III.** aos espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 402$  nm e  $\lambda_{exc} = 560$  nm, respectivamente). Em **A.** refere-se aos espectros adquiridos, em **B.** espectro normalizado e em **A'.** ampliação da região selecionada. Linhas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); ciano (— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0).

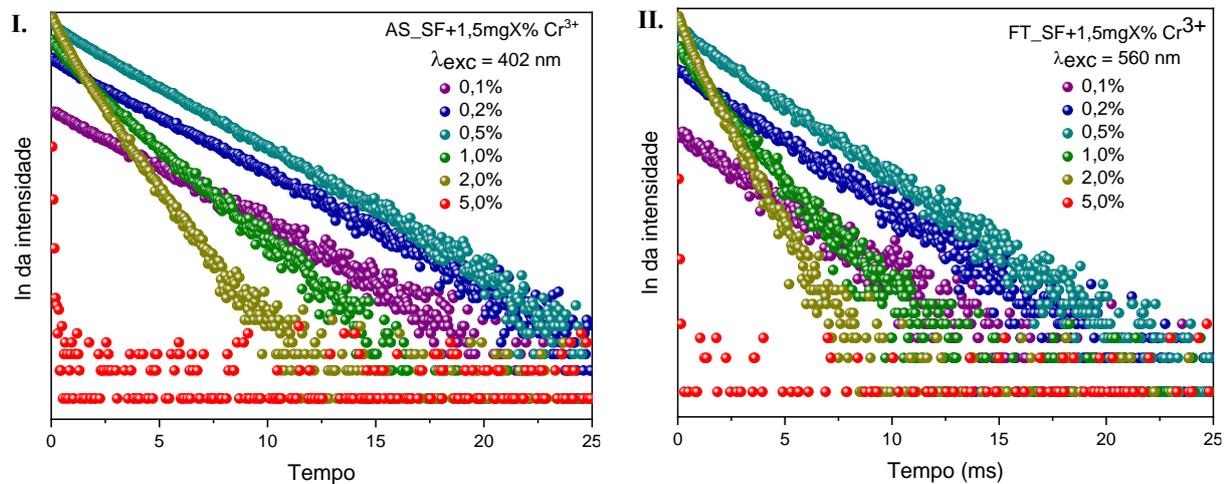


**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

A partir dos espectros obtidos, tanto de emissão quanto de excitação, foi possível concluir que, mesmo na presença da fibroína, as partículas de rubi não exibiram mudanças significativas no seu perfil espectral, confirmando a formação dos materiais que mantem as características iniciais da SF, com a adição das propriedades luminescentes do rubi.

Análises do tempo de vida para o estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  dos filmes FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup> são apresentadas na Figura 50.

**Figura 50.** Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , dos materiais luminescentes, transparentes, flexíveis e autossuportados FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.**  $\lambda_{exc} = 402$  nm e em **II.**  $\lambda_{exc} = 560$  nm.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Assim como já observado nos filmes FO\_SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup> (Figura 46), os filmes FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>, a partir das análises do tempo de vida do estado excitado  ${}^2E$ , apresentaram perfis similares às partículas puras, lineares para as concentrações de até 0,5% de dopagem e perda de linearidade para dopagens maiores.

Na Tabela 6 estão descritos os valores de tempo de vida médio para todos os filmes FT produzidos. Com base nos resultados obtidos, e comparando-os com os tempos de vida médio obtidos para as partículas TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup> (Tabela 4) notou-se que houve uma variação  $\Delta(\tau_{particula} - \tau_{compósito})$  ainda maior para os tempos de vidas do estado excitado  ${}^2E$  ( $\tau$ ) para os materiais FT\_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup>, o que corrobora a hipótese da influência dos osciladores OH como uma via eficiente de desexcitação não radiativa para o nível emissor  ${}^2E$ .

**Tabela 6.** Tempo de vida médio de todas amostras produzidas, monitorando a transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  e excitando nas transições  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  e  ${}^4T_2$  com  $\lambda_{exc}$ , respectivamente, em 402 e 560 nm para os compósitos à base de fibroína, SF+YmgX%Cr<sup>3+</sup>.

Tempo de vida médio ( $\tau$ , ms) do nível ${}^2E$					
		Compósitos		$\Delta (\tau_{part} - \tau_{comp})$	
Dopagem (mg)		${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$
<b>FT_SF+1,5mgX%Cr<sup>3+</sup></b>	0,1	3,57	3,51	0,60	0,82
	0,2	3,47	3,49	0,75	0,71
	0,5	3,14	3,10	0,69	0,65
	1,0	1,74	1,72	0,33	0,28
	2,0	1,03	1,02	0,15	0,15
	5,0	0,04	0,03	0,00	0,01

Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

### 5.9. Estudos Emissão Laser Randômico das partículas de rubi

O interesse pela emissão estimulada nas amostras de rubi obtidas nesse trabalho, também foi um dos objetivos de estudos inicialmente previstos na dissertação, a qual estudou-se a possibilidade de preparar Laser randômico a partir das partículas sintetizadas por pirólise de aerossol. Como já apresentado na introdução, o laser de rubi pode ser descrito como um sistema de 3 níveis de energia ( $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ ) com populações  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ . Sendo  $|1\rangle$  = nível fundamental;  $|2\rangle$  = nível excitado intermediário, também chamado de metaestável; e  $|3\rangle$  = nível excitado de mais alta energia. Diferente do sistema laser convencional, que utiliza cavidades ópticas e meios de ganho ordenado que evita o espalhamento, os sistemas laser randômico utiliza múltiplos espalhamentos de luz dentro do material como mecanismo de emissão laser [89,132]. Nestes sistemas a emissão laser ocorre na ausência de uma cavidade óptica, permitindo-se assim, a construção de pequenos lasers composto apenas de partículas [133],

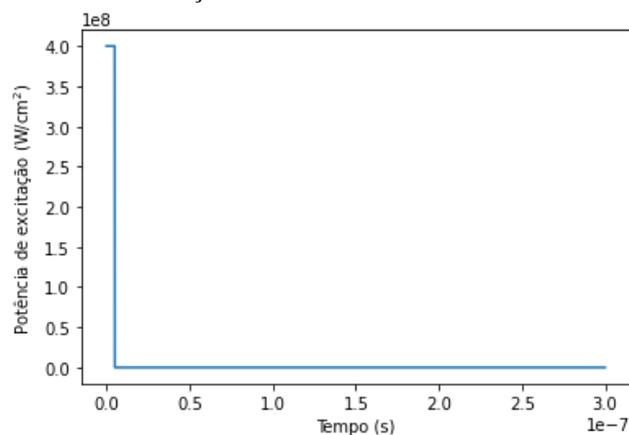
corantes [134], sistemas compósitos [80], capazes de amplificar e espalhar a luz de forma simultânea [88].

Como em um laser convencional, a condição necessária para que ocorra a emissão estimulada neste sistema é o balanço entre o ganho e a perda, em outras palavras, entre o tempo de aprisionamento da luz dentro do meio amplificador (ganho) e da facilidade com que a radiação amplificada escape do meio (perda) [132]. Além disso, a emissão laser também exibe uma linha fina e intensa de emissão e a saída pode ser pulsada. No entanto, o laser randômico irá emitir aleatoriamente em todas as direções, como a emissão de uma lâmpada comum [132].

O procedimento de obtenção laser randômico é relativamente simples: basta excitar o sistema com um laser de comprimento de onda e intensidades adequados para que se possa observar a emissão estimulada [89]. No entanto, a energia de limiar laser apresentará um valor específico conforme as características do sistema como a sua composição (laser de 3 ou 4 níveis), concentração de íons ativos, tamanho de partículas espalhadoras e emissoras, e o ponto de bombeamento [135,136], por exemplo.

Neste sentido, para determinar da energia de limiar laser das partículas de rubi aqui obtidas foi considerado um pulso quadrado de largura 5 ns, como apresentado na Figura 51.

**Figura 51.** Perfil temporal do laser de excitação.



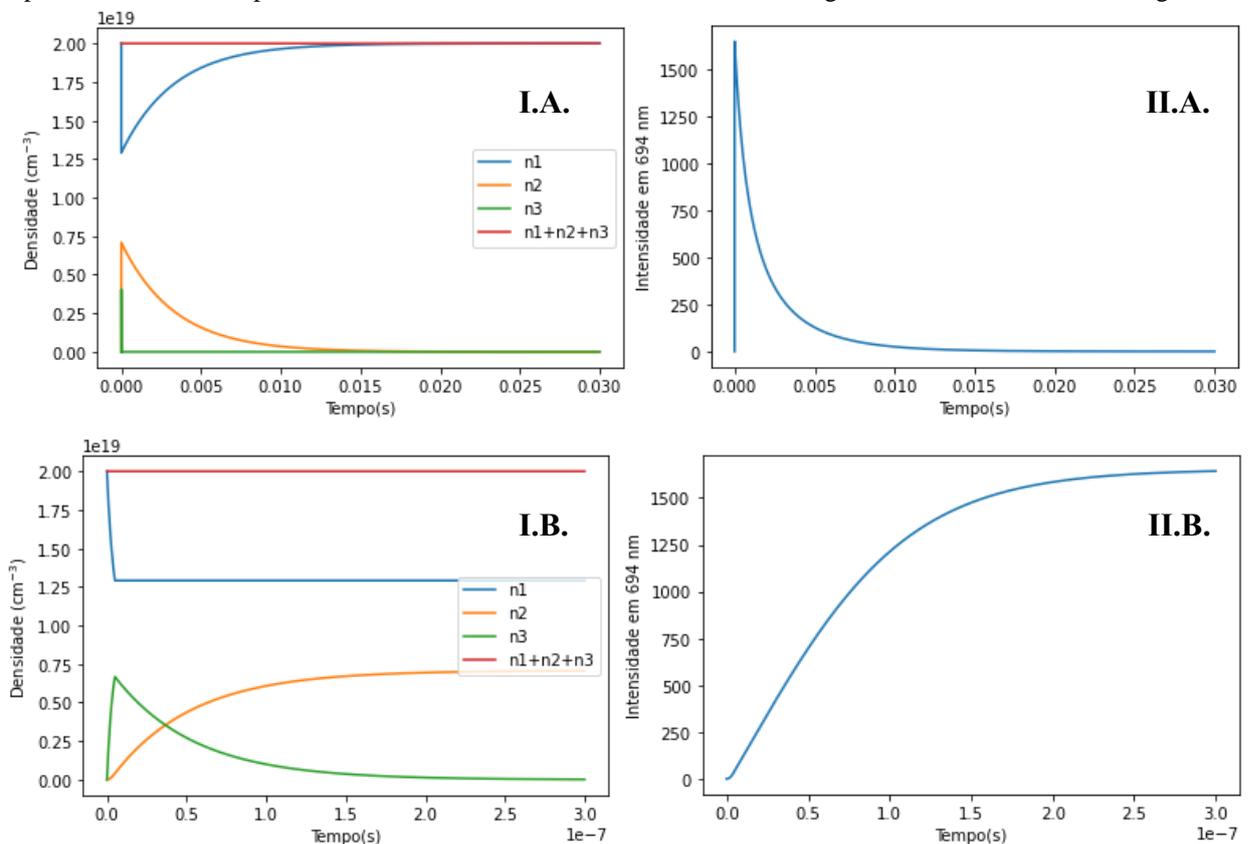
**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

O tempo de vida da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  é na ordem de milissegundos, e como a resposta dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  é lenta, associada ao fato de que foi utilizado um laser de nanosegundo, o formato do pulso não exercerá grande influência com o processo de laser otimizado. Este, é

simplesmente um artefato da construção laser que o gerou [137], sendo esta, uma boa aproximação para o sistema.

A Figura 52 apresenta as características do sistema de rubi adotando densidade de energia de excitação de  $2 \text{ J/cm}^2$ , onde a Figura 52.I.A. e II.A apresentam resultados em uma escala temporal da ordem de milissegundos, como o pulso do laser é na ordem de nanosegundos, foi importante analisar uma região em escala temporal menor, como apresentado na Figura 52.I.B. e II.B.

**Figura 52.** Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de  $2 \text{ J/cm}^2$ . Em **I.** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ . **II.** Perfil temporal da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , caracterizando um processo e emissão espontânea. Em **A** refere-se a escala da ordem de milissegundos e **B** na ordem de nanosegundos.



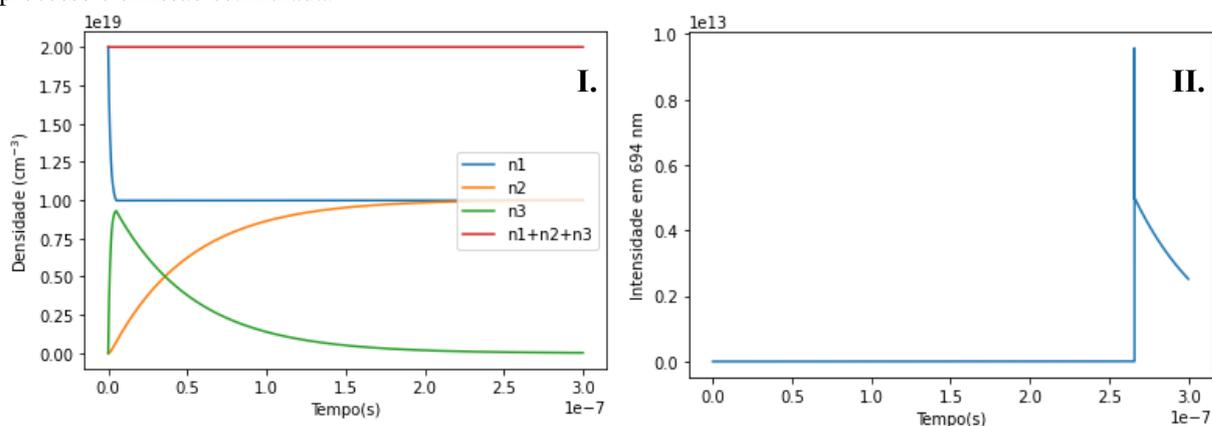
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

A população do nível  $|3\rangle$ , por transições não-radiativas, relaxa rapidamente para o nível  $|2\rangle$ . Este por sua vez, apresenta um tempo de vida relativamente longo, que em condições adequadas, favorecerá a inversão de população ( $n_2 > n_1$ ). Mas adotando uma densidade de energia de excitação de  $2 \text{ J/cm}^2$ , não se observou o fenômeno de inversão de população

necessário para emissão estimulada, visto que a população eletrônica se concentra no nível  $|1\rangle$ , em que  $n_1 > n_2$ . Além disso, observou-se que o tempo de vida da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  apresenta decaimento exponencial e longo, típico de uma emissão espontânea característica do rubi, como apresentado na Figura 52. Deste modo, foi necessário maior densidade de energia de excitação.

Variando a densidade de energia de excitação, observou-se que a emissão laser só seria possível acima de  $6,3 \text{ J/cm}^2$ . Nestas condições, a inversão de população ocorrerá em torno de  $285 \text{ ns}$ , o que gera um pulso intenso característico da emissão estimulada no sistema, como apresentado na Figura 53.

**Figura 53.** Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de  $6,3 \text{ J/cm}^2$ . Em **I.** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$ . **II.** Perfil temporal da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , caracterizando um processo e emissão estimulada.

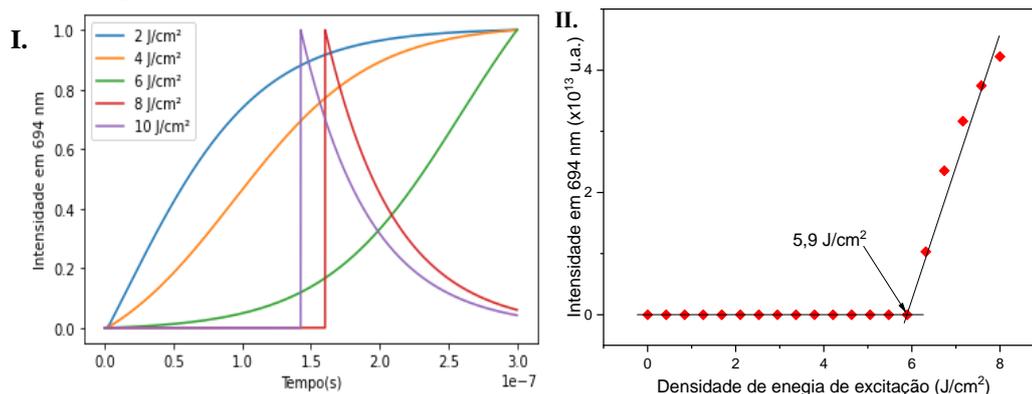


**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

A Figura 54.I. apresenta o perfil temporal da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  variando a densidade de energia de excitação. Enquanto que a Figura 54.II. reúne diferentes valores de densidade de energia de excitação em função da energia máxima de saída, no qual foi possível determinar o valor da energia de limiar laser de  $5,9 \text{ J/cm}^2$  para o sistema estudado. Comparando os valores obtidos neste estudo com aqueles para o laser convencional de rubi, ou seja, para que ocorra a completa inversão de população, a densidade de energia máxima é de  $4,52 \text{ J/cm}^3$ , com energia máxima de saída de  $2,35 \text{ J/cm}^3$ , segundo Powell (1998) [43]. Wiersma *et. al* (1996), em amostras com geometria retangulares de espessura igual à  $1 \text{ mm}$ , realizou experimentos avaliando a emissão laser em ambiente randômico. Como resultado dos ensaios realizados, as partículas em contato direto com ar foram degradadas em função da energia incidente ( $3,6 \times 10^{10} \text{ J/m}^2\text{s}$ ). Como alternativa, as partículas foram suspensas em glicerol, assim foi possível diminuir

o efeito da temperatura e conseguiu-se atingir uma energia máxima de excitação de  $7,3 \times 10^{11}$  J/m<sup>2</sup>s. Apesar disso, houve a formação de bolhas de gás pela evaporação do solvente no sistema e não houve a observação da emissão laser randômico [133].

**Figura 54.** Em **I.** Perfil temporal do decaimento da emissão do estado excitado  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ , onde as linhas referem-se a densidade de energia de excitação em J/cm<sup>2</sup>: azul (— 2,0) e laranja (— 4,0) antes do limiar laser; verde (— 6,0) próximo ao limiar laser e vermelha (— 8,0) e roxo (— 10,0) acima do limiar laser. Em **II.** Curva apresentando o limiar laser em aproximadamente 5,9 J/cm<sup>2</sup>.



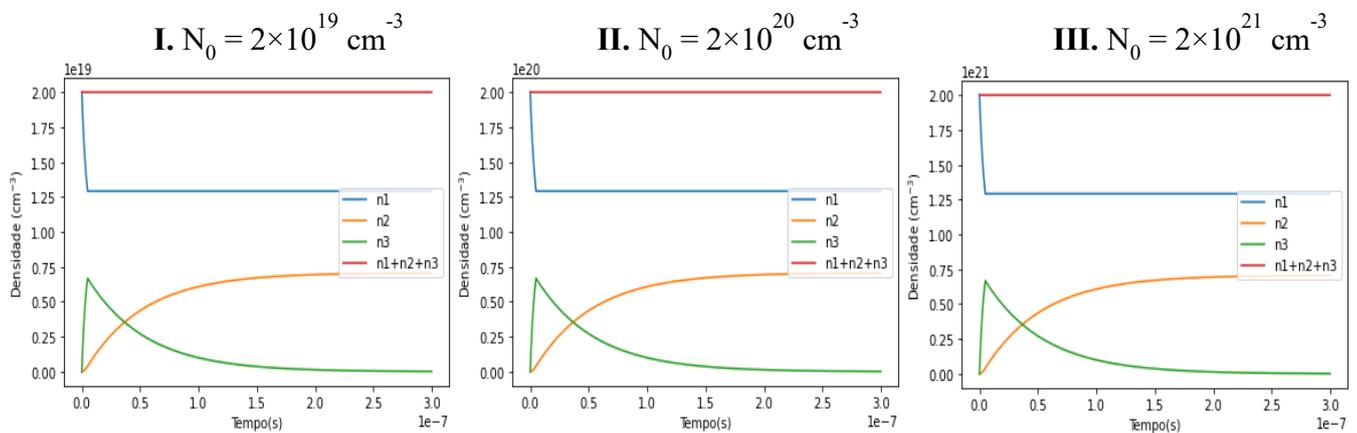
**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Já nos sistemas lasers baseados no íon  $\text{Nd}^{3+}$ , um sistema de 4 níveis, amplamente descrito na literatura tanto em lasers convencionais como em lasers randômicos, há uma maior facilidade de se observar a emissão estimulada. Uma vez que a emissão Laser ocorre a partir da transição entre os níveis  $|3\rangle$  e  $|2\rangle$ , e o nível  $|2\rangle$  está praticamente despovoado, como consequência, a inversão de população é facilmente obtida, confirmando os Laser a partir de  $\text{Nd}^{3+}$  como sendo os mais eficientes. Contudo, tais valores variam em função da matriz que o íon  $\text{Nd}^{3+}$  está inserido, concentração de íons ativos, tamanho e morfologia, como por exemplo. São relatados na literatura os valores de energia de limiar laser para laser convencional 3%  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG igual à 3,8 e 2,0 J para monocristais de diâmetros de 0,25 cm e comprimentos de 1,4 e 3,0 cm, respectivamente [138]. Enquanto que, para policristais (3%  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG) em laser randômicos têm-se os valores de energia de limiar laser igual à 0,40 mJ/mm<sup>2</sup>, partículas esféricas com tamanho de 100 a 2000 nm, com tamanho médio de 600 nm [81]; para 3%  $\text{Nd}^{3+}$ :LuVO<sub>4</sub> igual à 9 mJ/mm<sup>2</sup>, cristais moídos com tamanho variando de 1 a 28  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de 3  $\mu\text{m}$ , e para o 4%  $\text{Nd}^{3+}$ :YAB igual à 0,85 mJ/mm<sup>2</sup>, partículas com faixa de

tamanho de 20 a 600 nm, com pico centrado em torno de 173 nm [139] e para o 4%  $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  igual à  $6,5 \text{ mJ/mm}^2$ , partículas com dimensão média de  $\sim 5 \mu\text{m}$  [140].

Outro parâmetro avaliado foi a concentração de íons ativos. Variando em uma ordem de grandeza e utilizando uma densidade de energia de igual a  $2 \text{ J/cm}^2$ , observou-se que as dinâmicas dos níveis  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$  permanecem muito similares como apresentado na Figura 55. Assim, foi possível inferir que a concentração de dopagem não apresentou influência significativa nas propriedades do laser randômico aqui estudadas, sugerindo que a emissão laser seja resultante principalmente da distribuição e configuração dos níveis de energia do íon ativo em questão.

**Figura 55.** Variação da densidade de íons  $\text{Cr}^{3+}$  ( $N_0$ ) no sistema.

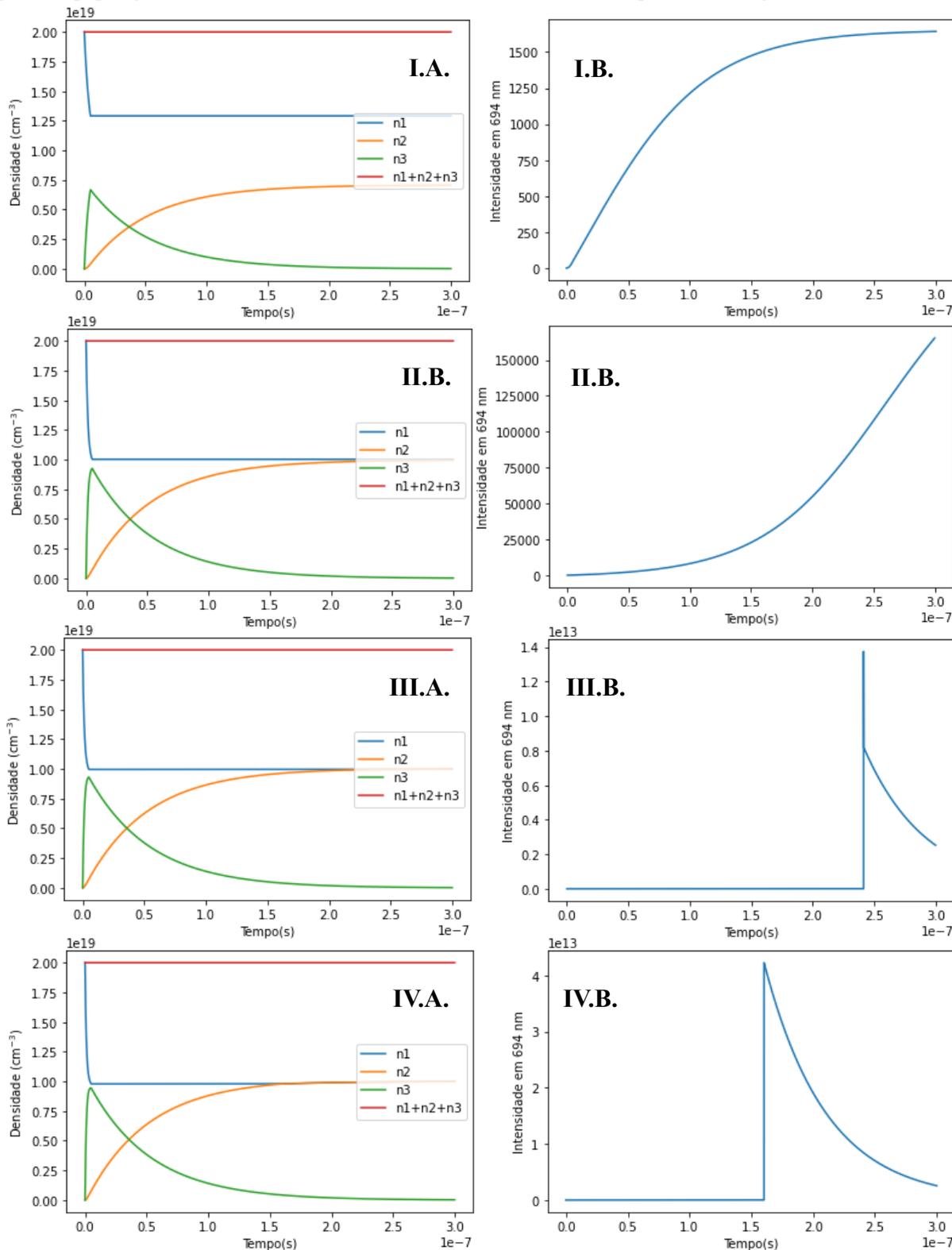


Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

A seção de choque representa a probabilidade de um comprimento de onda ser absorvido ou espalhado e pode ser denotado como uma área que mede a probabilidade de ocorrer uma colisão/interação. A Figura 56 apresenta os resultados obtidos variando a seção de choque de absorção ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) para valores de  $10, 30, 32$  e  $40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  e considerando a densidade de energia de excitação de  $2 \text{ J/cm}^2$ .

Com base nos resultados obtidos, as seções de choque de absorção de  $10$  e  $30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  (Figura 56. I e II) não foram capazes de promover a inversão de população no sistema. Somente, a partir de  $32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  é possível observar tal fenômeno e assim, a observação de emissão laser randômico em aproximadamente  $240 \text{ ns}$  (Figura 56.III). Aumentando a sessão de choque é possível observar a diminuição do tempo de emissão laser randômico para aproximadamente  $163 \text{ ns}$ , como observado na Figura 56.IV.

**Figura 56.** Variação da seção de choque ( $\sigma_{\text{abs}}$ ) considerando a densidade de energia de excitação de  $2\text{J}/\text{cm}^2$ . Em **I.**  $\sigma_{\text{abs}} = 10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; **II.**  $\sigma_{\text{abs}} = 30 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ; **III.**  $\sigma_{\text{abs}} = 32 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  e **IV.**  $\sigma_{\text{abs}} = 40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ . Em **(A)** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  e  $|3\rangle$  e em **(B)** Perfil temporal da transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ .



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

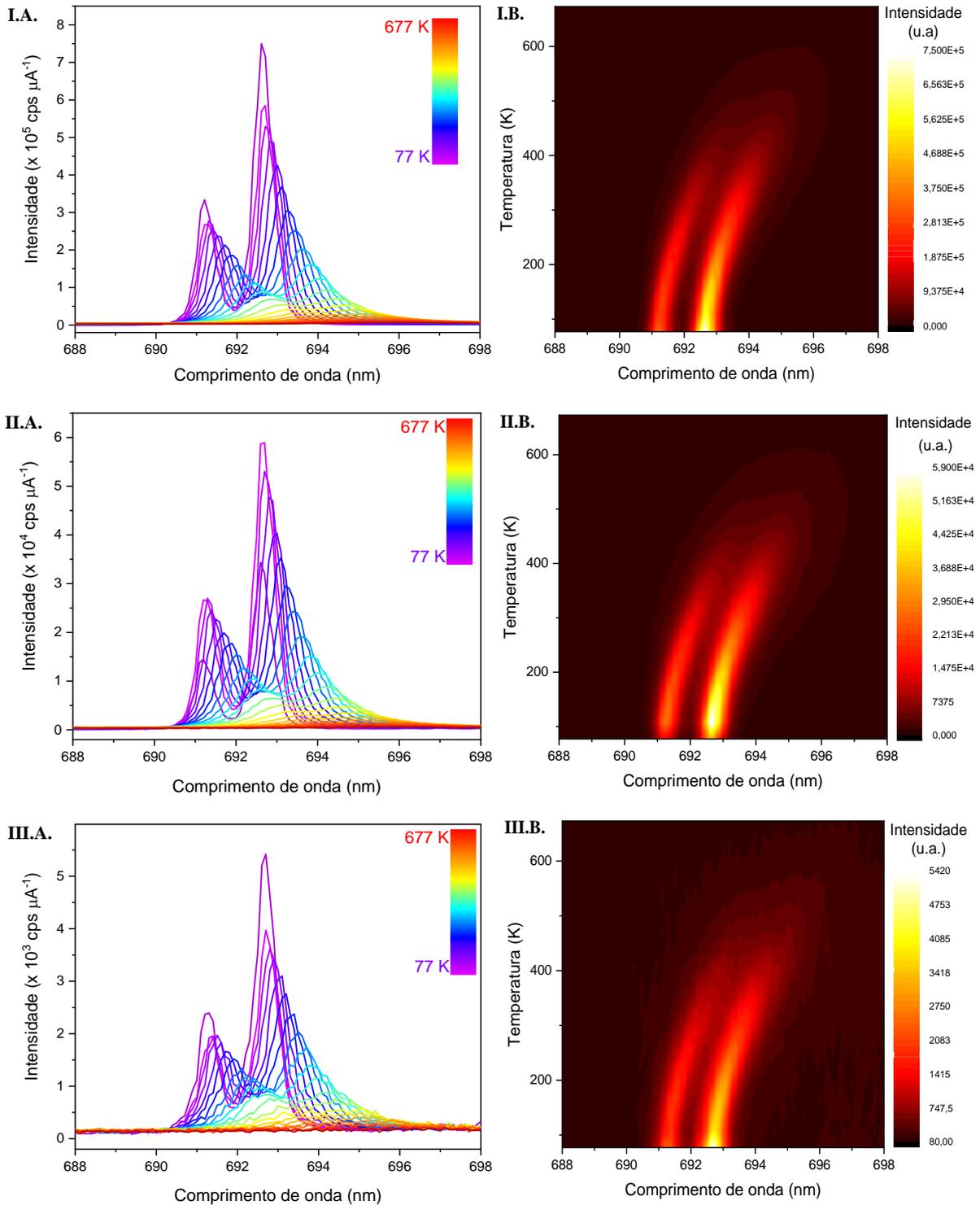
Em ensaios realizados experimentalmente na UFPE – Recife em colaboração com Prof. Dr. Anderson Gomes, foi utilizado o laser Oscilador Paramétrico Óptico (OPO), com comprimento de onda de 532 nm (harmônico do laser em 680 nm), largura do pulso de 7 ns, taxa de repetição de 10 Hz com energia máxima de 250  $\mu$ J e não foi possível observar experimentalmente a emissão laser randômico produzidas neste projeto. Contudo, a partir do estudo teórico apresentado acima, visto que a concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  no sistema não exerce influência significativa, será possível investigar a emissão laser randômico de quaisquer partículas produzidas neste trabalho utilizando um laser com densidade de energia de excitação de 7  $\text{J}/\text{cm}^2$  e excitando as amostras em 400 nm e/ou 560 nm, onde se tem maiores seções de choques de absorção.

### **5.10. Caracterização Espectroscópica em função da temperatura**

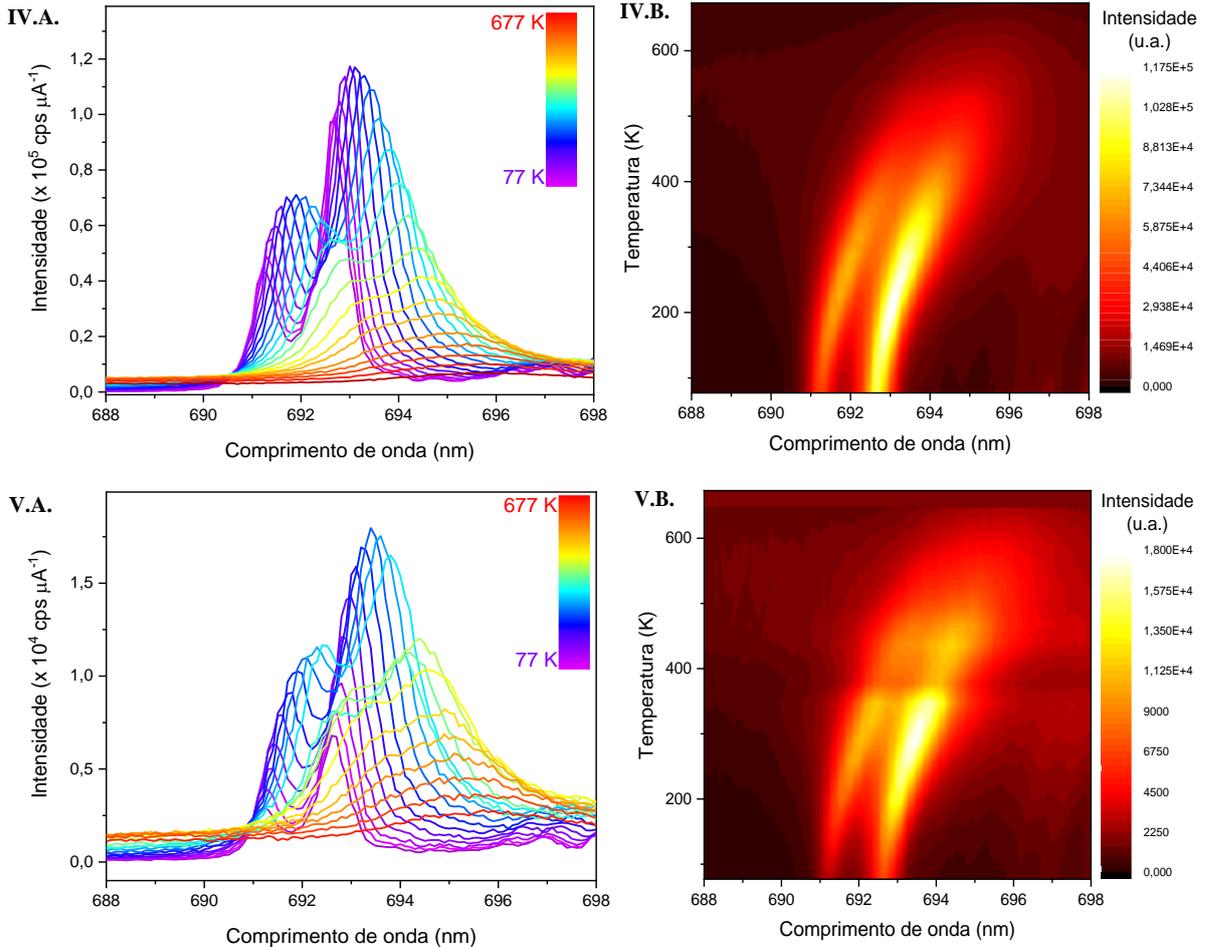
Como já apresentado na introdução, as linhas-R do rubi apresentam pequena variação energética de modo que, a população dos níveis emissores pode ser considerada termicamente acoplada, portanto é possível utilizá-las para indicar a temperatura local, como um termômetro luminescente [57]. Sua sensibilidade térmica já foi avaliada, na literatura [141], em função do tempo de vida do estado excitado emissor  $^2\text{E}$ , contudo a medida demanda maior tempo e complexidade instrumental [57]. Assim, um dos objetivos deste trabalho foi explorar esta sensibilidade térmica em função de outros parâmetros termométricos, como por exemplo, a relação das intensidades relativas entre as linhas-R e deslocamento espectral destas emissões, a partir do nível excitado  $^2\text{E}$ .

A Figura 57 apresenta a evolução espectroscópica de fotoluminescência em função da temperatura das partículas de rubi, para as amostras TT1300°C/3h\_X% $\text{Cr}^{3+}$  dopadas com 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0% de íons  $\text{Cr}^{3+}$ , espectros coletados no IQ/UNICAMP, em colaboração com o Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho. Destaca-se que, devido à baixa resolução espectral associado a alta concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura da  $\alpha$ -alumina, a amostra TT1300°C/3h\_5,0% $\text{Cr}^{3+}$  não foi analisada. Nota: as condições espectrais de análises nas aquisições dos espectros de emissão, em diferentes temperaturas, foram mantidas constantes.

**Figura 57.** Evolução espectroscópica em função da temperatura das partículas de rubi, amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>, em **I.** dopadas com 0,1%; **II.** 0,2%; **III.** 0,5%; **IV.** 1,0% e **V.** 2,0%. Em **A.** espectros de emissão das linhas-R coletados em diferentes temperaturas utilizando  $\lambda_{exc} = 402$  nm e em **B.** deslocamento espectral das linhas-R.



(continua)



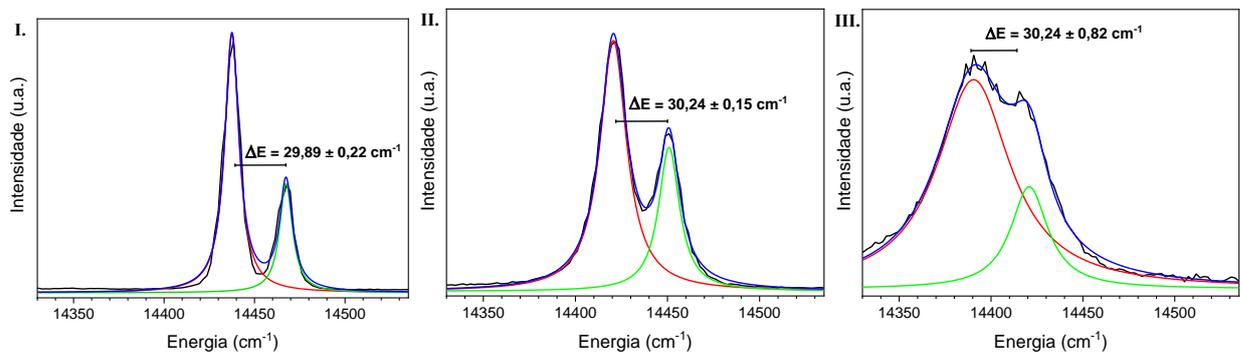
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

Foi evidente nos espectros de emissão (Figura 57) a variação na intensidade relativa das linhas  $R_1$  e  $R_2$ , bem como, o deslocamento destas transições para maiores comprimentos de onda (em direção ao vermelho) em função do aumento da temperatura, para todas as concentrações analisadas. De modo que, quanto menor a temperatura, maior foi a intensidade e a resolução espectral para as linhas  $R_1$  e  $R_2$  características do rubi, enquanto que, em maiores temperaturas,  $> 497$  K ( $> 223$  °C), já não foi possível observar as linhas  $R_1$  e  $R_2$  separadamente, mas sim como uma banda única. Este fenômeno é consequência da influência do campo cristalino sobre os orbitais  $3d$  nos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , já que a variação térmica implica no aumento de vibrações na rede pela expansão térmica do cristal em elevadas temperaturas, e como resultado, ocorre a perda de resolução espectral. Além disso, a energia térmica crescente pode ocasionar mudanças adicionais na energia relativa do níveis excitados  ${}^2E$  (que se desdobra em  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$ ) e

resulta no deslocamento das bandas de emissão (linhas-R) para diferentes comprimentos de onda como observados nas Figuras 57.B [142].

O uso da distribuição de Boltzmann para a calibração da temperatura utilizando o método de uma razão de intensidade de luminescência é válido quando a taxa de troca térmica entre os dois estados emissores for muito mais rápida do que qualquer taxa de decaimento radiativo ou não radiativo concorrente [143]. Neste método a diferença de energia entre dois níveis,  $\Delta E_{21}$ , é dependente da faixa de temperatura a ser sondada, assim considera-se que níveis energéticos estarão acoplados termicamente, quando a diferença de energia entre ambos se encontra em um intervalo de 200 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  [57,144]. No entanto, as partículas policristalinas produzidas neste trabalho apresentam uma separação dos níveis energéticos do  ${}^2E$ , em  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$ , de aproximadamente 30  $\text{cm}^{-1}$ . Neste sentido, nosso objetivo foi investigar se seria possível avaliar mudanças de temperatura em função das intensidades relativas e do deslocamento espectral. Para tanto, cada espectro (obtido em diferentes temperaturas) foi deconvoluído via ajuste Lorentziano, como exemplificado pela Figura 58, com o propósito de determinar a intensidade integrada das componentes  $R_1$  e  $R_2$ .

**Figura 58.** Espectro de emissão das linhas-R do rubi em diferentes temperaturas. Em **I.** 77 K, **II.** 286 K e **III.** 497 K. Os espectros foram ajustados com funções lorentzianas, onde a linha (—) preta representa o espectro obtido em cada uma das temperaturas, (—) vermelha ajuste referente linha  $R_1$ , (—) verde ajuste referente linha  $R_2$  e (—) azul o ajuste cumulativo das funções apresentando um  $r^2$  de 0,983; 0,996 e 0,997, respectivamente.

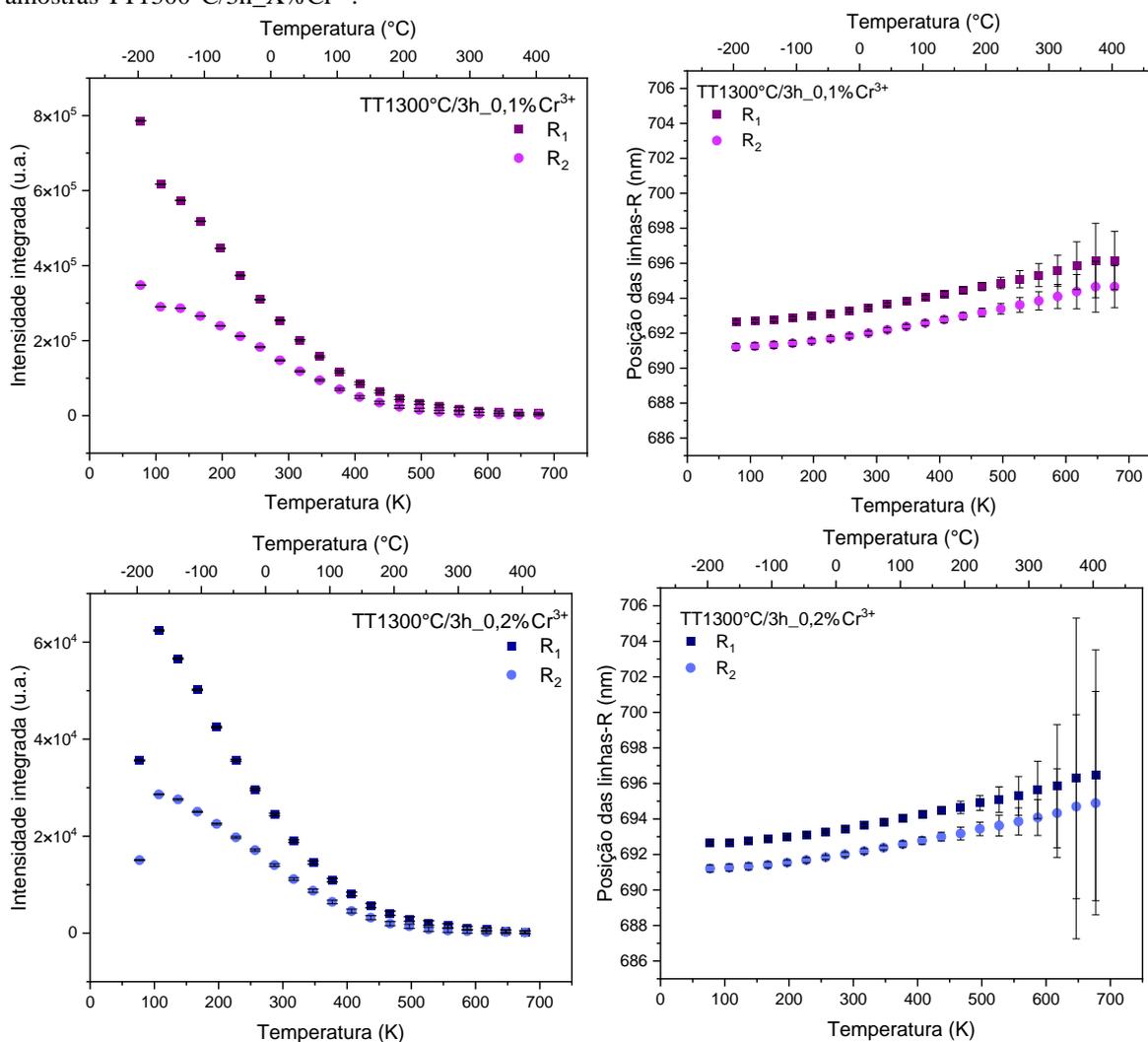


**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

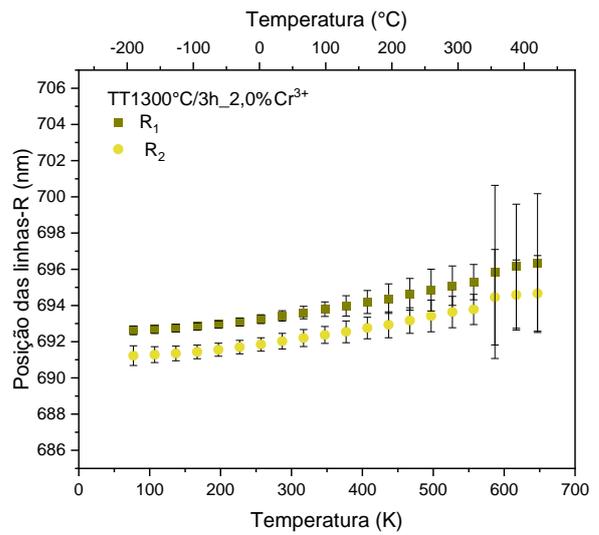
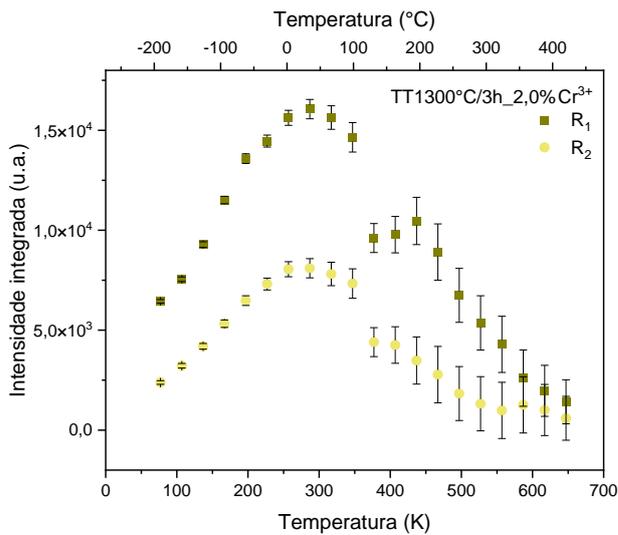
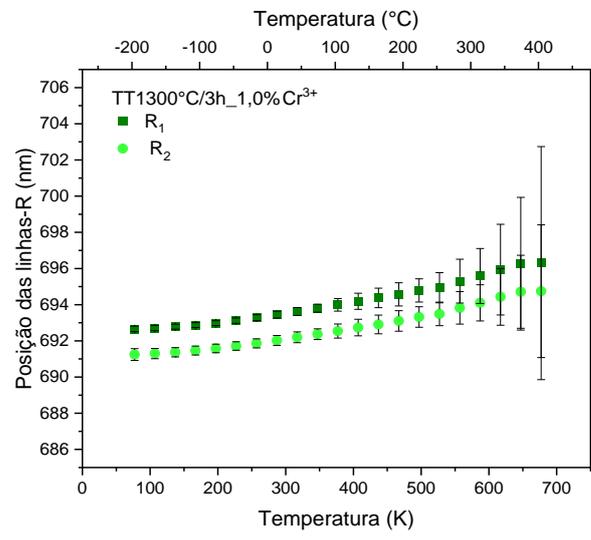
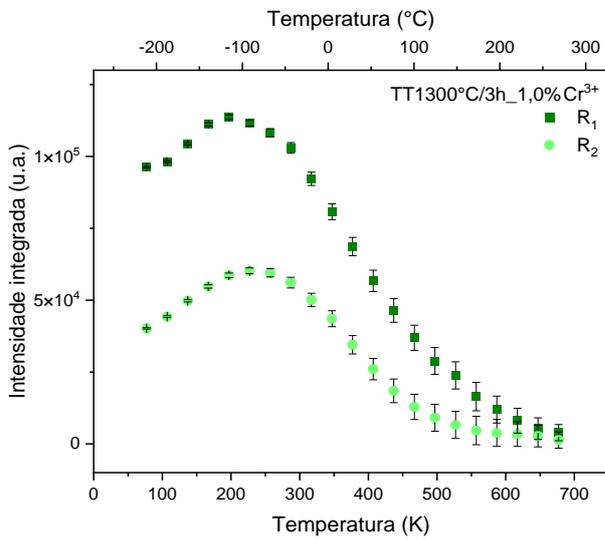
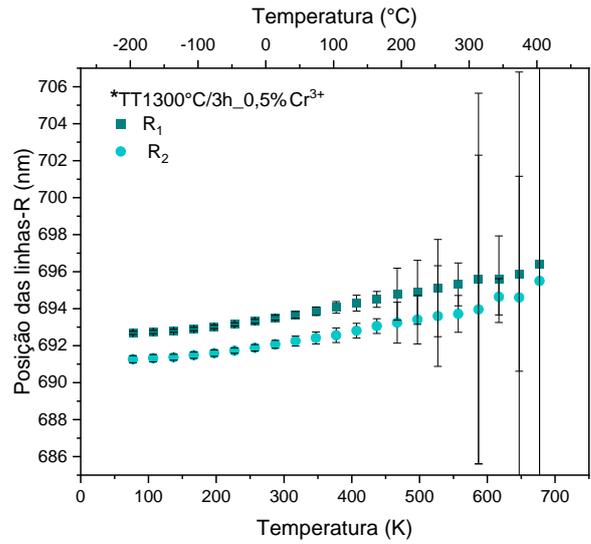
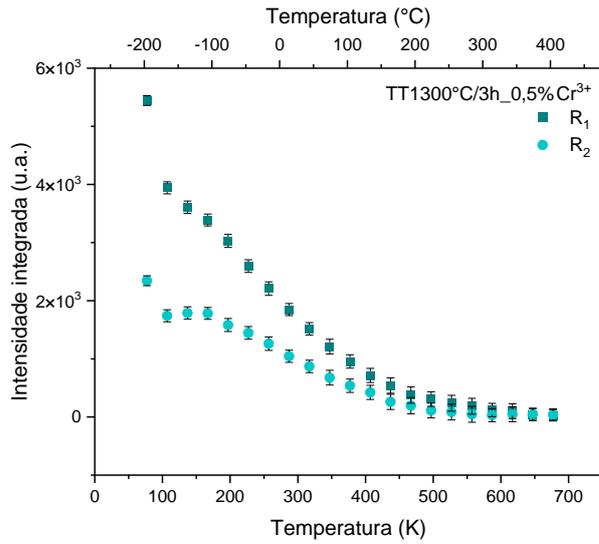
A Figura 59 apresenta os resultados obtidos pelo ajuste Lorentziano. As barras de erro nas intensidades integradas ( $\delta I_1$  e  $\delta I_2$ ) foram calculadas pelo produto entre as incertezas fracionárias ( $\delta_f$ ) e as intensidades integradas ( $I_1$  e  $I_2$ ) [145], no qual observou-se que os valores de intensidades integradas, bem como, a posição das linhas-R variam em função da mudança

na temperatura da amostra, qualificando-os como parâmetros termométricos. As intensidades integradas para as amostras dopadas com 1,0 e 2,0% apresentam perfis diferentes, quando comparadas com as de menores concentração de íons dopantes (0,1; 0,2 e 0,5%  $\text{Cr}^{3+}$ ), o que era esperado, já que a redução do tempo de vida do estado excitado  ${}^2\text{E}$  nessas amostras indicou que pode ocorrer processos de transferência de energia entre íons  $\text{Cr}^{3+}$ , e conseqüente a razão da população entre os subníveis  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$  pode variar de forma distinta. Em relação a posição das linhas-R, observou-se que as bandas relativas a estas linhas apresentaram energias similares, variando sistematicamente para menores valores de comprimento de onda independente da concentração, deslocando-se na mesma proporção até 557 K (283,85 °C).

**Figura 59.** Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função da temperatura para as amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.



(continua)



\*O ponto de 677 K apresenta erro além da escala.

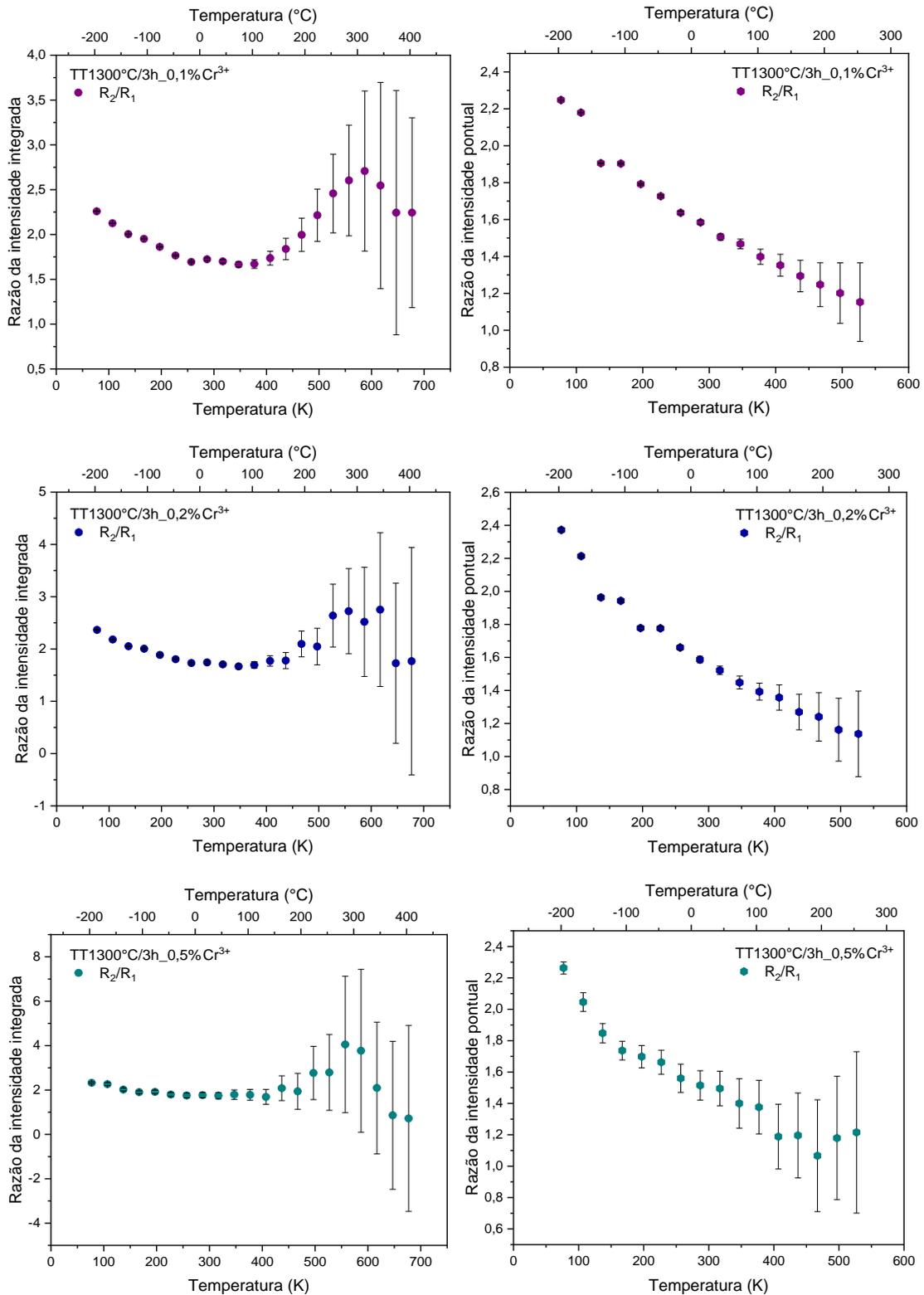
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

Considerando que a diferença entre as intensidades integradas para as linhas  $R_1$  e  $R_2$  não apresentou um perfil constante em função da temperatura, principalmente, para as amostras de menor concentração de íon  $Cr^{3+}$ , a razão entre as intensidades em função da temperatura pode gerar uma resposta termométrica potencial, para futuros dispositivos com base nesse sistema.

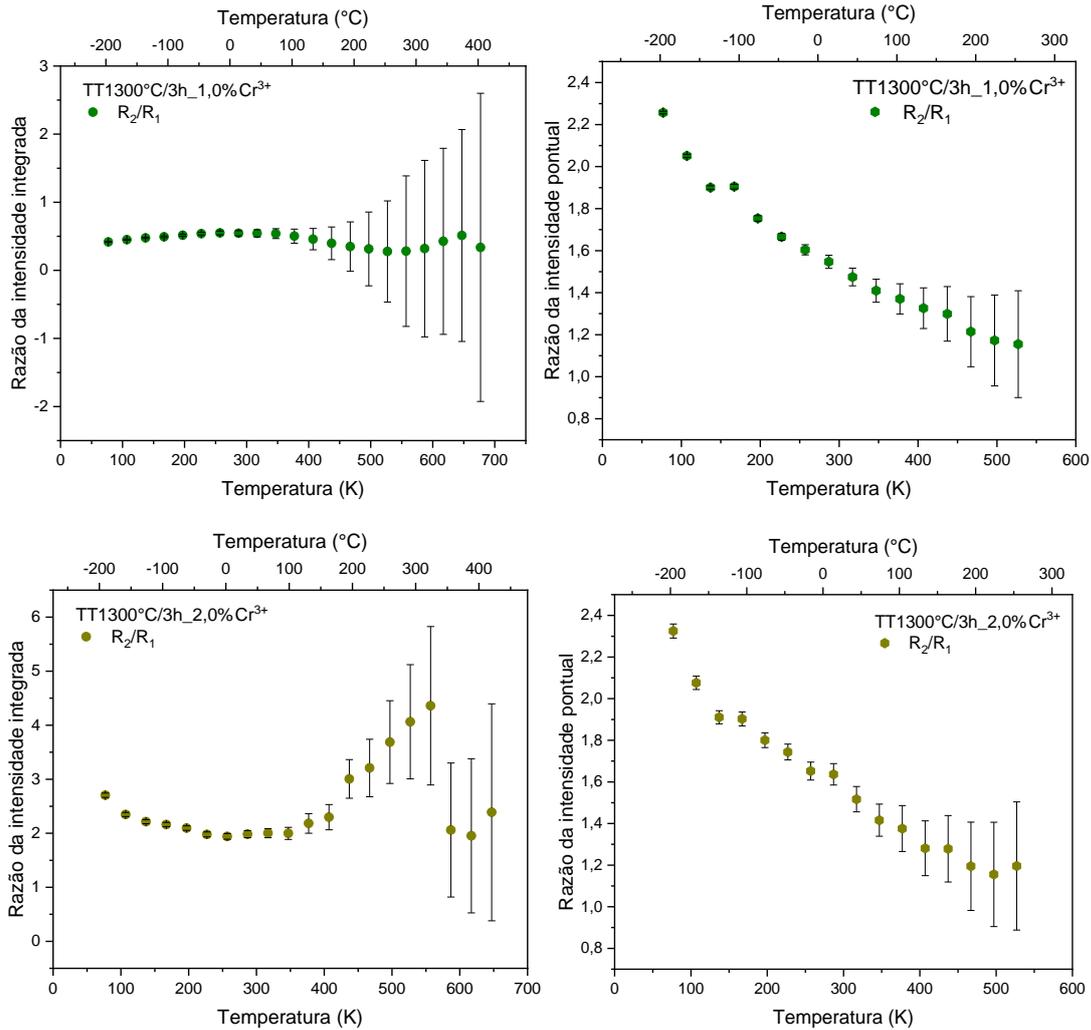
A Figura 60 ilustra as razões de intensidades integradas em função da temperatura (Nota: valores obtidos a partir do ajuste Lorentziano, cujo erro foi calculado a partir da incerteza fracionária,  $\delta_f$ , definida como o inverso da razão sinal/ruído,  $1/R_{S/N}$ ). Esta análise confirmou a variação dos valores da razão com o aumento da temperatura (de 77 a 677 K), no entanto o perfil observado não foi linear em toda a faixa de análise. O erro associado a análise apresentou uma considerável elevação para temperaturas superiores a 527 K (253,85 °C), resultado da sobreposição das funções Lorentzianas utilizadas na deconvolução dos espectros obtidos em temperaturas elevadas, os quais apresentam menor resolução espectral.

Contudo, a razão entre as intensidades pontuais (valores de intensidade máxima observada da linha  $R_1$  e  $R_2$ ) em função da temperatura apresentou perfil linear até valores próximos a 527 K. Este limite coincide com a temperatura máxima nos quais foi possível identificar os picos máximos referentes as linhas-R, sem a sobreposição entre as componentes  $R_1$  e  $R_2$ . Cabe ressaltar, que a intensidade pontual é uma medida relativa, que pode variar em função das condições de análise como fendas de excitação e emissão e/ou flutuações da fonte de excitação do equipamento, por exemplo, e depende de condições de padronização rígidas. No entanto, considerando a baixa diferença energética entre os subníveis  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$ , a análise da intensidade pontual associada à razão entre as intensidades integradas e ao deslocamento espectral pode proporcionar o desenvolvimento de um termômetro luminescente multiparamétrico.

**Figura 60.** Razão da intensidade integrada (esquerda) e razão da intensidade pontual das linhas-R (direita) em função do tempo das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>.



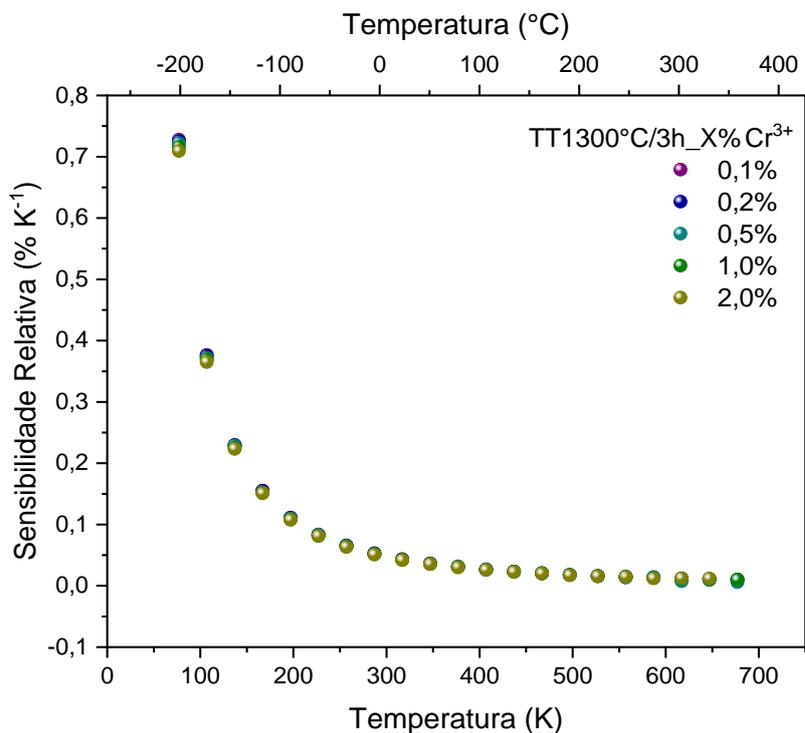
(continua)



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Considerando as leis termodinâmicas, é natural que em baixas temperaturas constata-se maior sensibilidade termométrica relativa, pois qualquer evento de excitação efetiva do estado  $|1\rangle$  para  $|2\rangle$  resultará em uma mudança líquida relativa da distribuição. Assim, devido à pequena diferença energética entre os subníveis  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$ , maiores sensibilidades termométricas serão esperadas em condições de baixa temperatura. A sensibilidade térmica relativa ( $S_r$ , Figura 61) foi determinada com base na Equação 8 para as amostras, a partir dos valores de  $\Delta E_{21}$  (variação de energia entre os níveis termicamente acoplados) obtidos em diferentes temperaturas via os espectros deconvoluídos pelo ajuste Lorentziano, como ilustrado na Figura 57.

**Figura 61.** Sensibilidade relativas das amostras TT1300°C/3h\_X%Cr<sup>3+</sup>. Esferas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: em roxa (● 0,1); azul (● 0,2), ciano (● 0,5); verde (● 1,0) e ocre (● 2,0).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Com base nos resultados obtidos, constata-se que a sensibilidade relativa não variou com a quantidade de íons dopantes, uma vez que depende da energia entre os subníveis e não da concentração de íons na matriz.

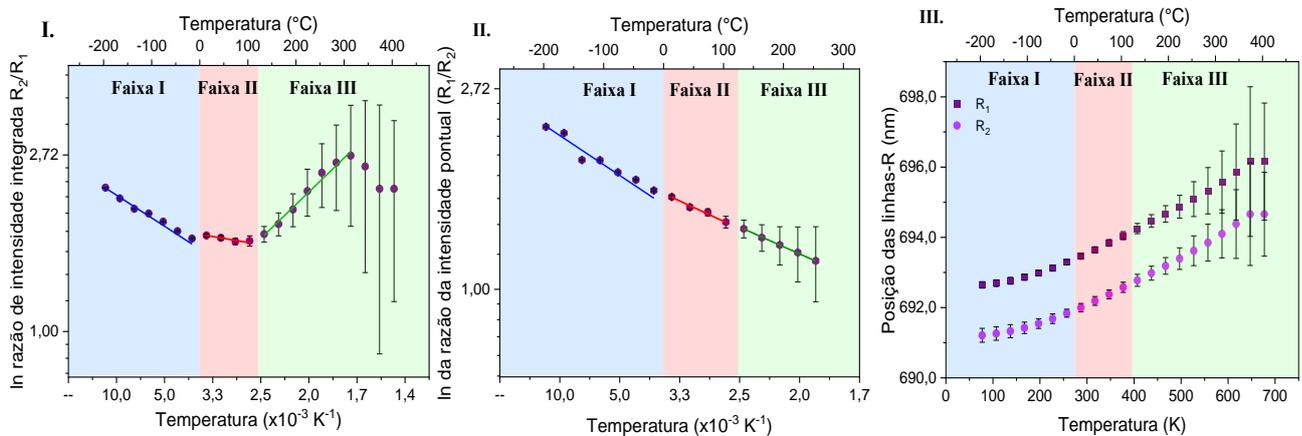
Como discutido no trabalho de Suta e Meijerink (2020), as condições ótimas de performance em termômetros luminescentes, a partir da emissão entre dois níveis (ou subníveis) de um único íon, podem ser estimadas a partir do  $\Delta E_{21}$  (variação de energia entre os níveis termicamente acoplados), ou seja, a melhor resposta térmica e sensibilidade numa dada temperatura ( $T_0$ ) compreenderá um valor de  $\Delta E_{21}$  entre  $2k_B T_0$  e  $3,41k_B T_0$  [143]. Por exemplo, o íon  $\text{Nd}^{3+}$  na matriz do YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) apresenta duas bandas de emissão hipersensíveis em torno de 940 nm que correspondem as transições  $^4F_{3/2}$  (subníveis  $R_1$  e  $R_2$ )  $\rightarrow$   $^4I_{9/2}$ , que estão suficientemente isoladas de outros níveis energéticos [146]. O valor de  $\Delta E$  entre esses dois subníveis Kramer é de aproximadamente  $95 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ , e com base nesta diferença de energia

entre os subníveis  $R_1$  e  $R_2$ , o  $T_0$  está muito próximo de 70 K, ou seja, habilitando o íon  $Nd^{3+}$  nesta matriz para medidas de temperatura próximo do nitrogênio líquido.

No caso do íon  $Cr^{3+}$  dopando a  $\alpha$ -alumina, o valor do  $\Delta E_{21}$  (variação de energia entre os subníveis  $\bar{E}$  e  $2\bar{A}$ , termicamente acoplados) é menor ainda, aproximadamente  $30\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, a melhor resposta térmica e sensibilidade será obtida em temperaturas criogênicas, com  $T_0$  próximo a 22 K. E a redução da sensibilidade com o aumento da temperatura, ilustrado pela Figura 61, também foi constatada pela perda de linearidade entre a razão das intensidades integradas em função da temperatura (Figura 60).

Apesar de um sistema termométrico ser fortemente dependente da variação energética  $\Delta E_{21}$ , estes podem ser otimizados avaliando a relação sensibilidade relativa vs faixa de temperatura analisada [143]. Deste modo, adotando a sensibilidade máxima do sistema,  $0,7\% \text{ K}^{-1}$ , a faixa de trabalho do mesmo seria de até 285 K. Por outro lado, diminuindo a sensibilidade de interesse para  $0,5\% \text{ K}^{-1}$ , por exemplo, a faixa de trabalho ótimo poder-se-ia estender até 400 K. Desta forma, os parâmetros termométricos aqui determinados foram divididos em diferentes faixas de temperatura, no intuito de utilizar as partículas como um termômetro multiparamétrico com base em janelas de sensibilidade térmica distintas, como apresentado na Figura 62. As três faixas são: **Faixa I:** 77 a 257 K (-196 a -16 °C) região criogênica e de maior sensibilidade térmica (como ilustrado na Figura 60), sendo possível analisar com maior precisão pequenas diferenças de temperaturas. **Faixa II:** 287 a 377 K (13 a 103 °C) apresentando resposta termométrica linear, porém com baixa sensibilidade térmica. **Faixa III:** 407 a 647 K (133 a 373 °C) com baixa sensibilidade térmica, e que associado ao grande erro experimental da medida, concluímos que será impossível utilizar este material nessa escala de temperatura.

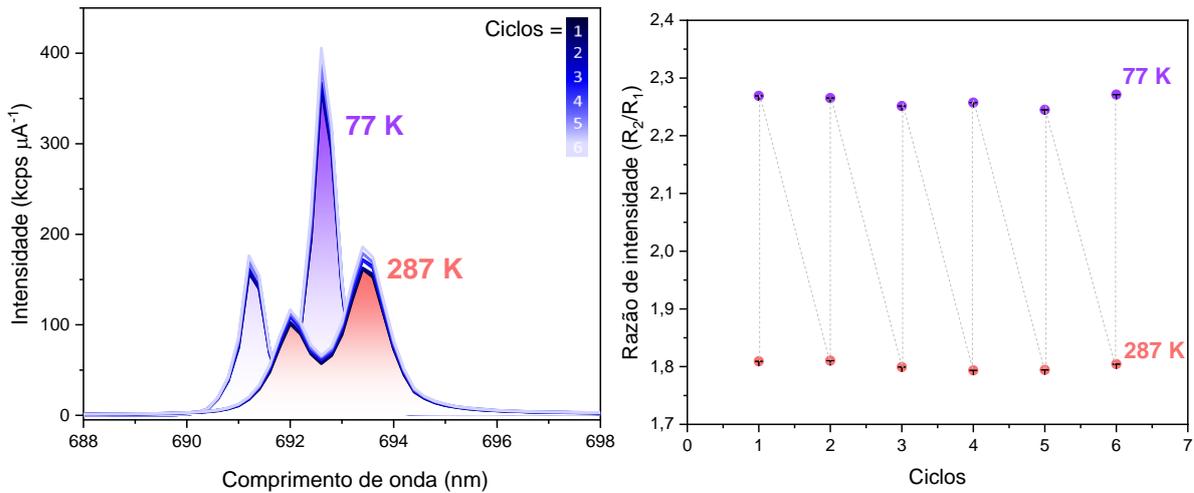
**Figura 62.** Intervalos de análise multiparamétrica para amostra TT1300°C/3h\_0,1%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.** razão de intensidade integrada, **II.** razão da intensidade pontual e **III.** Deslocamento das linhas-R em função da temperatura.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

A repetibilidade também foi avaliada com 6 ciclos consecutivos em duas temperaturas, 77 e 287 K (-196 e 13 °C), como apresenta a Figura 63. A partir dos resultados obtidos, e utilizando a Equação 9, foi determinado uma repetibilidade de 99,6% para a temperatura de 77 K e 99,7% para 287 K. Este valor indicou concordância satisfatória entre a possibilidade de determinar a temperatura pela razão das intensidades integradas e a temperatura determinada pela sonda de referência (termopar) [57], como também, uma elevada taxa de reversibilidade sem mudanças significativas nas propriedades espectroscópicas das partículas de rubi, o que habilita utilizar esse material por toda Faixa I e início da Faixa II.

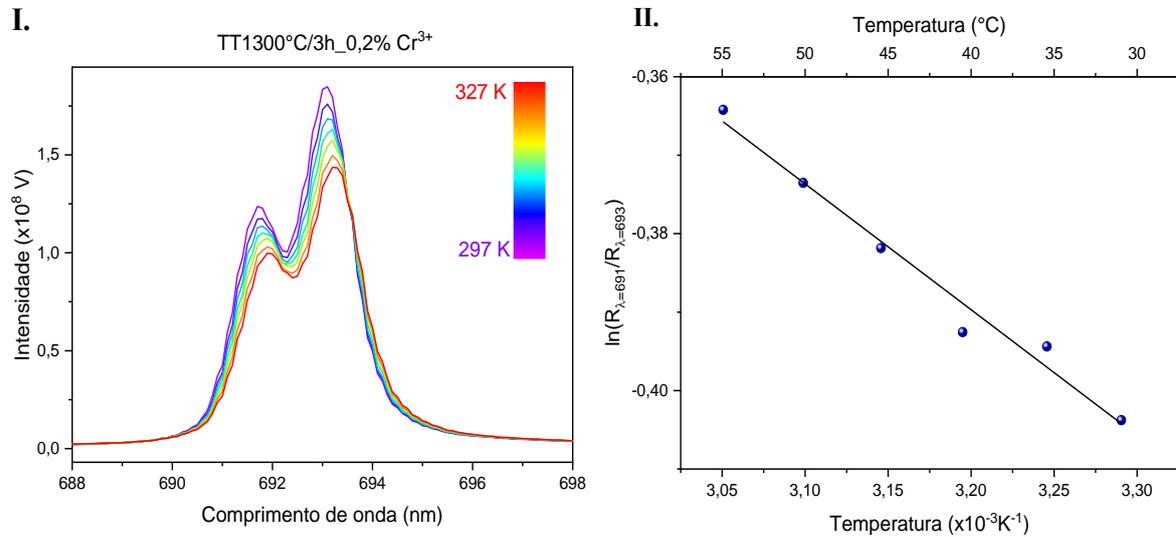
**Figura 63.** Repetibilidade térmica da amostra TT1300°C/3h\_0,1%Cr<sup>3+</sup> com seis ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Uma prova de conceito para utilizar essas partículas como termômetro ocorreu em colaboração com o Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia, do Instituto de Física da UFG. Devido a configuração experimental disponível na UFG, uma série de análises do espectro de emissão do rubi em função da temperatura foram realizados, contudo, conduzidos na Faixa II. A Figura 64 ilustra os resultados de análises para a amostra dopada com 0,2% de íons Cr<sup>3+</sup>, apresentando boa linearidade das razões de intensidades integradas e pontual em um pequeno intervalo de temperatura, 299 a 328 K (26 a 55 °C). Estes resultados, quando analisados neste pequeno intervalo e de forma isolada, foram satisfatórios apresentando boa linearidade, como esperado pela distribuição de Boltzmann, no entanto análises detalhadas, Figura 60, mostraram que esta reta é uma pequena parte de uma curva dentro de um sistema mais complexo.

**Figura 64.** Em **I.** evolução espectroscópica em função da temperatura da amostra TT1300°C/3h\_0,2%Cr<sup>3+</sup> e em **II.** ajuste linear representado pela distribuição de Boltzmann (Equação 6).

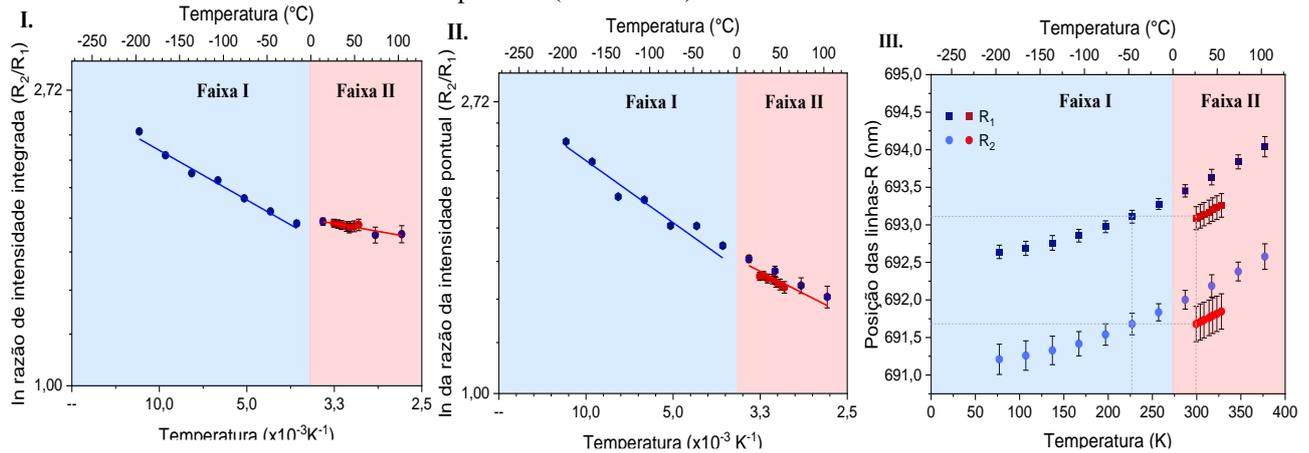


**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Estes dados obtidos na UFG foram importantes para determinar a reprodutibilidade e repetibilidade das partículas sob condições de análises diferentes, e mesmo em menor faixa de temperatura são resultados significativos na proposta de criar novos sensores termométricos. Os resultados coletados nestes testes estão rerepresentados na Figura 65, pontos destacados na cor vermelha. Observou-se que os dados coletados na UFG estão condizentes com a curva (e/ou dentro do erro) gerada com dados obtidos na UNICAMP em ampla faixa de temperatura, indicando que as respostas das análises de luminescência são reprodutíveis, mesmo em equipamentos distintos, com condições diversas de análises, como fendas de excitação e emissão, além dos operadores e tempo de aquisição diferentes. Salienta-se que a análise da Figura 65.III. indica um pequeno deslocamento sistemático para menores comprimentos de onda nos pontos coletados em vermelho (UFG). Este desvio é justificado pela diferença de calibração do equipamento. O fluorímetro utilizado na UFG (pontos vermelhos) foi calibrado utilizando como parâmetro o sinal Raman da água pura com emissão em  $397 \pm 1$  nm, que por sua vez, apresenta-se como uma banda relativamente alargada [147,148]. Já na calibração do fluorímetro na UNICAMP (pontos azuis) utiliza-se  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  cristalino como padrão, cuja banda de emissão apresenta linhas finas com banda de referência em 610,6 nm, ou mesmo o sinal Raman da água. Como o sinal Raman da água tem um erro de  $\pm 1$  nm, a diferença gerada

pela calibração por operadores distintos pode ser suficiente para gerar um deslocamento compatível com duas temperaturas distintas (227 e 299 K; - 46 e 26 °C), como ilustrado pela linha tracejada.

**Figura 65.** Reprodutibilidade da amostra TT1300°C/3h\_0,2%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.** razão de intensidade integrada, **II.** razão de intensidade pontual e **III.** deslocamento das linhas-R em função da temperatura. Os pontos em (●) vermelho refere-se aos dados coletados preliminarmente (UFG), enquanto que, os pontos em (●) azul refere-se aos dados coletados em uma faixa maior de temperatura (UNICAMP).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

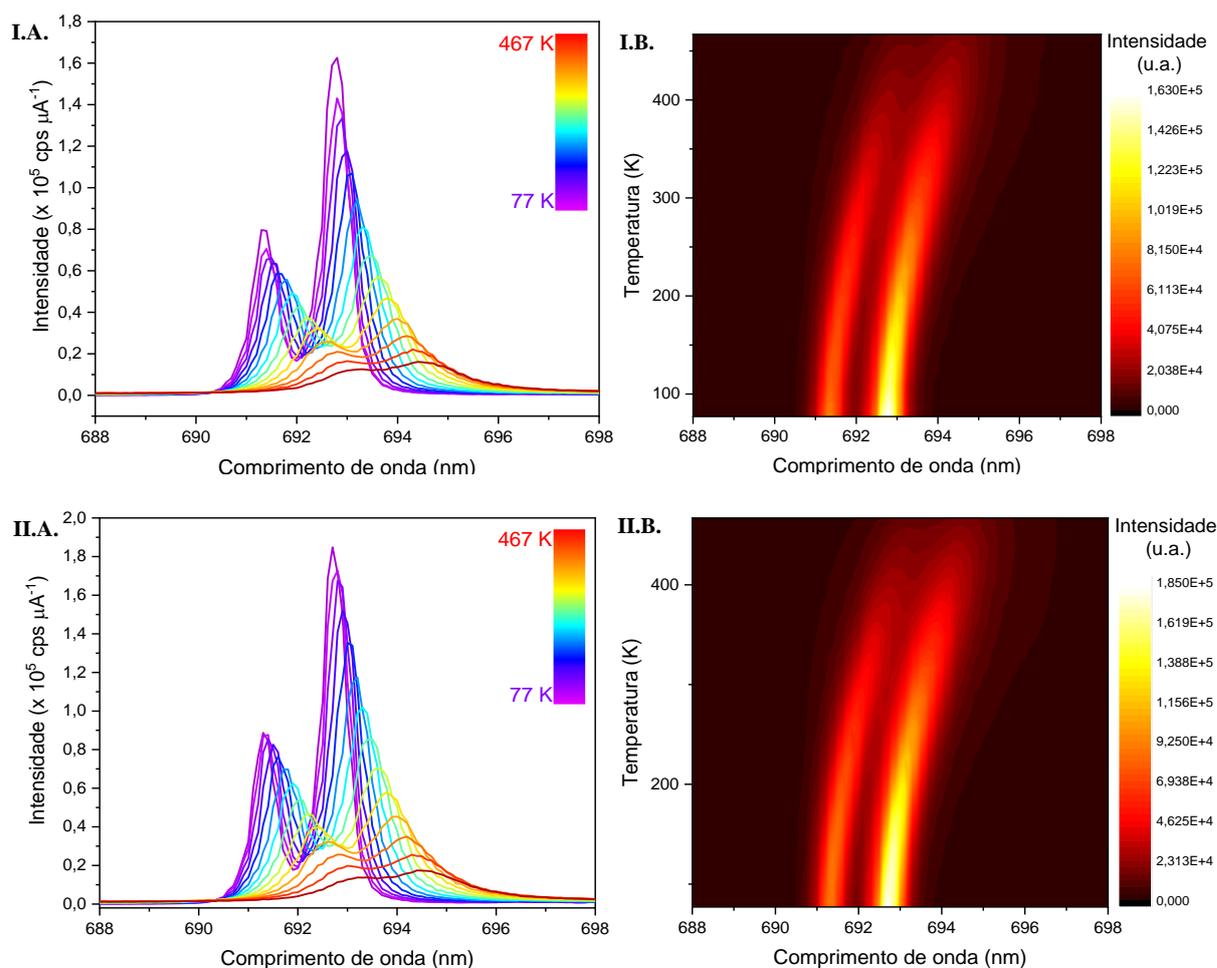
Apesar disso, a proposta deste trabalho, ao considerar uma análise multiparamétrica, continua válida, pois as análises com base nas razões de intensidade integrada e/ou pontual apresentaram notória concordância dos resultados. No entanto, indicou a necessidade de parâmetros de calibração de monocromadores idênticos, para evitar a determinação distinta da temperatura via análise do deslocamento espectral das linhas R. Como conclusão, a hipótese para utilizar a intensidade de emissão das linhas R do rubi, de forma complementar, a já conhecida análise da variação do tempo de vida com a temperatura, é promissora, e os materiais aqui obtidos apresentaram grande potencial para análise termométrica em condições criogênicas. E quando comparados aos termômetros de íons lantanídeos, termômetros de metais de transição permitem a produção de um sensor estável e de menor custo, e que pode ser excitado por fontes mais simples, como lâmpadas e LEDs.

A partir dos filmes compósitos autossuportados de fibroína e partículas de rubi, pode-se ampliar a potencialidade de utilização deste sistema. Um exemplo seria criar revestimentos biocompatíveis ou atóxicos capazes de informar a temperatura via emissão das partículas de

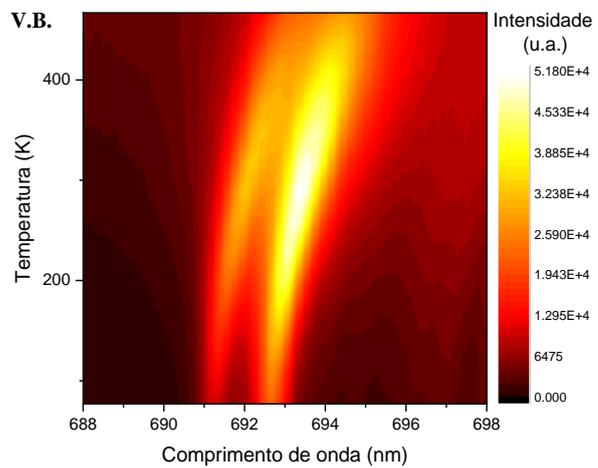
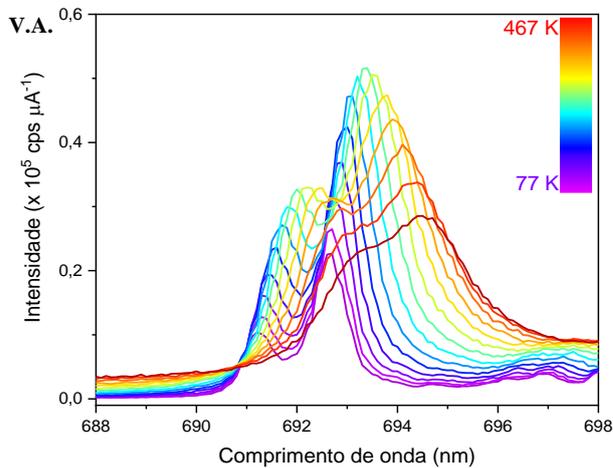
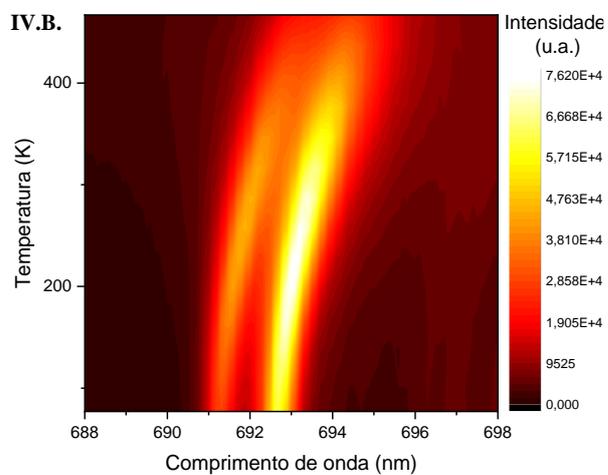
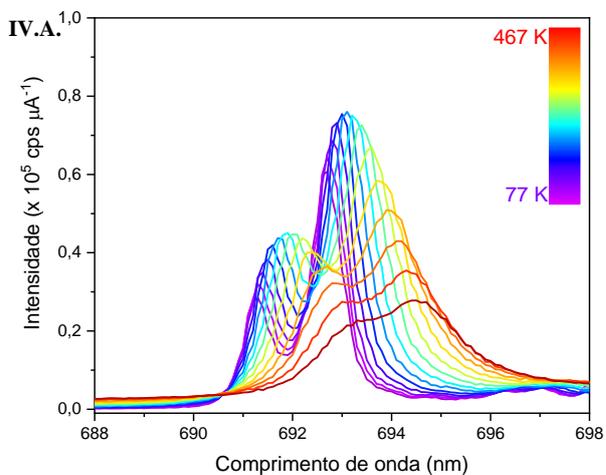
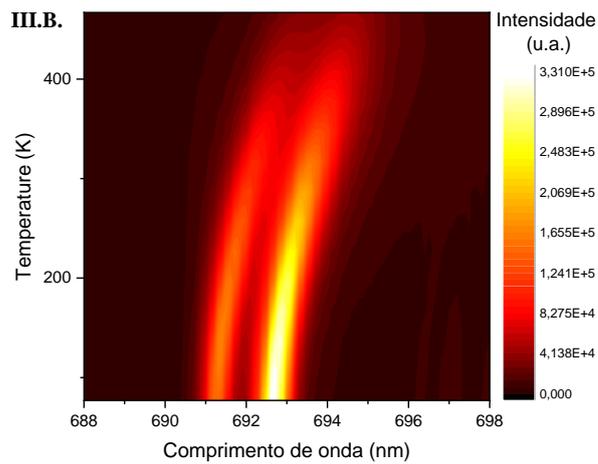
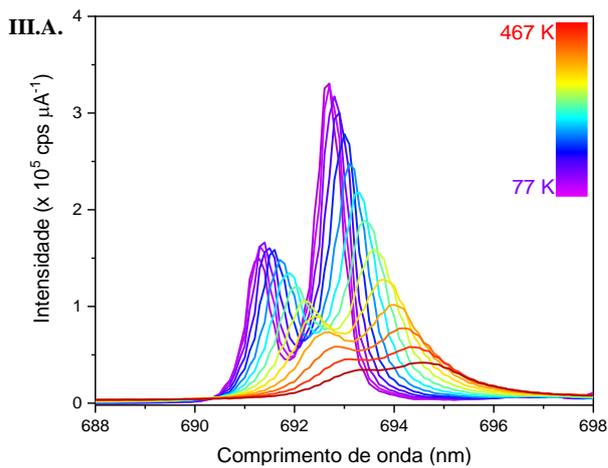
rubi dispersas nesse revestimento. Assim, os mesmos estudos espectroscópicos em função da temperatura foram realizados nos filmes FO\_SF+80mgX%Cr<sup>3+</sup>.

A Figura 66 apresenta a evolução espectroscópica dos filmes FO\_SF+80mgX%Cr<sup>3+</sup> dopados com 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0% de íons Cr<sup>3+</sup> em função da temperatura. Destaca-se que as análises realizadas compreendem uma menor faixa de temperatura, devido à decomposição térmica da fibroína de seda apresentar estágio inicial de perda de massa e quebra dos grupos da cadeia lateral a partir de 538 K (265 °C) [149]; sendo assim, optou-se por trabalhar em uma faixa segura de temperatura de até 467 K (193 °C). Nota: assim como para as partículas, durante as aquisições dos espectros de emissão, em diferentes temperaturas, as condições espectrais de análises foram mantidas constantes.

**Figura 66.** Evolução espectroscópica em função da temperatura dos filmes FO\_SF+80mg\_X%Cr<sup>3+</sup>, em **I.** dopadas com 0,1%; **II.** 0,2%; **III.** 0,5%; **IV.** 1,0% e **V.** 2,0%. Em **A.** espectros de emissão das linhas-R coletados em diferentes temperaturas utilizando  $\lambda_{exc} = 402$  nm e em **B.** deslocamento espectral das linhas-R.



(continua)

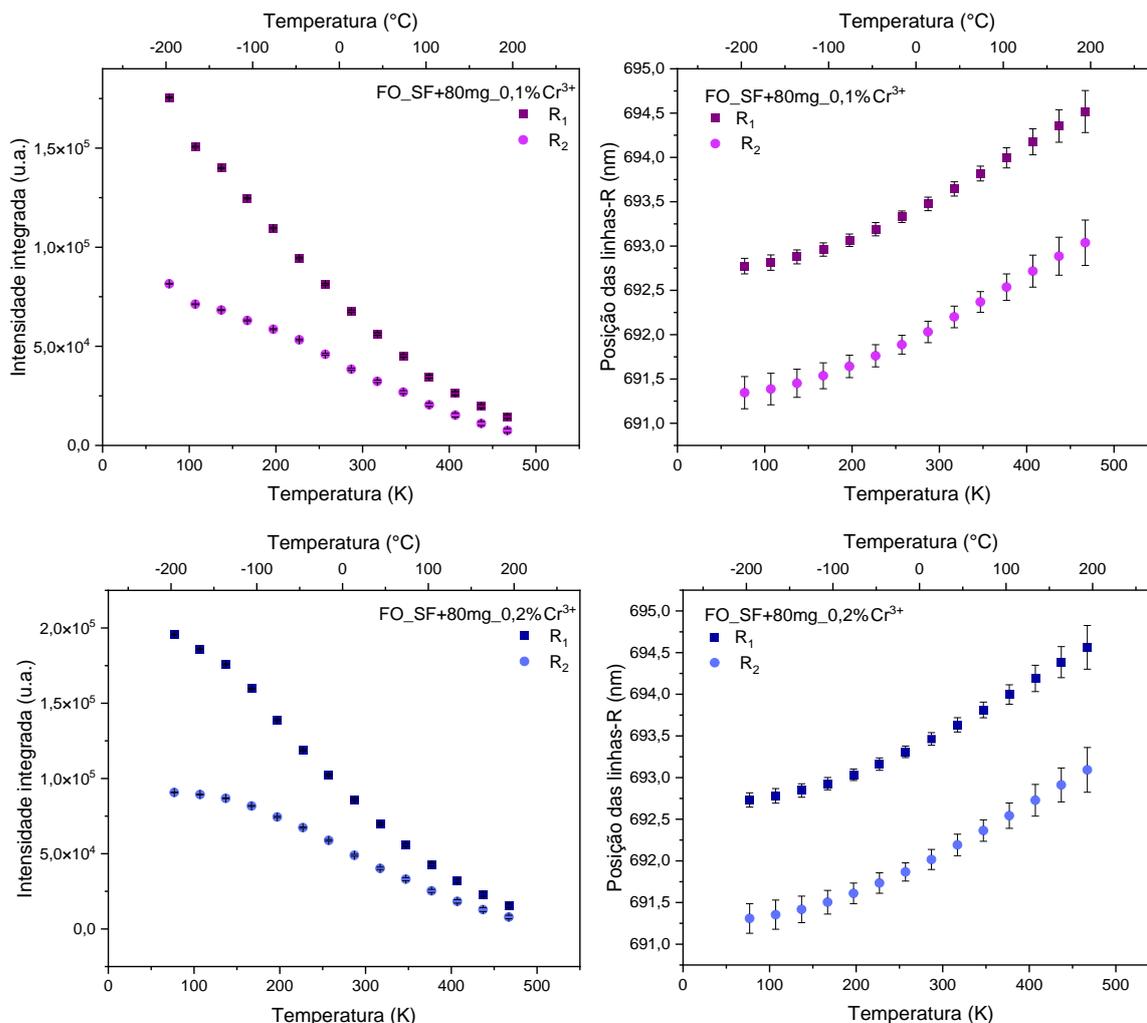


Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

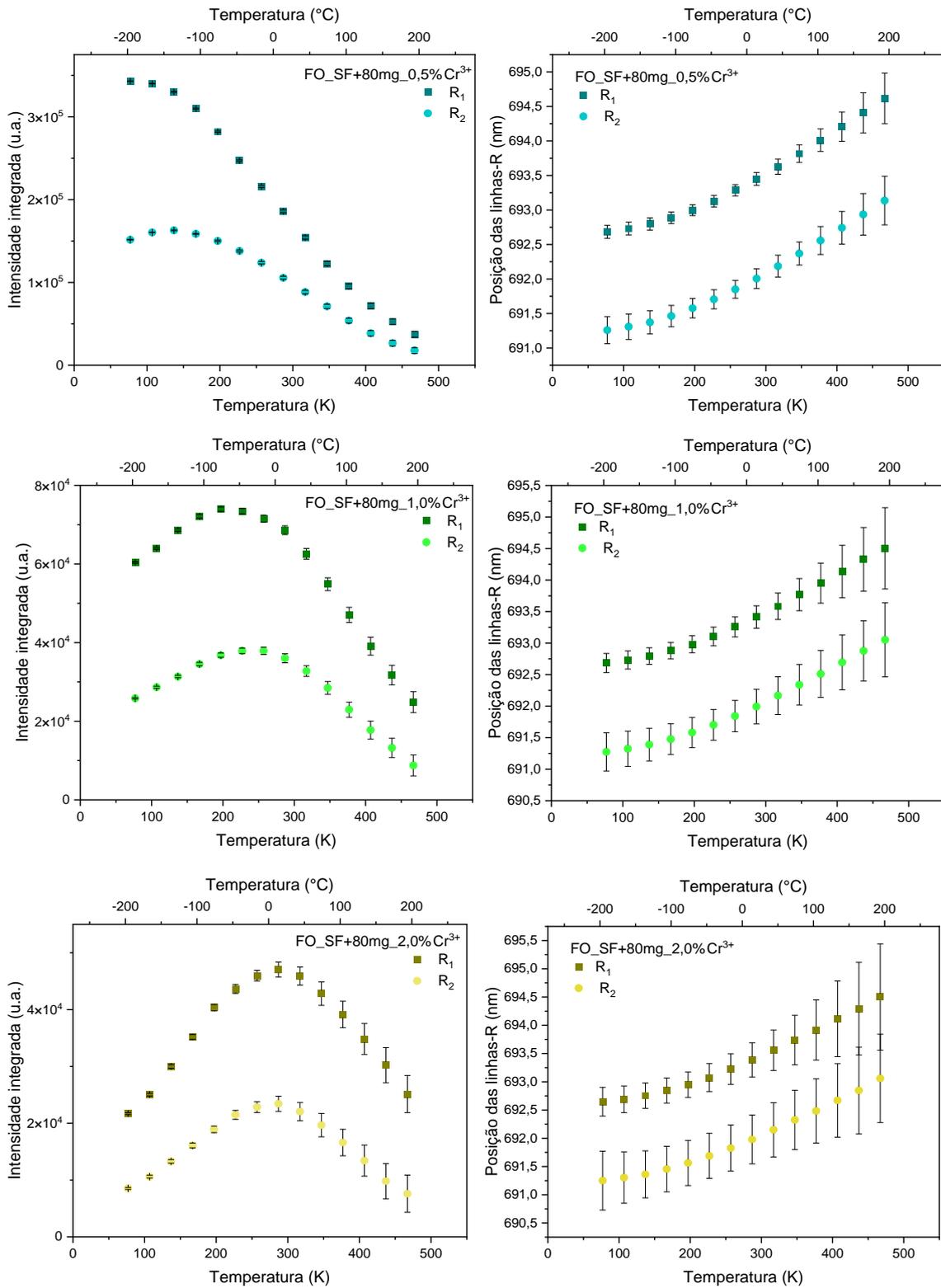
Como já esperado, os filmes FO\_SF+80mg\_X%Cr<sup>3+</sup> apresentam perfis similares às partículas adicionadas, exibindo variação relativa das linhas R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, deslocando-se para menores comprimentos de onda em função da temperatura. Visto que a fibroína não interfere significativamente nas propriedades espectroscópicas das partículas de rubi na região de comprimento de onda analisado, como apresentado no item 4.7, não se observou mudanças espectrais significativas quando comparado as partículas sólidas puras.

Fazendo o ajuste Lorentziano dos resultados obtidos para os filmes, como anteriormente exemplificado na Figura 58, notou-se também perfis similares aos pós constituintes, com mudanças relativas de intensidade integrada e deslocamento espectral das linhas-R em função da temperatura, como apresentado na Figura 67.

**Figura 67.** Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função do tempo dos filmes FO\_SF+80mg\_X%Cr<sup>3+</sup>.



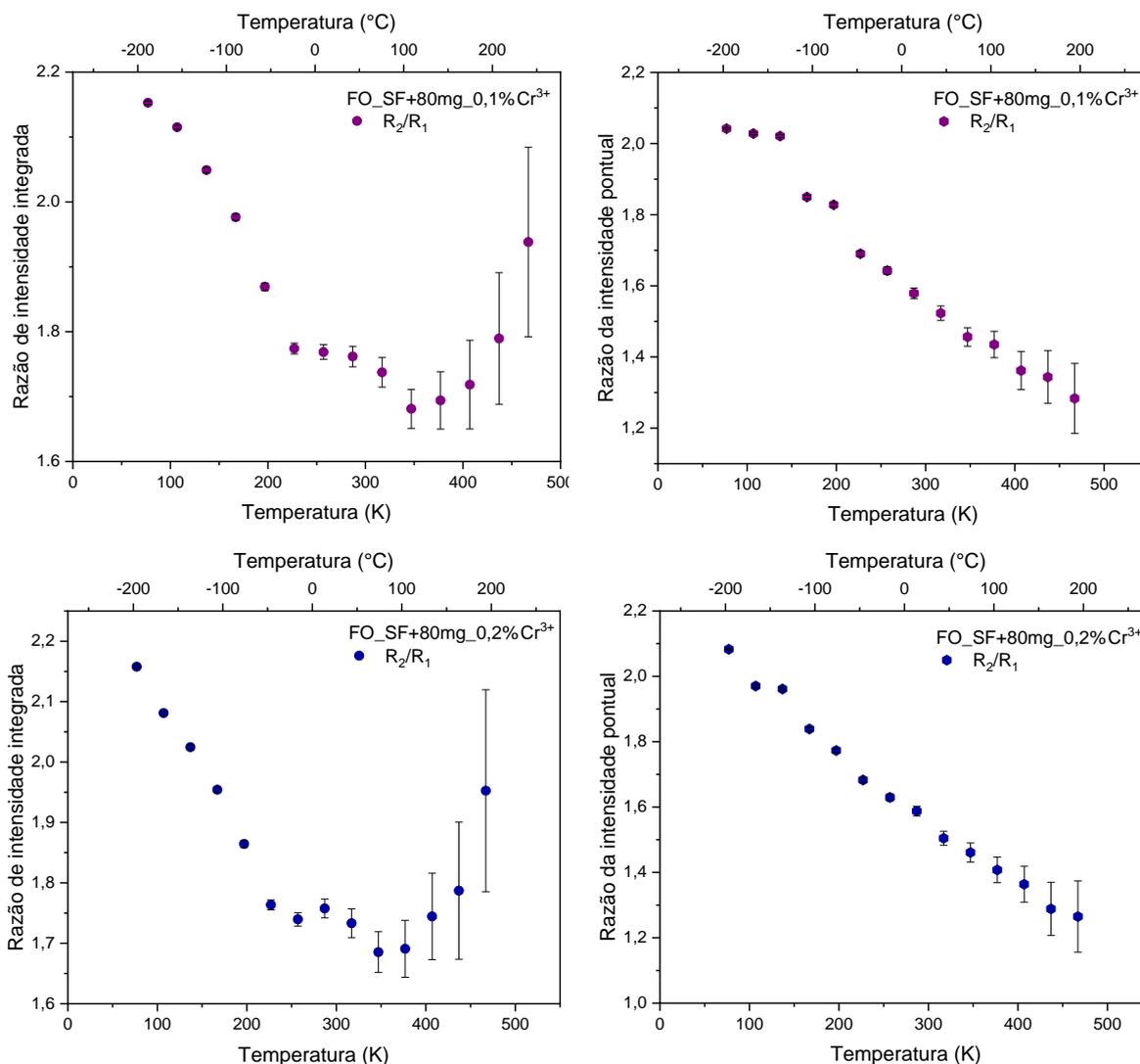
(continua)



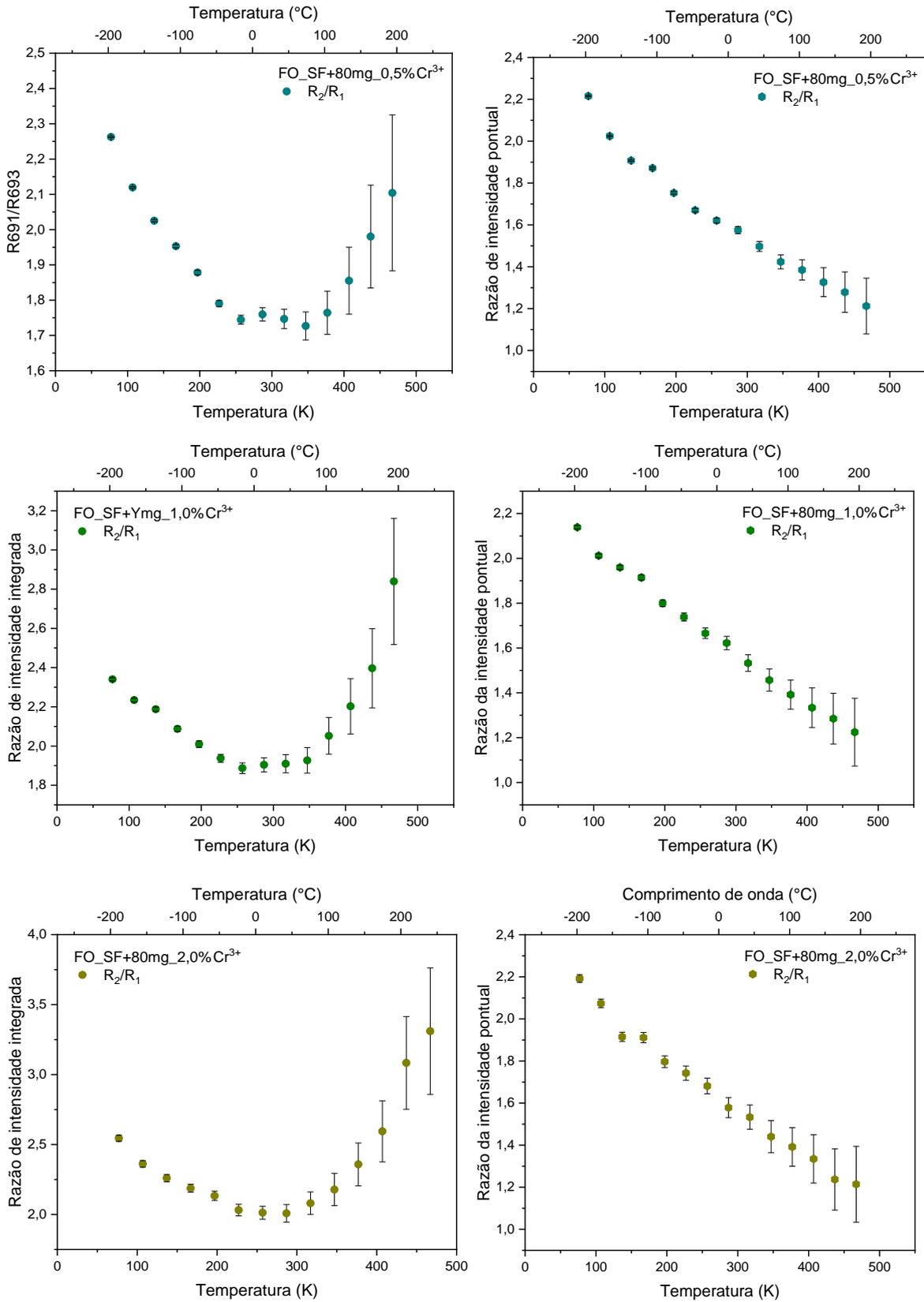
Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

Como apresentado na Figura 68, os resultados obtidos das razões de intensidade integrada e pontual são muito similares aos obtidos pelas partículas constituintes. Assim, pode-se inferir que os filmes produzidos também possuem potencial sensor térmico.

**Figura 68.** Razão da intensidade integrada (esquerda) e razão da intensidade pontual das linhas-R (direita) em função do tempo dos filmes FO\_SF+80mg\_X%Cr<sup>3+</sup>.



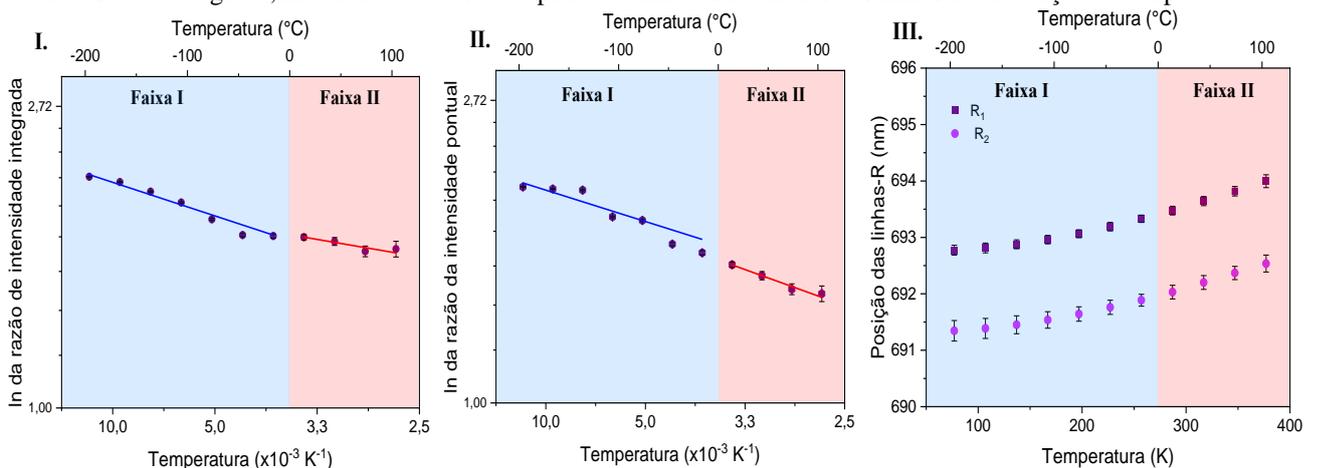
(continua)



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

De acordo com a otimização do sistema termométrico em função da relação sensibilidade vs temperatura, mantem-se as **Faixa I**: 77 a 257 K (-196 a -16 °C) região criogênica e de maior sensibilidade térmica relativa ( $0,7\% \text{ K}^{-1}$ ) e **Faixa II**: 287 a 377 K (13 a 103 °C) apresentando resposta termométrica linear, porém com baixa sensibilidade térmica relativa ( $0,5\% \text{ K}^{-1}$ ), como apresentado na Figura 69.

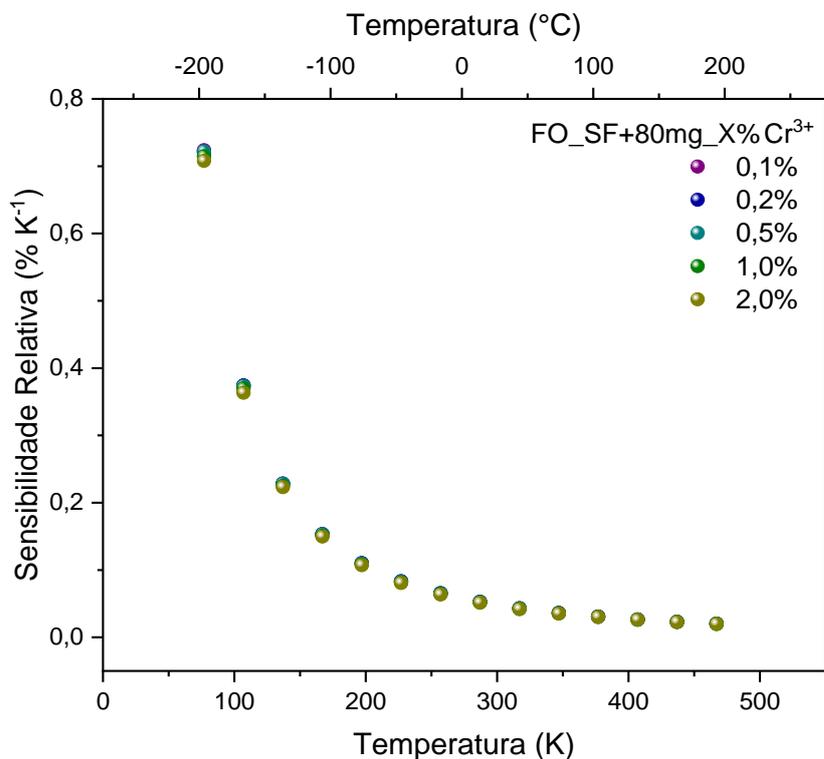
**Figura 69.** Intervalos de análise multiparamétrica para o filme FO\_SF+80mg\_0,1%Cr<sup>3+</sup>. Em **I.** razão de intensidade integrada, **II.** razão da intensidade pontual e **III.** deslocamento das linhas-R em função da temperatura.



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

Como apresentado na Figura 70, a sensibilidade relativa dos filmes também não se alterou na presença da fibroína de seda evidenciando um fator positivo na construção de sensores que requerem características atóxicas e biocompatíveis, sendo SF uma boa candidata na construção de sensores termométricos.

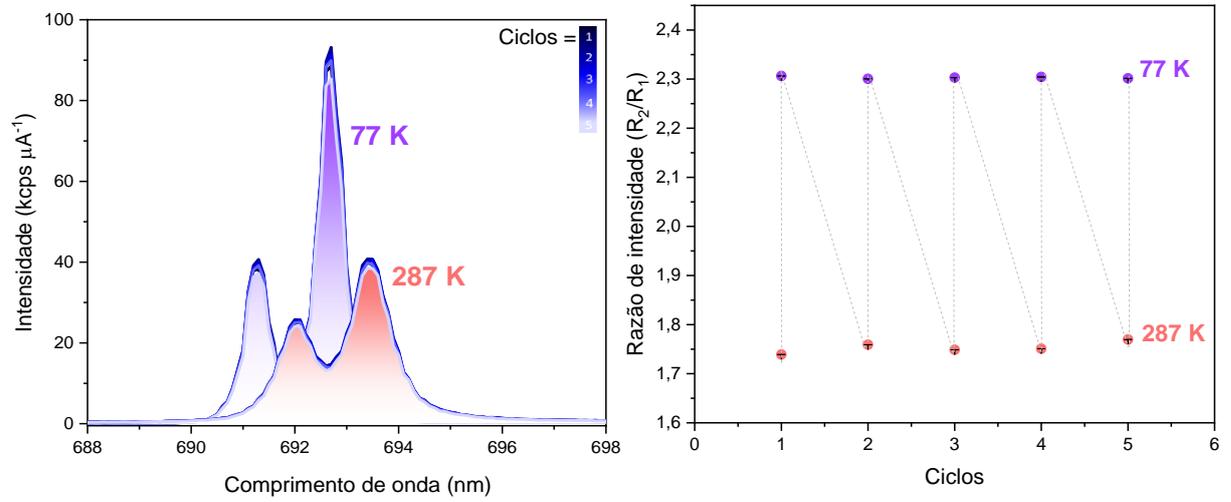
**Figura 70.** Sensibilidade relativa dos filmes FO\_SF+80mg\_X%Cr<sup>3+</sup>. Esferas coloridas referem-se aos percentuais de dopagem: em roxa (● 0,1); azul (● 0,2), ciano (● 0,5); verde (● 1,0) e ocre (● 2,0).



**Fonte:** Autora (ROCHA, E. G.).

A repetibilidade também foi avaliada com 5 ciclos consecutivos em duas temperaturas, 77 e 287 K (-196 e 13 °C) para o filme dopado com 0,1% de íons Cr<sup>3+</sup>, como apresenta a Figura 71. Calculando a repetibilidade para o filme analisado (Equação 9) obteve-se 98,2% de repetibilidade para a temperatura de 77 K e 97,3% para 287 K. Comparando os resultados obtidos pelo filme em relação as partículas constituintes puras, nota-se que houve uma pequena diminuição da repetibilidade ( $\Delta R$  de 1,5% para 77 K e 2,4% para 287 K), entretanto tais resultados ainda evidenciam boa repetibilidade, concordância satisfatória em se determinar a temperatura e elevada reversibilidade sem mudanças significativas nas propriedades espectroscópicas dos filmes compósitos produzidos.

**Figura 71.** Repetibilidade térmica do filme SO\_SF+80mg\_0,1%Cr<sup>3+</sup> com cinco ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C).



Fonte: Autora (ROCHA, E. G.).

## 6. CONCLUSÃO

A proposta inicial deste trabalho, que objetivava a síntese e caracterização de partículas policristalinas de rubi utilizando uma metodologia inovadora, pirólise de aerossol, visando aplicações em materiais fotônicos, foi alcançada e os resultados apresentados nesta dissertação indicaram a potencialidade como sensores térmicos luminescentes.

As sínteses de aluminas via sol-gel, ou processo hidrotermal, em geral produzem partículas sem contornos regulares, e o tratamento térmico para obtenção de fases cristalinas, como a  $\alpha$ -alumina, por exemplo, leva a sinterização e coalescência de partículas, com difícil controle na forma final. Este trabalho apresentou a síntese via pirólise de aerossol e evidenciou-se a formação de partículas esféricas, sem coalescência das partículas, mas com ampla distribuição de tamanhos. As características morfológicas, estruturais e espectroscópicas foram estudadas em função da temperatura de tratamento térmico das amostras, bem como, a concentração de íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Com base nos resultados apresentados pode-se inferir que a metodologia empregada foi eficaz na obtenção de partículas esféricas policristalinas, com boa estabilidade morfológica e baixos índices de sinterização e coalescência, mesmo após tratamento térmico a 1300 °C; além disso, a metodologia apresenta vantagens de ser reprodutível e facilmente escalonável, com baixa produção de resíduos. A temperatura de tratamento térmico e a concentração de íons dopantes na matriz foram fatores fundamentais na obtenção de partículas de rubi e otimização das propriedades espectroscópica das partículas, sendo as menores concentrações de íons  $\text{Cr}^{3+}$  (0,1 e 0,2%, mol:mol de  $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ ) as que apresentaram melhores resultados na espectroscopia de fotoluminescência, por exemplo, emissão das linhas-R com maior resolução espectral e maior tempo de vida do estado excitado  ${}^2\text{E}$ .

Após a caracterização das partículas obtidas, foram produzidos filmes compósitos opacos e transparentes a partir da fibroína de seda e partículas de rubi. Em ambos os tipos de filme observou-se que a SF não interferiu significativamente nas propriedades espectroscópicas das partículas de rubi, atuando como um suporte, criando revestimento biocompatível ou atóxico, e permitindo a produção de filmes autossuportados.

Entre as possíveis aplicações destes materiais em fotônica, foi avaliado neste trabalho a potencial utilização como laser randômico e em termometria. Análises experimentais de emissão laser em ambiente randômico não foram bem sucedidas, devido a configuração

experimental disponível no laboratório de análise apresentar um laser de baixa energia de pulso, como também, evidenciar possíveis processos de ablação nas partículas de rubi. Mas por outro lado, os estudos teóricos realizados indicaram ainda ser possível observar emissão laser em ambiente randômico para as partículas produzidas, desde que, os estudos sejam desenvolvidos com um laser de maior potência, e também, utilizando meios dispersantes capazes de atenuar o efeito térmico e processo de ablação na amostra, como por exemplo, a dispersão das partículas em glicerol.

Por fim, os estudos espectroscópicos de fotoluminescência em função da temperatura confirmaram que as intensidades de emissão das linhas R são influenciadas distintamente com a variação térmica ao redor do íon cromo, Desta forma, com base no método da razão de intensidade integrada de luminescência, e considerando a pequena diferença energética entre as componentes  $R_1$  e  $R_2$  ( $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ), optou-se por utilizar uma abordagem de análise multiparamétrica, a qual foi eficaz e apresentou uma sensibilidade térmica relativa comparável a outros materiais já descritos na literatura, e com boa reprodutibilidade e repetibilidade em ambientes criogênicos.

Em conclusão, as partículas sintetizadas e caracterizadas neste trabalho apresentam excelente eficiência de emissão, o que permitiu preparar filmes transparentes, mas ainda luminescentes. Os estudos teóricos definiram as energias do limiar de emissão laser em ambiente randômico para esse sistema envolvendo três níveis energéticos, e por fim, foram testados como termômetros luminescentes, em diferentes condições e equipamentos, o que confirma a potencial aplicação destes materiais em sistemas fotônicos.

**7. REFERENCIAS**

- [1] T.H. Maiman, R.H. Hoskins, I.J. D’Haenens, C.K. Asawa, V. Evtuhov, Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. II. Spectroscopy and Stimulated Emission in Ruby, *Phys. Rev.* 123 (1961) 1151–1157. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.1151>.
- [2] V.D. Hooper, J.O. Andrews, Accuracy of Noninvasive Core Temperature Measurement in Acutely Ill Adults: The State of the Science, *Biol. Res. Nurs.* 8 (2006) 24–34. <https://doi.org/10.1177/1099800406289151>.
- [3] P.E. Bijur, P.D. Shah, D. Esses, Temperature measurement in the adult emergency department: oral, tympanic membrane and temporal artery temperatures versus rectal temperature, *Emerg. Med. J.* 33 (2016) 843–847. <https://doi.org/10.1136/emered-2015-205122>.
- [4] B.M. Andersen, H. Bånrud, E. Bøe, O. Bjordal, F. Drangsholt, Comparison of UV C Light and Chemicals for Disinfection of Surfaces in Hospital Isolation Units, *Infect. Control Hosp. Epidemiol.* 27 (2006) 729–734. <https://doi.org/10.1086/503643>.
- [5] A.K. Dubey, V. Yadava, Laser beam machining-A review, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 48 (2008) 609–628. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2007.10.017>.
- [6] G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1963.
- [7] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, 1997.
- [8] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*, 1st ed., McGraw-Hill, United States of America, 2002.
- [9] H. Pines, W.O. Haag, Alumina: Catalyst and Support. I. Alumina, its Intrinsic Acidity and Catalytic Activity 1, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2471–2483. <https://doi.org/10.1021/ja01495a021>.
- [10] M.A.L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Spinel-containing alumina-based refractory castables, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1705–1724. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.049>.
- [11] S.-J. Cho, B.J. Hockey, B.R. Lawn, S.J. Bennison, Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1249–1252. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb09718.x>.
- [12] R.S. Carvalho, V.J. da Silva, R.B. da Nóbrega, H.L. Lira, L.N.L. Santana, Fabrication and characterization of dielectric ceramics using alumina and aluminosilicates, *Cerâmica.* 66 (2020) 56–64. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663772808>.

- [13] S.J. Penn, N.M. Alford, A. Templeton, X. Wang, M. Xu, M. Reece, K. Schrapel, Effect of Porosity and Grain Size on the Microwave Dielectric Properties of Sintered Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (2005) 1885–1888. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03066.x>.
- [14] H.M. King, Corundum Properties of Corundum, *Geology.Com.* (2021) 1–7. <https://geology.com/minerals/corundum.shtml#:~:text=Geologic Occurrence of Corundum,the downslope soils and sediments.>
- [15] V.P. Nechaev, A.I. Khanchuk, F.L. Sutherland., Geodynamic settings of gem corundum deposits, in: K.A.I. and et Al. (Ed.), *Metallog. Pacific Northwest Tectonics, Magmat. Metallog. Act. Cont. Margins, Dalnauka*, 2004: pp. 366–369.
- [16] R.W. Metcalf, *Corundum*, 1895.
- [17] M. Garside, Countries with the largest bauxite reserves 2020, *Ctries. with Larg. Bauxite Reserv. 2020.* (2021). <https://www.statista.com/statistics/271671/countries-with-largest-bauxite-reserves/> (accessed June 26, 2021).
- [18] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*, Alcoa Research Laboratories, Pittsburgh, 1987.
- [19] I. Levin, D. Brandon, Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 1995–2012. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x>.
- [20] M.F. Peintinger, M.J. Kratz, T. Bredow, Quantum-chemical study of stable, meta-stable and high-pressure alumina polymorphs and aluminum hydroxides, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 13143–13158. <https://doi.org/10.1039/C4TA02663B>.
- [21] Y. Lei, Y. Gong, Z. Duan, G. Wang, Density functional calculation of activation energies for lattice and grain boundary diffusion in alumina, *Phys. Rev. B.* 87 (2013) 214105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.214105>.
- [22] F. Karlsruhe, *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*, (n.d.). <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.
- [23] B. YOLDAS, Alumina sol preparation from alkoxides, *AMER. CERAM. SOC. BULL.* 54 (1975) 289–290.
- [24] J.M.A. Caiut, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, H. Dexpert, Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu 3+ - doped boehmite nanoparticles, *Nanotechnology.* 18 (2007) 455605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/45/455605>.
- [25] Y. Nakazaki, M. Inoue, Computational approach to estimate layer structures of organic derivatives of boehmite, *J. Phys. Chem. Solids.* 65 (2004) 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.08.043>.

- [26] IUPAC, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed., IUPAC, Research Triangle Park, NC, 2009. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [27] D.F. Shriver, P.W. Atkins, M.A.B. Gomes, C. Química, Química Inorgânica - Shriver e Atkins, 3th Ed., Bookmam, Porto Alegre, 2003.
- [28] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, Química Inorgânica, 5<sup>a</sup> Ed., Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2014.
- [29] J.K. McCusker, Electronic structure in the transition metal block and its implications for light harvesting, *Science* (80-. ). 363 (2019) 484–488. <https://doi.org/10.1126/science.aav9104>.
- [30] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic Chemistry, 4th ed., Pearson Education Limited, 2012.
- [31] I.D. Campbell, R.A. Dwek, Biological Spectroscopy, Benjamin-Cummings Publishing Company, 1984. <http://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.9.766>.
- [32] G. Racah, Theory of Complex Spectra. II, *Phys. Rev.* 62 (1942) 438–462. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.62.438>.
- [33] Y. Tanabe, S. Sugano, On the Absorption Spectra of Complex Ions. I, *J. Phys. Soc. Japan.* 9 (1954) 753–766. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>.
- [34] Y. Tanabe, S. Sugano, On the Absorption Spectra of Complex Ions II, *J. Phys. Soc. Japan.* 9 (1954) 766–779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
- [35] L.D.S. Costa, F.R.D.S. Pereira, R.F. De Farias, F.C. Pereira, Avaliação espectrofotométrica das formas Cr<sup>3+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>, *Eclética Química J.* 35 (2018) 157–167. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v35.3.2010.p157-167>.
- [36] J.M. García-Lastra, M.T. Barriuso, J.A. Aramburu, M. Moreno, Origin of the different color of ruby and emerald, *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 113104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.113104>.
- [37] J.A. Aramburu, P. Garcia-Fernandez, J.M. García-Lastra, M.T. Barriuso, M. Moreno, Internal electric fields and color shift in Cr<sup>3+</sup> - based gemstones, *Phys. Rev. B.* 85 (2012) 245118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245118>.
- [38] K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, Wiley-Interscience, United States of America, 1983.
- [39] S.H. Margueron, D.R. Clarke, Effect of Residual Stress on the Luminescence Lifetime of R-Line Emission from Polycrystalline Alumina Formed by Oxidation, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1798–1801. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01635.x>.
- [40] A.P. Jephcoat, R.J. Hemley, H.K. Mao, X-ray diffraction of ruby (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) to 175

- GPa, *Phys. B+C.* 150 (1988) 115–121. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90112-X](https://doi.org/10.1016/0378-4363(88)90112-X).
- [41] L.D. Merkle, I.L. Spain, R.C. Powell, Effects of pressure on the spectra and lifetimes of Nd(x)Y(1-x)P5O14 and ruby, *J. Phys. C Solid State Phys.* 14 (1981) 2027–2038. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/14/013>.
- [42] D. Yadav, Construction and Working of Ruby Laser, (2014). <https://semesters.in/construction-and-working-of-ruby/> (accessed March 16, 2021).
- [43] R.C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*, 1st ed., Springer-Verlag, New York, 1998. <https://www.springer.com/gp/book/9781563966583>.
- [44] S.C. Zilio, *Óptica Moderna: Fundamentos e aplicações*, Instituto de Física de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2009.
- [45] C.P. da Silva Neto, O. Freire Júnior, Um Presente de Apolo: lasers, história e aplicações, *Rev. Bras. Ensino Física.* 39 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1590/1806-9126-rbef-2016-0152>.
- [46] T. Mitsui, Synchrotron Mössbauer Spectroscopy Measurement, in: *Magma Under Press.*, Elsevier, 2018: pp. 179–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811301-1.00007-1>.
- [47] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y. Le Godec, B. Canny, Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell, *High Press. Res.* 27 (2007) 447–463. <https://doi.org/10.1080/08957950701659593>.
- [48] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence, *Science* (80-. ). 176 (1972) 284–285. <https://doi.org/10.1126/science.176.4032.284>.
- [49] J.D. Barnett, S. Block, G.J. Piermarini, An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure Measurement in the Diamond-Anvil Cell, *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 1–9. <https://doi.org/10.1063/1.1685943>.
- [50] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5377–5382. <https://doi.org/10.1063/1.1662159>.
- [51] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, R.A. Forman, Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 2774–2780. <https://doi.org/10.1063/1.321957>.
- [52] K. Syassen, Ruby under pressure, *High Press. Res.* 28 (2008) 75–126. <https://doi.org/10.1080/08957950802235640>.
- [53] B.A. Weinstein, Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvil cell, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 910–913. <https://doi.org/10.1063/1.1138833>.

- [54] V.B. Mykhaylyk, H. Kraus, Y. Zhydachevskyy, V. Tsiumra, A. Lucheckko, A. Wagner, A. Suchocki, Multimodal non-contact luminescence thermometry with Cr-doped oxides, *Sensors (Switzerland)*. 20 (2020) 5259. <https://doi.org/10.3390/s20185259>.
- [55] K.T. V. Grattan, R.K. Selli, A.W. Palmer, Ruby fluorescence wavelength division fiber-optic temperature sensor, *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987) 1231–1234. <https://doi.org/10.1063/1.1139443>.
- [56] Z. Zhang, K.T. V Grattan, A. Palmer, Temperature dependences of Auorescence lifetimes in Cr<sup>{3+}</sup>- doped insulating crystals, 48 (1993) 7772–7778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7772>.
- [57] C.D.S. Brites, A. Millán, L.D. Carlos, Lanthanides in Luminescent Thermometry, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, 2016: pp. 339–427. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2016.03.005>.
- [58] F.H. Borges, Tantalatos e niobatos de terras raras luminescentes: síntese, propriedades e aplicações em fotônica, Universidade de São Paulo, 2019. <https://doi.org/10.11606/D.59.2020.tde-30102019-095243>.
- [59] A.F. Silva, F. Elan, E.L. Falcão-Filho, L.J.Q. Maia, C.B. de Araújo, Thermal sensitivity of frequency upconversion in Al<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> nanoparticles, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 1240–1246. <https://doi.org/10.1039/C6TC04630D>.
- [60] G. da S. Ribeiro, R.J. Prado, Crescimento de cristais de rubi e safira pelo método do fluxo, *Quim. Nova*. 33 (2010) 1104–1108. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500018>.
- [61] K. Nassau, Synthetic Gem Materials in the 1980s, *Gems Gemol.* 26 (1990) 50–63. <https://doi.org/10.5741/GEMS.26.1.50>.
- [62] R.T. Sataloff, M.M. Johns, K.M. Kost, *Bulk Crystal Growth in Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, Wiley, England, 2005.
- [63] B. Subashini, M. Geetha, M.P. Research Scholar, A. Professor, I. Chemistry, Introduction to Crystal Growth Techniques, *Int. J. Eng. Tech.* 3 (2017) 1–5. <http://www.ijetjournal.org>.
- [64] K. Seevakan, S. Bharanidharan, Different Types of Crystal Growth Methods, *Int. J. Pure Appl. Math. Vol 119* (2018) 5743–5758.
- [65] A. Peretti, J. Mullis, F. Mouawad, R. Guggenheim, Inclusions in synthetic rubies and synthetic sapphires produced by hydrothermal methods, *J. Gemmol.* 25 (1997) 540–561. <https://www.gia.edu/doc/Separating-Natural-and-Synthetic-Rubies-on-the-Basis-of-Trace-Element-Chemistry.pdf>.
- [66] S. Muhlmeister, E. Fritsch, J.E. Shigley, B. Devouard, B.M. Laurs, Separating natural and synthetic rubies on the basis of trace-element chemistry, *Gems Gemol.* 34 (1998)

- 80–101. <http://www.ijetjournal.org>.
- [67] Alineason, Crystal growth, (2021). <https://www.alineason.com/en/knowhow/crystal-growth/> (accessed March 16, 2021).
- [68] V. Misra, M.C. Öztürk, Gallium Oxide, Springer International Publishing, Cham, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-37153-1>.
- [69] E. Talik, M. Oboz, Czochralski Method for Crystal Growth of Reactive Intermetallics, *Acta Phys. Pol. A.* 124 (2013) 340–343. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.340>.
- [70] D.C. Harris, A peek into the history of sapphire crystal growth, in: R.W. Tustison (Ed.), *Wind. Dome Technol.* VIII, 2003: pp. 1–11. <https://doi.org/10.1117/12.501428>.
- [71] WaferPro, CZ crystal growth, (2021). <https://waferpro.com/about-silicon-wafers/cz-crystal-growth/> (accessed March 16, 2021).
- [72] V.G. Thomas, R.I. Mashkovtsev, S.Z. Smirnov, V.S. Maltsev, Tairus Hydrothermal Synthetic Sapphires Doped with Nickel and Chromium, *Gems Gemol.* 33 (1997) 188–202. <https://doi.org/10.5741/GEMS.33.3.188>.
- [73] S. Ahmadi, N. Asim, M.A. Alghoul, F.Y. Hammadi, K. Saeedfar, N.A. Ludin, S.H. Zaidi, K. Sopian, Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells, *Int. J. Photoenergy.* 2014 (2014) 1–19. <https://doi.org/10.1155/2014/198734>.
- [74] E.M. MODAN, A.G. PLĂIAȘU, Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials, *Ann. “Dunarea Jos” Univ. Galati. Fascicle IX, Metall. Mater. Sci.* 43 (2020) 53–60. <https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.08>.
- [75] Alexandrite, Synthetic gemstone growth techniques, 2021. (n.d.) 1–3. <https://www.alexandrite.net/chapters/chapter7/synthetic-gemstone-growth-techniques.html> (accessed March 16, 2021).
- [76] S. Oishi, K. Teshima, H. Kondo, Flux Growth of Hexagonal Bipyramidal Ruby Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4768–4769. <https://doi.org/10.1021/ja049678v>.
- [77] L. Hall, Synthetic Ruby, How Synth. Ruby Is Made - Mater. Manuf. Hist. Used, Process. Components, *Hist. Methods Synth.* (2021).
- [78] J.M.A. Caiut, S. Lechevallier, J. Dexpert-Ghys, B. Caillier, P. Guillot, UVC emitting phosphors obtained by spray pyrolysis, *J. Lumin.* 131 (2011) 628–632. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.004>.
- [79] B. Caillier, J.M.A. Caiut, C. Muja, J. Demoucron, R. Mauricot, J. Dexpert-Ghys, P. Guillot, Decontamination Efficiency of a DBD Lamp Containing an UV-C Emitting Phosphor, *Photochem. Photobiol.* 91 (2015) 526–532. <https://doi.org/10.1111/php.12426>.

- [80] C.C. Alves, S.J. Lima Ribeiro, C.R. Mendonça, L. de Boni, J.M. Almeida Caiut, One axis guided random laser emission from a glass capillary composite, *J. Lumin.* 211 (2019) 426–430. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.04.012>.
- [81] R.S. Pugina, E.G. Hilário, E.G. da Rocha, M.L. da Silva-Neto, A. Das, J.M.A. Caiut, A.S.L. Gomes, Nd<sup>3+</sup>:YAG microspheres powders prepared by spray pyrolysis: Synthesis, characterization and random laser application, *Mater. Chem. Phys.* 269 (2021) 124764. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124764>.
- [82] N. JOFFIN, Synthèse par pyrolyse d'Aérosol et Caractérisation de Luminophores: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> et Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> pour application dans les Panneaux à Plasma, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), 2004. <https://www.theses.fr/2004INPT012G>.
- [83] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, Aerosol processing of materials, *Aerosol Sci. Technol.* 19 (1993) 411–452. <https://doi.org/10.1080/02786829308959650>.
- [84] L.A. Rocha, J.M.A. Caiut, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, M.A.U. Martines, J.D.C. Freiria, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, Non-leachable highly luminescent ordered mesoporous SiO<sub>2</sub> spherical particles, *Nanotechnology.* 21 (2010) 155603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/15/155603>.
- [85] A. Riul, Estudo das propriedades luminescentes de íons Terras Raras em matrizes compósitas à base de alumina obtidas por pirólise de aerossol, Universidade de São Paulo, 2017.
- [86] J.M.A. Caiut, L. Bazin, R. Mauricot, H. Dexpert, S.J.L. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys, Luminescent nano-composites generated from a spray, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4860–4864. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.04.037>.
- [87] D.N. Rockwood, R.C. Preda, T. Yücel, X. Wang, M.L. Lovett, D.L. Kaplan, Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin, *Nat. Protoc.* 6 (2011) 1612–1631. <https://doi.org/10.1038/nprot.2011.379>.
- [88] M.A. Noginov, N.E. Noginova, H.J. Caulfield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov, Short-pulsed stimulated emission in the powders of NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, NdSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, and Nd:Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F laser crystals, *J. Opt. Soc. Am. B.* 13 (1996) 2024. <https://doi.org/10.1364/josab.13.002024>.
- [89] A.L. Moura, S.J. Carreño, P.I.R. Pincheira, L.J.Q. Maia, V. Jerez, E.P. Raposo, A.S.L. Gomes, C.B. de Araújo, Nonlinear effects and photonic phase transitions in Nd<sup>3+</sup>-doped nanocrystal-based random lasers, *Appl. Opt.* 59 (2020) D155. <https://doi.org/10.1364/AO.383477>.
- [90] A. Yariv, Some Specific Laser Systems, in: *Quantum Electron.*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Ltd, United States of America, 1975: p. 693.
- [91] H.-L. Wen, F.-S. Yen, Growth characteristics of boehmite-derived ultrafine theta and

- alpha-alumina particles during phase transformation, *J. Cryst. Growth*. 208 (2000) 696–708. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00436-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00436-4).
- [92] J.M.A. Caiut, J. Dexpert-Ghys, Y. Kihn, M. Vérelst, H. Dexpert, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis, *Powder Technol.* 190 (2009) 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.054>.
- [93] M.A.F. Monteiro, H.F. Brito, M.C.F.C.M. Felinto, G.E.S. Brito, E.E.S. Teotonio, F.M. Vichi, R. Stefani, Photoluminescence behavior of  $\text{Eu}^{3+}$  ion doped into  $\gamma$ - and  $\alpha$ -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods, *Microporous Mesoporous Mater.* 108 (2008) 237–246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.045>.
- [94] X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -alumina, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 5121–5130. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>.
- [95] B.M. Weckhuysen, A.A. Verberckmoes, A.L. Buttiens, R.A. Schoonheydt, Diffuse Reflectance Spectroscopy Study of the Thermal Genesis and Molecular Structure of Chromium-Supported Catalysts, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 579–584. <https://doi.org/10.1021/j100053a037>.
- [96] X. Du, S. Zhao, Y. Liu, J. Li, W. Chen, Y. Cui, Facile synthesis of monodisperse  $\alpha$ -alumina nanoparticles via an isolation-medium-assisted calcination method, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 116 (2014) 1963–1969. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8368-5>.
- [97] J.M.A. Caiut, N. Floch, Y. Messaddeq, O.J. de Lima, L.A. Rocha, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, G.R. Friedermand, S.J.L. Ribeiro, Cr 3+ Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained by Non-Hydrolytic Sol-Gel Methodology, *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (2018) 1–8. <https://doi.org/dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180195>.
- [98] H. D'Amour, D. Schiferl, W. Denner, H. Schulz, W.B. Holzapfel, High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 4411–4416. <https://doi.org/10.1063/1.325494>.
- [99] W.L. Suchanek, Hydrothermal synthesis of alpha alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders: Study of the processing variables and growth mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 399–412. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>.
- [100] M.C. Silva, H.L. Lira, P.C. Ribeiro, N.L. Freitas, Síntese do óxido de alumínio pelo método dos precursores poliméricos ( Pechini ) na relação 4:1 de ácido cítrico:cátion metálico: efeito da temperatura de calcinação, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 9 (2014) 130–136.
- [101] M. Costa, H. Lira, Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini, *Rev. Mater.* 19 (2014) 171–182. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762014000200011>.

- [102] R.N.C. de Siqueira, P.F. de Oliveira, Síntese do Espenélio  $\text{Al}_2\text{CuO}_4$  via Decomposição Térmica de Nitratos e Tratamento Térmico Subsequente, *Tecnol. Em Metal. Mater. e Mineração*. 11 (2014) 171–179. <https://doi.org/10.4322/tmm.2014.025>.
- [103] F. Zhu, Y. Meng, D. Wang, Effect of europium ion on pseudoboehmite phase transition and microstructure, *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.* 44 (2015) 1879–1882. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30117-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30117-X).
- [104] S. Rossignol, C. Kappenstein, Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 51–58. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00088-X).
- [105] K.J.D. MacKenzie, J. Temuujin, M.E. Smith, P. Angerer, Y. Kameshima, Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , *Thermochim. Acta.* 359 (2000) 87–94. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00513-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00513-X).
- [106] G. Krishna Priya, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, G. Aruldas, Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1584–1587. <https://doi.org/10.1023/A:1018568418302>.
- [107] R. Rinaldi, U. Schuchardt, On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, *J. Catal.* 236 (2005) 335–345. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.10.007>.
- [108] C. Mo, Z. Yuan, L. Zhang, C. Xie, Infrared absorption spectra of nano-alumina, *Nanostructured Mater.* 2 (1993) 47–54. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90049-H](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90049-H).
- [109] A.S. Barker, Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum, *Phys. Rev.* 132 (1963) 1474–1481. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.1474>.
- [110] D. Nguyen, H. Lee, I.-T. Kim, Synthesis and Thermochromic Properties of Cr-Doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for a Reversible Thermochromic Sensor, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 476. <https://doi.org/10.3390/ma10050476>.
- [111] Á.B. Sifontes, B. Gutierrez, A. Mónaco, A. Yanez, Y. Díaz, F.J. Méndez, L. Llovera, E. Cañizales, J.L. Brito, Preparation of functionalized porous nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  powders employing colophony extract, *Biotechnol. Reports.* 4 (2014) 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.07.001>.
- [112] K.M. Parida, A.C. Pradhan, J. Das, N. Sahu, Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 244–248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>.
- [113] X. Zhang, B. Deng, T. Sun, W. Li, C. Duan, Preparation of Alumina Nanorods from Chromium-Containing Alumina Sludge, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2160-3>.

- [114] M.T. Hernández, M. González, Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2861–2868. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00040-7).
- [115] L.E. Orgel, Ion Compression and the Colour of Ruby, *Nature*. 179 (1957) 1348–1348. <https://doi.org/10.1038/1791348a0>.
- [116] G. Salek, A. Devoti, E. Lataste, A. Demourgues, A. Garcia, V. Jubera, M. Gaudon, Optical properties versus temperature of Cr-doped  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Irreversible thermal sensors application, *J. Lumin.* 179 (2016) 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.004>.
- [117] E.-L. Andreici Eftimie, N.M. Avram, Absorption spectra, ligand field parameters and g factors of Cr<sup>3+</sup> doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laser crystal: ab initio calculations, *Phys. Scr.* 95 (2020) 044005. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab60fc>.
- [118] J. Caiut, N. Floch, Y. Messaddeq, O. de Lima, L. Rocha, K. Ciuff, E. Nassar, G. Friedermann, S. Ribeiro, Cr<sup>3+</sup> Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Obtained by Non-Hydrolytic Sol-Gel Methodology, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2018) 744–751. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180195>.
- [119] B.J. Reddy, L.R. Moorthy, Optical absorption spectrum of Cr<sup>3+</sup> in natural ruby, *Pramana*. 19 (1982) 449–454. <https://doi.org/10.1007/BF02847378>.
- [120] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins College Publishers, 1993.
- [121] E.O. Filatova, A.S. Konashuk, Interpretation of the Changing the Band Gap of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 20755–20761. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06843>.
- [122] R.H. French, Electronic Band Structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with Comparison to Alon and AlN, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 477–489. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06541.x>.
- [123] A. Rastorguev, M. Baronskiy, A. Zhuzhgov, A. Kostyukov, O. Krivoruchko, V. Snytnikov, Local structure of low-temperature  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases as determined by the luminescence of Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>, *RSC Adv.* 5 (2015) 5686–5694. <https://doi.org/10.1039/c4ra14524k>.
- [124] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- [125] H.H. Kusuma, B. Astuti, Z. Ibrahim, Absorption and emission properties of ruby (Cr:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) single crystal, *J. Phys. Conf. Ser.* 1170 (2019) 012054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1170/1/012054>.

- [126] A.P. Vink, A. Meijerink, Electron–phonon coupling of Cr<sup>3+</sup>-pairs and isolated sites in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 1755–1761. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00108-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00108-5).
- [127] R.R. Gonçalves, G. Carturan, M. Montagna, M. Ferrari, L. Zampedri, S. Pelli, G.C. Righini, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Erbium-activated HfO<sub>2</sub>-based waveguides for photonics, *Opt. Mater. (Amst.)* 25 (2004) 131–139. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00261-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00261-1).
- [128] S. Kujala, A. Mannila, L. Karvonen, K. Kieu, Z. Sun, Natural Silk as a Photonics Component: A Study on Its Light Guiding and Nonlinear Optical Properties, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep22358>.
- [129] M.B. Applegate, G. Perotto, D.L. Kaplan, F.G. Omenetto, Biocompatible silk step-index optical waveguides, *Biomed. Opt. Express.* 6 (2015) 4221–4227. <https://doi.org/10.1364/boe.6.004221>.
- [130] S.T. Parker, P. Domachuk, J. Amsden, J. Bressner, J.A. Lewis, D.L. Kaplan, F.C. Omenetto, Biocompatible silk printed optical waveguides, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2411–2415. <https://doi.org/10.1002/adma.200801580>.
- [131] R.M. Supkowski, W.D.W. Horrocks, On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes, *Inorganica Chim. Acta.* 340 (2002) 44–48. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(02\)01022-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(02)01022-8).
- [132] D. Wiersma, The smallest random laser, *Nature.* 406 (2000) 133–135. <https://doi.org/10.1038/35018184>.
- [133] D.S. Wiersma, A. Lagendijk, Light diffusion with gain and random lasers, *Phys. Rev. E.* 54 (1996) 4256–4265. <https://doi.org/10.1103/physreve.54.4256>.
- [134] N.M. Lawandy, R.M. Balachandran, A.S.L. Gomes, E. Sauvain, Laser action in strongly scattering media, *Nature.* 368 (1994) 436–438. <https://doi.org/10.1038/368436a0>.
- [135] M. Bahoura, K.J. Morris, G. Zhu, M.A. Noginov, Dependence of the neodymium random laser threshold on the diameter of the pumped spot, *IEEE J. Quantum Electron.* 41 (2005) 677–685. <https://doi.org/10.1109/JQE.2005.845027>.
- [136] F. Luan, B. Gu, A.S.L. Gomes, K.-T. Yong, S. Wen, P.N. Prasad, Lasing in nanocomposite random media, *Nano Today.* 10 (2015) 168–192. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.02.006>.
- [137] M. Rekow, R. Murison, T. Panarello, C. Dunskey, C. Dinkel, S. Nikumb, Application of a pulse programmable fiber laser to a broad range of micro-processing applications, in: *Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics*, Laser Institute of America, 2010: pp. 942–950. <https://doi.org/10.2351/1.5062142>.

- [138] J.E. Geusic, H.M. Marcos, L.G. Van Uitert, Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 182–184. <https://doi.org/10.1063/1.1753928>.
- [139] A.L. Moura, V. Jerez, L.J.Q. Maia, A.S.L. Gomes, C.B. de Araújo, Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd<sup>3+</sup> doped crystalline powder random laser, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13816. <https://doi.org/10.1038/srep13816>.
- [140] A.L. Moura, S.I. Fewo, M.T. Carvalho, A.N. Kuzmin, P.N. Prasad, A.S.L. Gomes, C.B. de Araújo, Random lasing in Nd<sup>3+</sup> doped potassium gadolinium tungstate crystal powder, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 083102. <https://doi.org/10.1063/1.4913390>.
- [141] K.T.V. Grattan, B.T. Meggitt, *Optical Fiber Sensor Technology: Chemical and Environmental Sensing*, 1st Ed., V, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1999. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-2484-5>.
- [142] P.C. de Sousa Filho, J. Alain, G. Leménager, E. Larquet, J. Fick, Osvaldo A. Serra, T. Gacoin, Colloidal Rare Earth Vanadate Single Crystalline Particles as Ratiometric Luminescent Thermometers, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 2441–2450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12251>.
- [143] M. Suta, A. Meijerink, A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance, *Adv. Theory Simulations.* 3 (2020) 2000176(1–32). <https://doi.org/10.1002/adts.202000176>.
- [144] S.F. Collins, G.W. Baxter, S.A. Wade, T. Sun, K.T. V. Grattan, Z.Y. Zhang, A.W. Palmer, Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4649–4654. <https://doi.org/10.1063/1.368705>.
- [145] R.V. Perrella, P.C. de Sousa Filho, High-sensitivity dual UV/NIR-excited luminescence thermometry by rare earth vanadate nanoparticles, *Dalt. Trans.* 49 (2020) 911–922. <https://doi.org/10.1039/C9DT04308J>.
- [146] A. Benayas, B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, K. Santacruz-Gómez, D. Jaque, G.A. Hirata, F. Vetrone, Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 687–694. <https://doi.org/10.1002/adom.201400484>.
- [147] S. Atzeni, *Fluorolog ®-3 with FluorEssence™ Operation Manual*, (2014) 1–304. [www.HORIBA.com/scientificrev.G](http://www.HORIBA.com/scientificrev.G).
- [148] P. Yip, *Nanometrology using Time-Resolved Fluorescence Techniques*, University of Strathclyde, 2016.
- [149] C.S. Shivananda, B. Lakshmeesha Rao, Sangappa, Structural, thermal and electrical properties of silk fibroin–silver nanoparticles composite films, *J. Mater. Sci. Mater.*

Electron. 31 (2020) 41–51. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00786-3>.