



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^ª 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 Cr^{3+} , seja nas fases γ 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 Cr^{3+} ions, either in the γ or α - Al_2O_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 α - Al_2O_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 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 α -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. γ -alumina, em II. δ -alumina e III. θ -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 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 (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. 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

- 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..... 36
- 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. 37
- Figura 15.** Ilustração esquemática do método de Verneuil também conhecido como fusão de chama..... 41
- Figura 16.** Ilustração esquemática do método de Czochralski também conhecido como o método de puxar. 42
- Figura 17.** Ilustração esquemática da autoclave utilizada no método hidrotermal para cristais com alta temperatura de fusão. 43
- Figura 18.** Micrografias de diferentes partículas obtidas por pirólise de aerossol (**a**) $LaPO_4:Pr$, (**b**) sílica mesoporosa, (**c**) $Ca_2P_2O_7:Pr,Na$, (**d**) boehmita, (**e**) YAG e (**f**) SiO_2 (a partir de sílica coloidal). 45
- Figura 19.** Imagens ilustrando as etapas de síntese do sol de boehmita dopado com 1,0% de íons Cr^{3+} ; **I.** Solução de 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.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 20.** Rota sintética de partículas via pirólise de aerossol.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 21.** Imagem das amostras de alumina dopadas com íons Cr^{3+} . A esquerda (sólidos amarelo-esverdeados) e a direita (sólidos rosados) partículas submetidas ao tratamento térmico de 700 e 1300 °C/3h, respectivamente. **Erro! Indicador não definido.**
- 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.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 23. Característica da SF dissolvida com LiBr 9,3 mol L⁻¹ ao final do período de 4 horas.
..... **Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 25. Materiais luminescentes à base de fibroína, FO_SF+YmgX%Cr³⁺. Sequência utilizando as amostras TT1300°C/3h_0,2%Cr³⁺ variando a quantidade em massa de partículas.
..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 26. Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína, amostras FT_SF+1,5mgX%Cr³⁺. Sequência utilizando as partículas TT1300°C/3h_X%Cr³⁺, com as respectivas dopagens 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 e 5,0%..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 27. Distribuição de população. Em **I.** amostras SP_X%Cr³⁺; **II.** TT700°C/3h_X%Cr³⁺ e **III.** TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 28. Micrografias MET. Em **I.** amostras SP_X%Cr³⁺; **II.** TT700°C/3h_X%Cr³⁺ e **III.** TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. 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). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 29. Difratoogramas de raios X de pó para as amostras dopadas com 0,2% Cr³⁺ em diferentes condições de tratamento térmico. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 30. Difratoogramas de raios X de pó para as amostras: em **I.** SP_X%Cr³⁺ e em **II.** TT700°C/3h_X%Cr³⁺..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 31. Difratoogramas de raios X de pós para as amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺ comparadas à um padrão obtido na literatura, ICSD CODE #30024, referência [98]. **Erro! Indicador não definido.**

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 Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 33. Espectros de FTIR para as amostras dopadas com 0,2% de íons Cr^{3+} em diferentes condições de tratamento térmico. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 34. Espectros de FTIR para todas as amostras. Em **I.** amostras SP_X\%Cr^{3+} , em **II.** $\text{TT700}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$ e em **III.** $\text{TT1300}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$. Em **A.** refere-se à ampliação na região onde observou-se mudança no perfil espectral das amostras $\text{TT1300}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$ **Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 36. Espectro de reflectância difusa. Em **I.** amostras SP_X\%Cr^{3+} e em **II.** amostras $\text{TT700}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$. 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)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 37. Espectro de reflectância difusa. Em **I.** amostras $\text{TT1300}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$ 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). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 38. Espectros de fotoluminescência mostrando a evolução das amostras de diferentes dopagens. Em **I.** refere-se às amostras SP_X\%Cr^{3+} e em **II.** às amostras $\text{TT700}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$. Em **A.** são os espectros de excitação, ambos monitorando $\lambda_{\text{em}} = 693 \text{ nm}$. Em **B.** espectros de emissão, ambos monitorando $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$. Em **C.** espectros de emissão, ambos com $\lambda_{\text{exc}} = 550 \text{ nm}$. 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).**Erro! Indicador não definido.**

Figura 39. Diagrama de níveis de energia do íon Cr^{3+} **Erro! Indicador não definido.**

Figura 40. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 693 \text{ nm}$) das amostras $\text{TT1300}^\circ\text{C}/3\text{h_X\%Cr}^{3+}$. 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. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 41. Espectros de emissão das amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. 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)..... **Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 43. Curva de decaimento de fotoluminescência, tempo de vida médio observável (τ_0), do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ em função da concentração de íons Cr³⁺ na matriz α -Al₂O₃ com $\lambda_{exc} = 402$ nm e $\lambda_{em} = 693$ nm..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 44. Micrografias MEV do filme FO_SF+YmgX%Cr³⁺. Em **I.** Corte transversal do filme evidenciando as duas camadas LP e LSF. **II.** Somente LP e **III.** Somente LSF. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 45. Espectros de excitação dos materiais luminescentes à base de fibroína, FO_SF+YmgX%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 46. Espectros de emissão das amostras FO_SF+YmgX%Cr³⁺ em ambas as superfícies LP e LSF, com $\lambda_{ex} = 402$ e 560 nm **Erro! Indicador não definido.**

Figura 47. Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, dos materiais SF+YmgX%Cr³⁺..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 48. Espectros de transmitância na região do UV-Vis das amostras FT_SF+1,5mgX%Cr³⁺. Linhas coloridas referem-se à matriz, SF pura (— preta) e aos percentuais de dopagem: roxa (— 0,1); azul (— 0,2); cianol(— 0,5); verde (— 1,0); ocre (— 2,0) e vermelha (— 5,0)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 49. Espectros de excitação e emissão das amostras FT_SF_X%Cr³⁺. 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). **Erro! Indicador não definido.**

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%Cr³⁺. Em **I.** $\lambda_{exc} = 402$ nm e em **II.** $\lambda_{exc} = 560$ nm..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 51. Perfil temporal do laser de excitação. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 52. Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de 2 J/cm². Em **I.** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos |1>, |2> e |3>. **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 nanossegundos..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 53. Sistema de rubi considerando a densidade de excitação de 6,3 J/cm². Em **I.** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos |1>, |2> e |3>. **II.** Perfil temporal da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, caracterizando um processo e emissão estimulada. . **Erro! Indicador não definido.**

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/cm²: 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/cm². **Erro! Indicador não definido.**

Figura 55. Variação da densidade de íons Cr³⁺ (N₀) no sistema.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 56. Variação da seção de choque (σ_{abs}) considerando a densidade de energia de excitação de 2J/cm². Em **I.** $\sigma_{abs} = 10 \times 10^{-20}$ cm²; **II.** $\sigma_{abs} = 30 \times 10^{-20}$ cm²; **III.** $\sigma_{abs} = 32 \times 10^{-20}$ cm² e **IV.** $\sigma_{abs} = 40 \times 10^{-20}$ cm². Em **(A)** refere-se ao perfil de população nos níveis eletrônicos |1>, |2> e |3> e em **(B)** Perfil temporal da transição ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ **Erro! Indicador não definido.**

Figura 57. Evolução espectroscópica em função da temperatura das partículas de rubi, amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺, 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..... **Erro! Indicador não definido.**

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 R₁, (—) verde ajuste referente linha R₂ e (—) azul o ajuste cumulativo das funções apresentando um r² de 0,983; 0,996 e 0,997, respectivamente. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 59. Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função da temperatura para as amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

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%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 61. Sensibilidade relativas das amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. 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). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 62. Intervalos de análise multiparamétrica para amostra TT1300°C/3h_0,1%Cr³⁺. Em **I.** razão de intensidade integrada, **II.** razão da intensidade pontual e **III.** Deslocamento das linhas-R em função da temperatura. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 63. Repetibilidade térmica da amostra TT1300°C/3h_0,1%Cr³⁺ com seis ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 64. Em **I.** evolução espectroscópica em função da temperatura da amostra TT1300°C/3h_0,2%Cr³⁺ e em **II.** ajuste linear representado pela distribuição de Boltzmann (Equação 6)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 65. Reprodutibilidade da amostra TT1300°C/3h_0,2%Cr³⁺. 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). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 66. Evolução espectroscópica em função da temperatura dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr³⁺, 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 λ_{exc} = 402 nm e em **B.** deslocamento espectral das linhas-R. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 67. Intensidade integrada (esquerda) e posição das linhas-R (direita) em função do tempo dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr³⁺..... **Erro! Indicador não definido.**

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%Cr³⁺.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 69. Intervalos de análise multiparamétrica para o filme FO_SF+80mg_0,1%Cr³⁺. Em **I.** razão de intensidade integrada, **II.** razão da intensidade pontual e **III.** deslocamento das linhas-R em função da temperatura. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 70. Sensibilidade relativas dos filmes FO_SF+80mg_X%Cr³⁺. 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). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 71. Repetibilidade térmica do filme SO_SF+80mg_0,1%Cr³⁺ com cinco ciclos em duas temperaturas, em roxo 77 K (-196 °C) e em rosa 287 K (13 °C).**Erro! Indicador não definido.**

Lista de tabelas

Tabela 1. Diâmetro médio de cristalito (D_{hkl}) calculados para a matriz e as amostras TT1300°C/3h_X%Cr³⁺ e a média da estimativa do tamanho de cristalito. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 2. Valores de absorções na região do infravermelho e suas respectivas atribuições com base na literatura. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 3. Valores calculados para os parâmetros do campo cristalino em cm⁻¹. **Erro! Indicador não definido.**

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 λ_{exc} , respectivamente, de 402 e 560 nm para as amostras SP_X%Cr³⁺, TT700°C/3h_X%Cr³⁺ e TT1300°C/3h_X%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

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 λ_{exc} , respectivamente, de 402 e 560 nm para os materiais à base de fibroína, SF+YmgX%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

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 λ_{exc} , respectivamente, em 402 e 560 nm para os compósitos à base de fibroína, SF+YmgX%Cr³⁺. **Erro! Indicador não definido.**

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.....	Erro! Indicador não definido.
3.1. Síntese do óxido-hidróxido de alumínio (sol de boehmita) dopado com íons Cr ³⁺	Erro! Indicador não definido.
3.2. Partículas de alumina dopadas com íons Cr ³⁺ por pirólise de aerossol	Erro! Indicador não definido.
3.3. Extração da fibroína dos casulos do bicho da seda <i>Bombyx mori</i>	Erro! Indicador não definido.
3.3.1. Remoção da sericina e extração da fibroína	Erro! Indicador não definido.
3.3.2. Dissolução da fibroína de seda em LiBr.....	Erro! Indicador não definido.
3.3.3. Diálise e centrifugação	Erro! Indicador não definido.
3.4. Materiais luminescentes à base de fibroína	Erro! Indicador não definido.

3.5.	Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis à base de fibroína (autossuportados)	
	Erro! Indicador não definido.	
3.6.	Estudo Teórico Emissão Laser Randômico	Erro! Indicador não definido.
4.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	Erro! Indicador não definido.
5.1.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	Erro! Indicador não definido.
5.2.	Difratometria de Raios X	Erro! Indicador não definido.
5.3.	Análise Termogravimétrica	Erro! Indicador não definido.
5.4.	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	Erro! Indicador não definido.
5.5.	Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis	Erro! Indicador não definido.
5.6.	Espectroscopia de Fotoluminescência	Erro! Indicador não definido.
5.7.	Materiais luminescentes à base de fibroína	Erro! Indicador não definido.
5.8.	Materiais luminescentes, transparentes e flexíveis a base de fibroína	Erro! Indicador não definido.
5.9.	Estudos Emissão Laser Randômico das partículas de rubi	Erro! Indicador não definido.
5.10.	Caracterização Espectroscópica em função da temperatura	Erro! Indicador não definido.
6.	CONCLUSÃO	49
7.	REFERENCIAS	51

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 Cr^{3+} nas partículas, além de propor aplicações em fotônica.

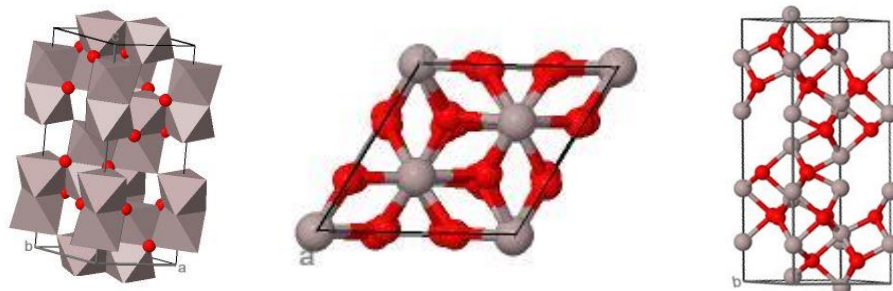
1.1. Óxido de alumínio, coríndon e aluminas de transição

O óxido de alumínio (Al_2O_3), em sua fase mais estável termodinamicamente (α , 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 (rubi) 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 (Al_2O_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 α -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 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°) [18,21].

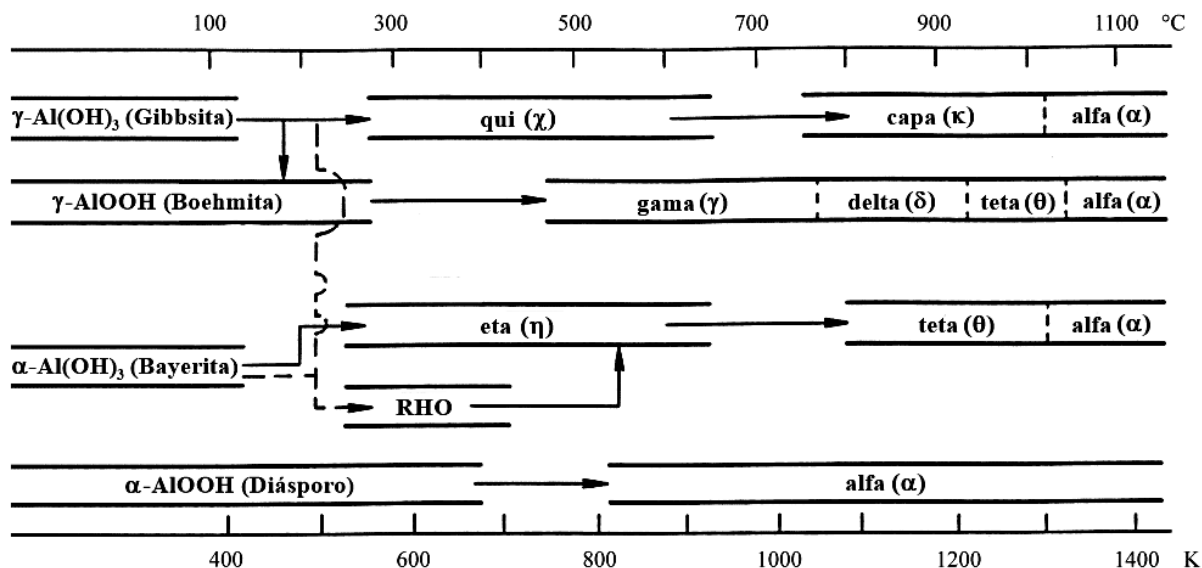
Figura 1. Ilustração da estrutura cristalina da α -alumina, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio. Na ilustração à esquerda os átomos de alumínio se localizam no centro dos octaedros.



Fonte: Adaptado de ICSD [22].

A α -alumina pode ser obtida a partir da calcinação de alguns hidróxidos ou oxi-hidróxidos como a gibbsita (γ -Al(OH)₃), bayerita (α -Al(OH)₃), boehmita (γ -AlOOH) e diásporo (α -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 γ (gama), θ (teta), η (eta), δ (delta), χ (chi), κ (kappa) e β (beta) e são chamados de *alumina de transição* [18].

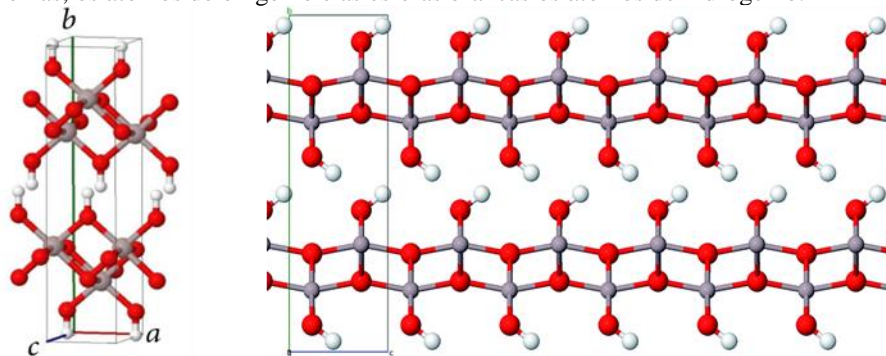
Figura 2. Transformações de fases cristalinas de hidróxidos e oxi-hidróxidos de alumínio em função da temperatura.



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].

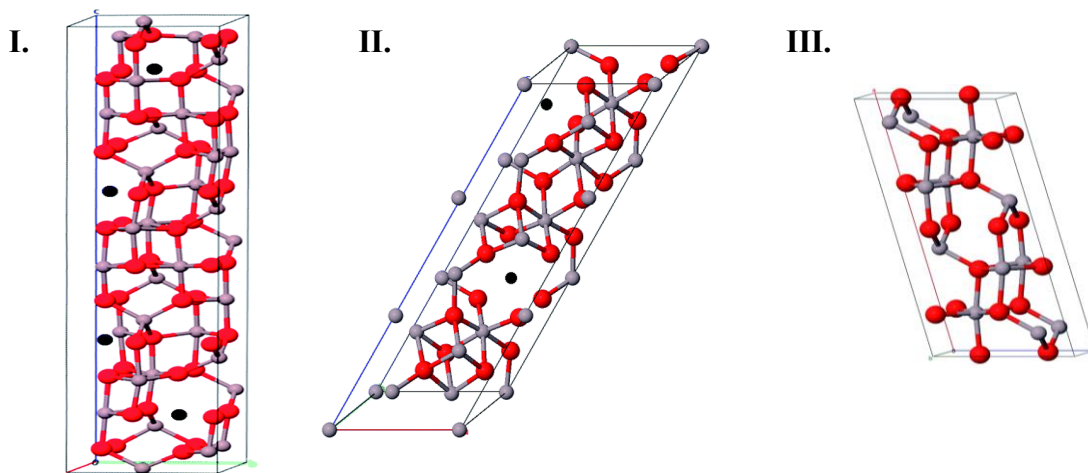
Figura 3. Ilustração da estrutura cristalina da boehmita, onde as esferas cinzas representam os átomos de alumínio, as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio e as esferas brancas os átomos de hidrogênio.



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 γ -alumina apresenta arranjo cúbico e grupo espacial Fd-3m, com vacâncias distribuídas de forma randômica. Já δ -alumina é caracterizada por apresentar vacâncias ordenadas, arranjo tetragonal e grupo espacial P-4m2. Por fim, a θ -alumina possui arranjo estrutural monoclinico e grupo espacial C2/m [19,20].

Figura 4. Ilustração da estrutura cristalina das aluminas de transição. Em I. γ -alumina, em II. δ -alumina e III. θ -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, Ψ , capaz de descrever um orbital atômico considerando o elétron em termos de sua posição, massa e energia. Esta pode ser representada como,

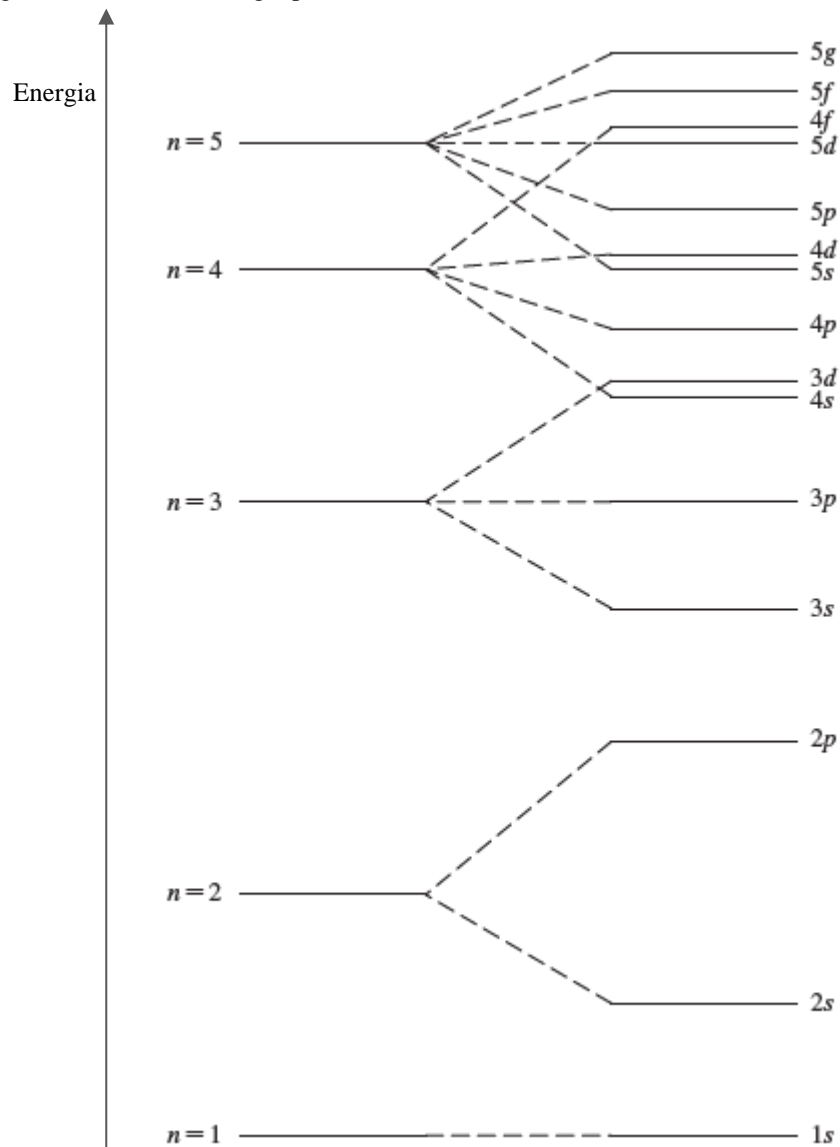
$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{Equação 1})$$

onde, H é o operador hamiltoniano; E , a energia do elétron e Ψ 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,

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

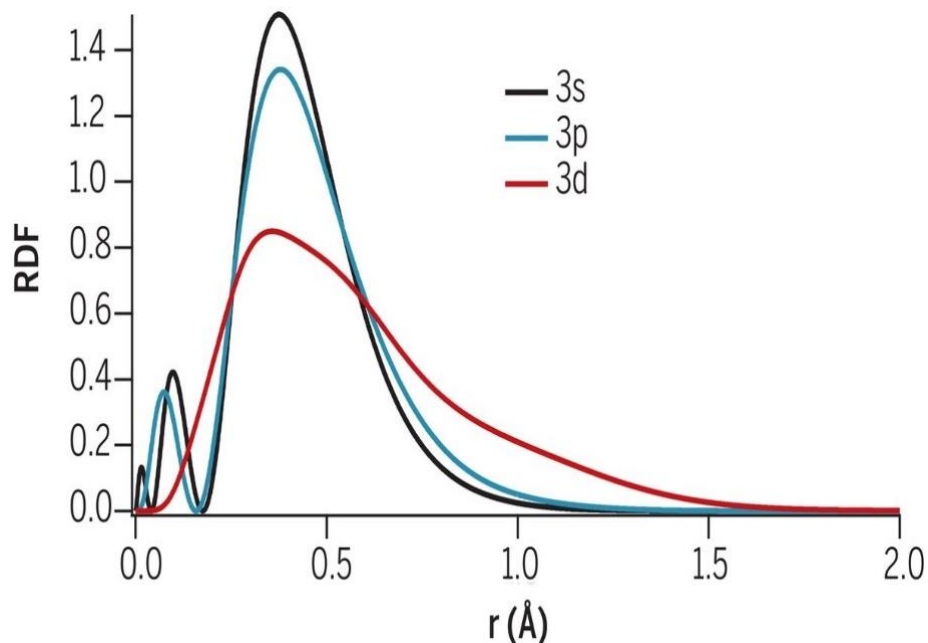
Cada um destes operadores descreve uma operação matemática que quando aplicado na função de onda, Ψ , resulta numa grandeza numérica, E . Essas equações orbitais incluem os três números quânticos: o número quântico principal, n , que se refere à energia global do orbital atômico; o número quântico de 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 Ψ 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, Ψ^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 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].

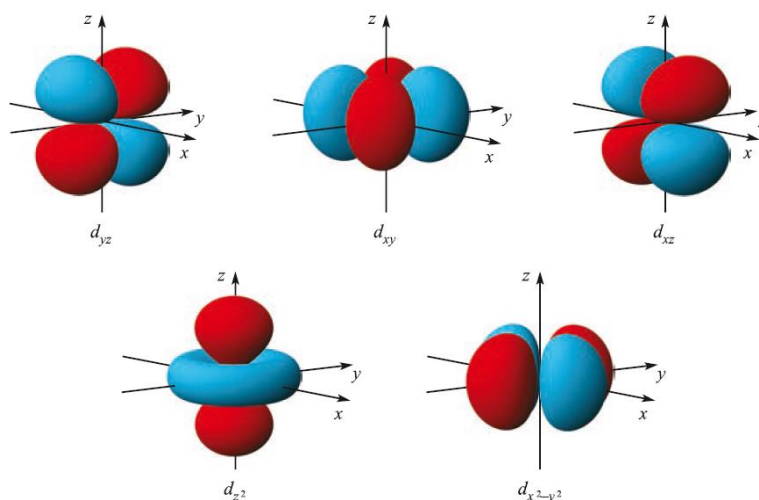
Figura 6. Função de densidade de probabilidade radial (RDF, do inglês *radial distribution functions*) para o íon Fe^{2+} .



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).

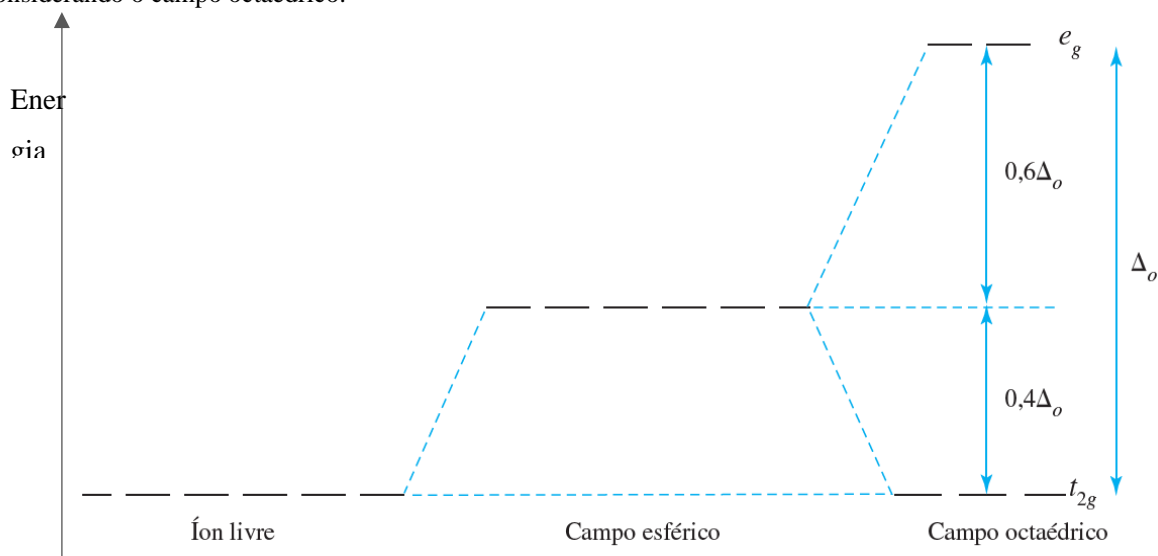
No átomo livre, os cinco orbitais d encontram-se no mesmo nível energético, degenerados. No entanto, estes metais não são encontrados de forma isolada, ou seja, estes átomos e/ou íons metálicos interagem com outros íons, ligantes e/ou moléculas de solventes, por exemplo, e devido sua estrutura eletrônica (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° 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, Δ_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].

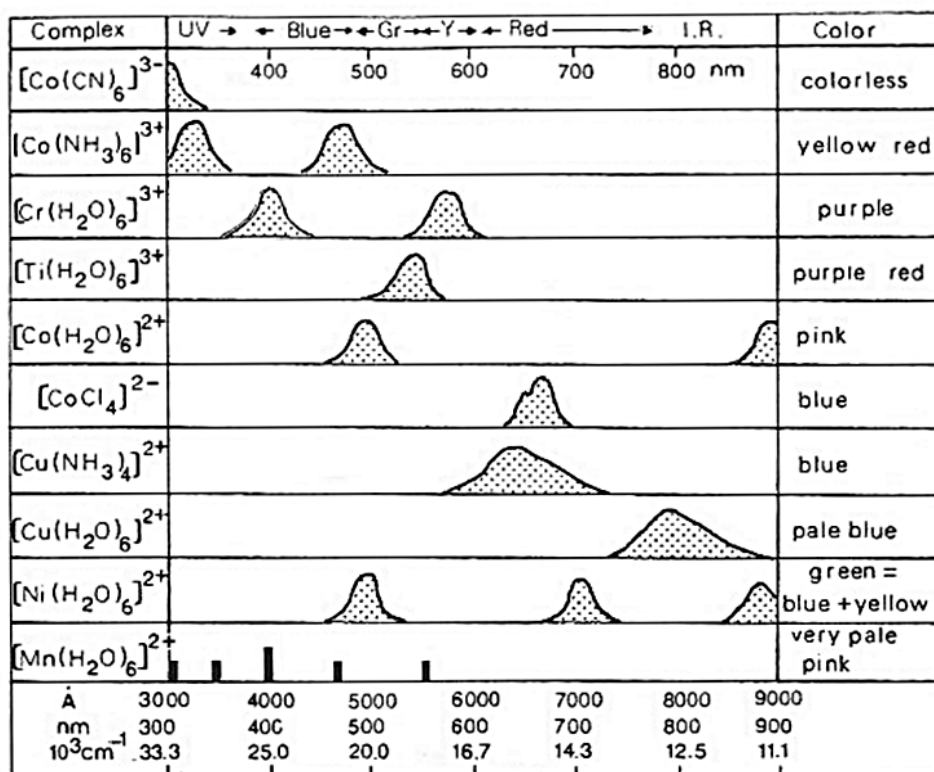
Figura 8. Diagrama de níveis de energia evidenciando a quebra de degenerescência provocada pelos ligantes, considerando o campo octaédrico.



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 Δ_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

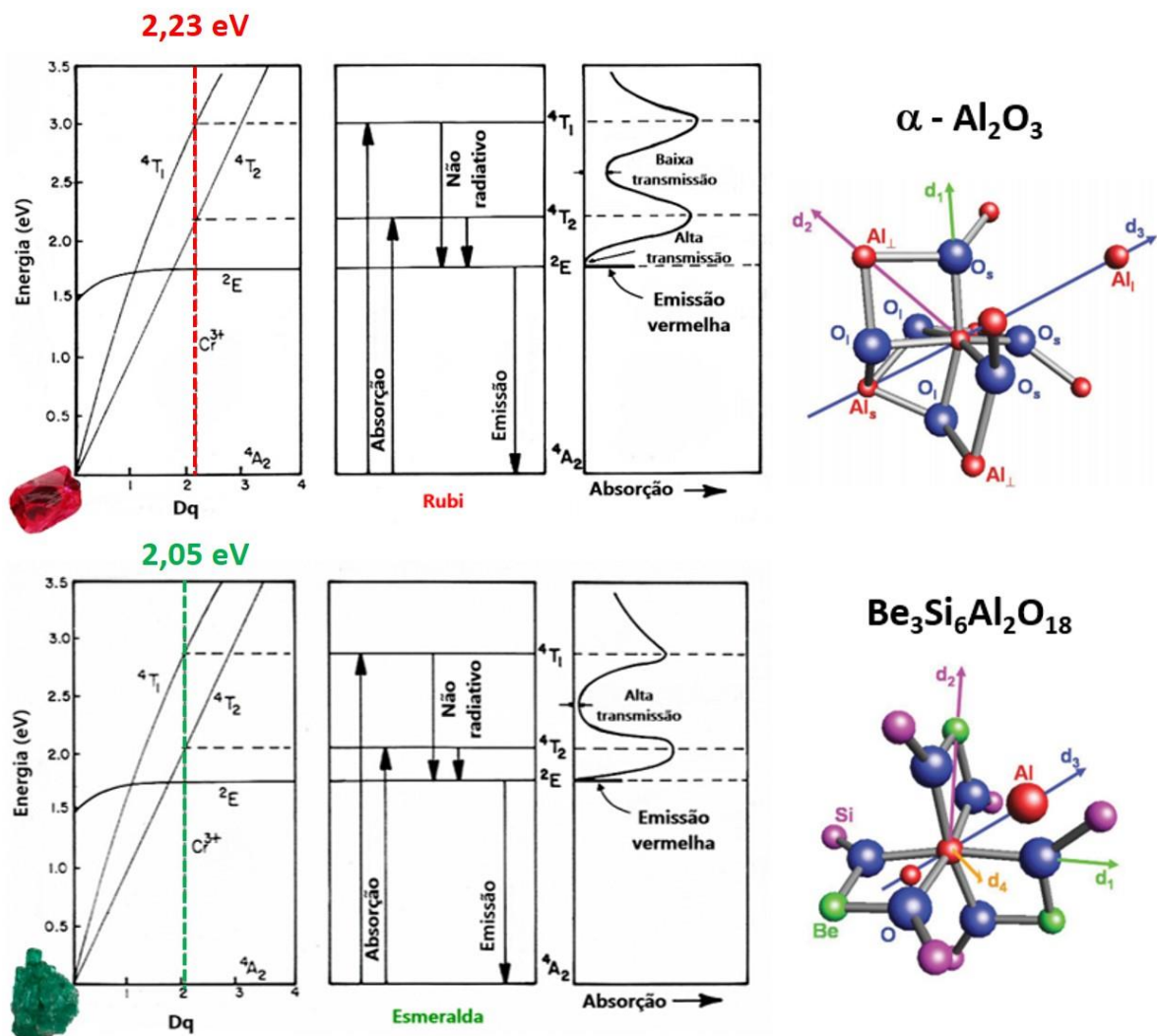
No final do século XVIII, Louis Nicolas Vauquelin descobriu o mineral crocoíta (PbCrO_4) que possibilitou a descoberta de um novo elemento químico, o cromo. Seu nome tem origem grega $\chi\rho\acute{o}\mu\alpha$, *chroma* que significa cor, devido à variedade de cor identificada em diferentes compostos 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 Cr^{3+} , sendo o íon mais estável, e as espécies Cr^{2+} e 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 Cr^{3+} como impureza na matriz de α -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 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 α -alumina, os íons 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 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 cm^{-1}) e na esmeralda (14690 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

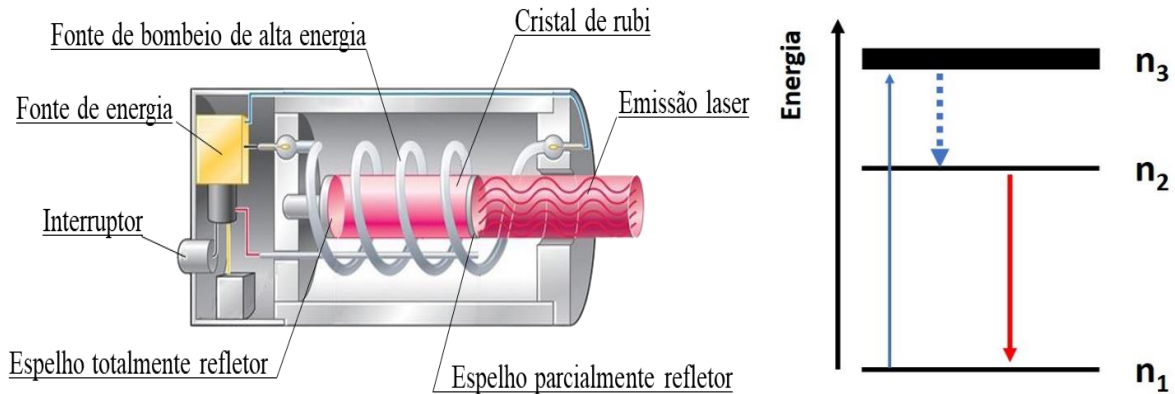
O coríndon é muito utilizado como abrasivo, produto comercial obtido em fornos elétricos a partir da bauxita, e também, gemas na fabricação de joias preciosas e ornamentos, devido à sua elevada dureza e exuberante beleza. Por outro lado, avaliando suas propriedades espectroscópicas, cristais de rubi 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 α -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 α -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).

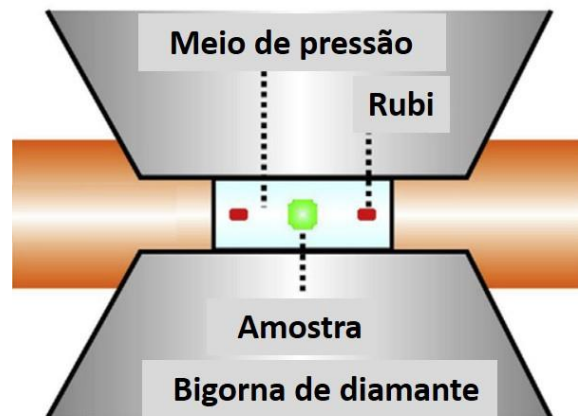


Fonte: Adaptado de Yadav (2014) [42].

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 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 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].

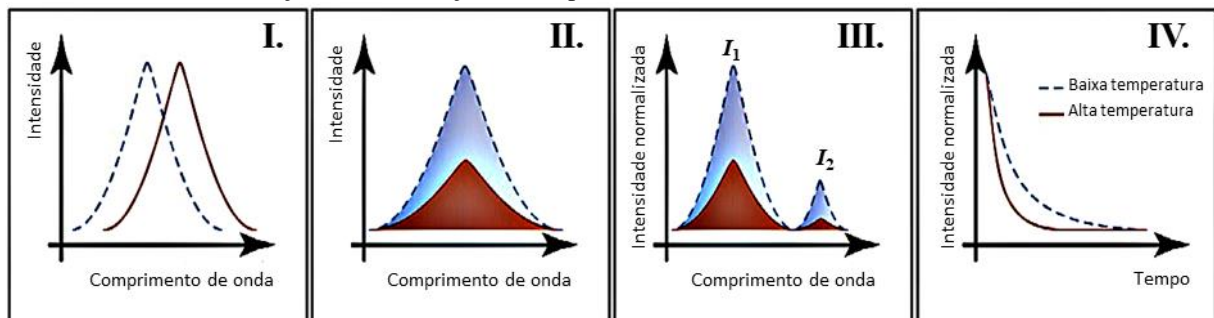
Estudos de alta pressão em célula de bigorna de diamante (Figura 12) permite a determinação de diagrama de fases, estabilidade de ligações intra e intermoleculares em sólidos e fluidos, estudo do comportamento termodinâmico e reatividade química em condições hidrotérmicas e muitas outras propriedades 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.



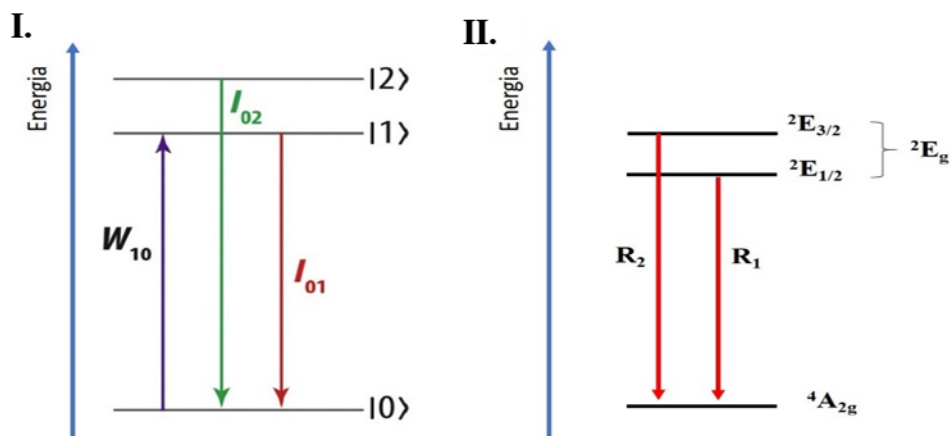
Fonte: Adaptado de Brites *et. al* (2016) [57].

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, ΔE 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 (Δ) 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 ω_{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 Δ 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; ΔE_{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, Δ_c refere-se a média dos valores de Δ obtido em cada medida e Δ_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

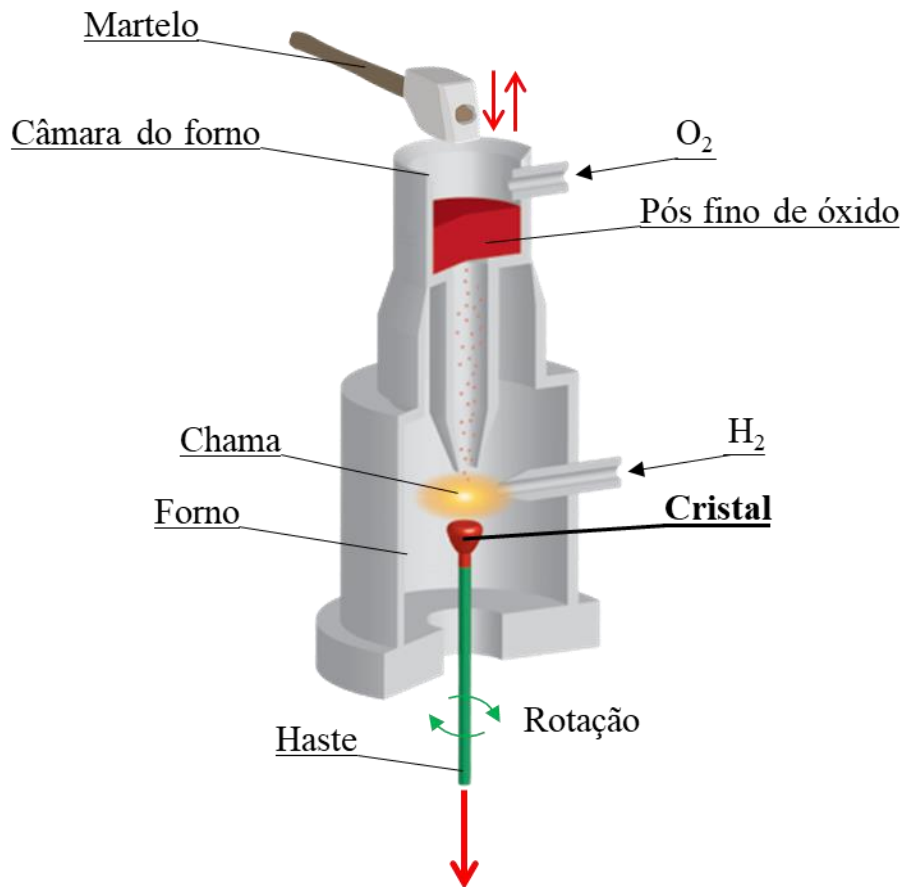
com interações e ligações específicas de proporções estequiométricas definidas – de forma lenta, a fim de evitar nucleações múltiplas [63].

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.



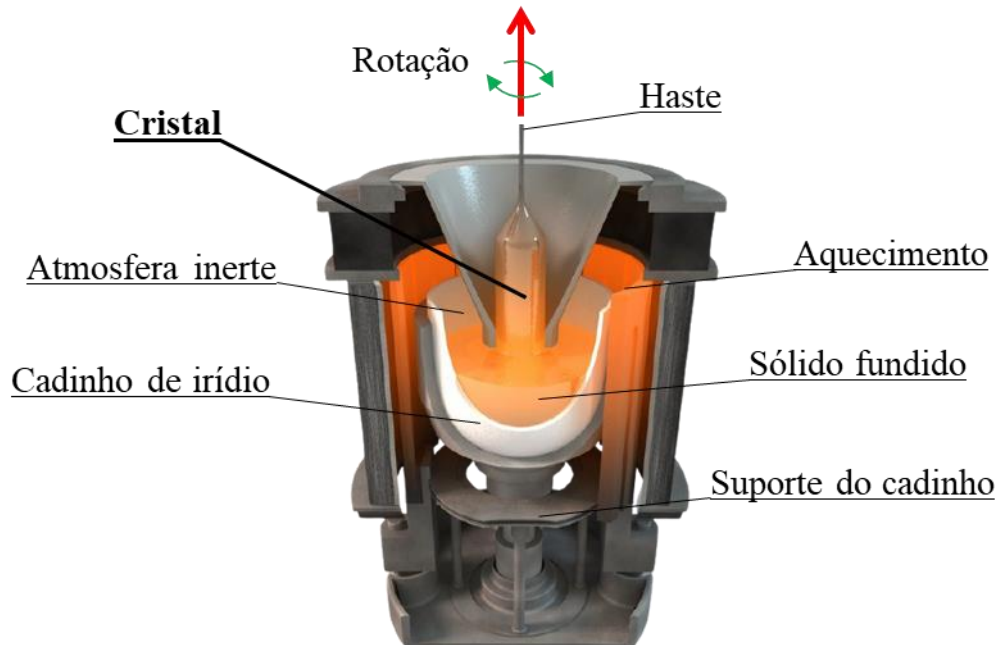
Fonte: Adaptado de Alineason [67].

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.



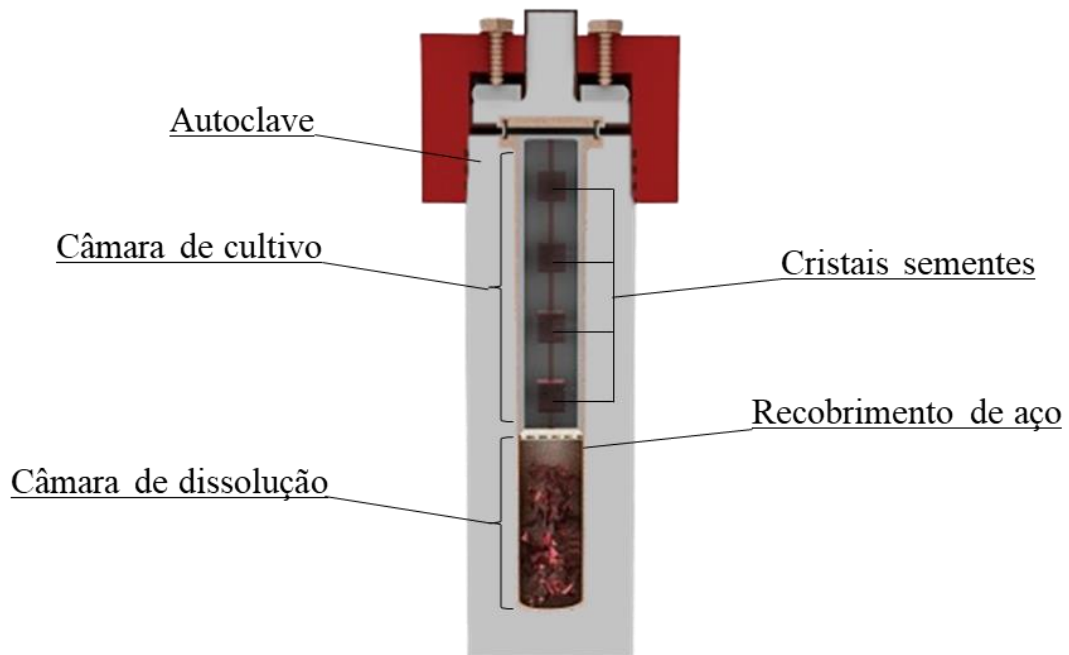
Fonte: Adaptado de WaferPro [71].

1.5.3. Método por hidrotermal

A síntese de cristais pelo método hidrotérmico foi patenteado em 1961 pela Bell Telephone Laboratories, n^o: 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 MoO_3 , como fluxo, e uma mistura de Al_2O_3 e Cr_2O_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 (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.

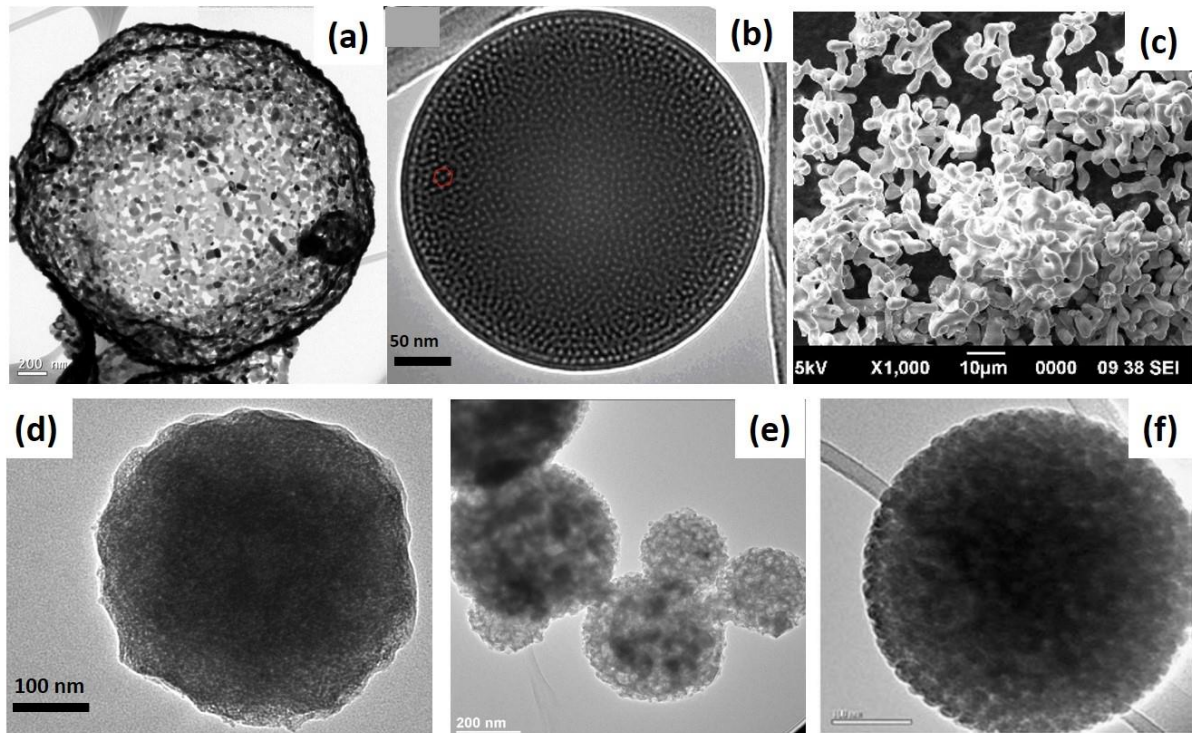
Uma vantagem desse processo é a possibilidade de escalonamento da produção em laboratório à indústria, com pequenas adaptações. Contudo, o controle na dimensão dos grãos não é eficiente, mas na produção de luminóforos para produção de lâmpadas [78,79], ou luminóforos para estudos de emissão laser em 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) 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 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 α -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. 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°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 (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. 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 α -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 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 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 ^2E .

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.

6. 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^a 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⁺³, CrO₄⁻² e Cr₂O₇⁻², *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 Cr³⁺ - 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 (Al₂O₃:Cr³⁺) 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: Magmas 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. Tsiurma, 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^{3+}-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 Al₄B₂O₉:Yb³⁺/Nd³⁺ 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, Nd³⁺: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: Y₂O₃:Eu³⁺ et Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 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 SiO₂ 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.jnoncrysol.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 NdAl₃(BO₃)₄, NdSc₃(BO₃)₄, and Nd:Sr₅(PO₄)₃F 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 Nd³⁺-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 Eu^{3+} ion doped into γ - and α -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 γ -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 α -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 Al₂O₃ 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 (α -Al₂O₃) 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 Al_2CuO_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. Aruldhas, 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 Al_2O_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 γ - and α -Al₂O₃: 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 Cr³⁺ doped α -Al₂O₃ 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, Cr³⁺ Doped Al₂O₃ 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 Cr³⁺ 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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃, 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 γ -Al₂O₃ phases as determined by the luminescence of Cr³⁺ and Fe³⁺, *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:Al₂O₃) 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 Cr³⁺-pairs and isolated sites in α -Al₂O₃ 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 HfO₂-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 Nd³⁺ 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 Nd³⁺ 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.
- [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>.