UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

JOÃO PEDRO ACKIO DE MORAIS FERNANDES

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES, EM BAIXA TEMPERATURA, DO $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTES

MACEIÓ
2023

JOÃO PEDRO ACKIO DE MORAIS FERNANDES

PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES, EM BAIXA TEMPERATURA, DO $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DOPANTES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. David Vieira Sampaio
Universidade Federal de Alagoas

MACEIÓ
2023

Catalogação na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

F363p Fernandes, João Pedro Ackio de Morais.
Propriedades fotoluminescentes, em baixa temperatura, do $SrAl_2O_4$:$Eu^{2+}Dy^{3+}$: efeito da concentração de dopantes / João Pedro Ackio de Morais Fernandes. – 2023.
30 f. : il.

Orientador: David Vieira Sampaio.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso em física: bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 29-30.

1. Aluminato de estrôncio. 2. Baixa temperatura. 3. Transformações de grandeza. I. Título.

CDU: 53:549.73

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Ata da Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso do aluno **João Pedro Ackio de Morais Fernandes,** matrícula **18112225**, intitulado ***Propriedades Fotoluminescentes, em baixa temperatura, do SrAl2O4:EuDy: efeito da concentração de dopantes.***

Às **13:00** horas do dia **trinta e um de outubro de dois mil e vinte e três**, foi instalada a sessão pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso a qual se submeteu o aluno **João Pedro Ackio de Morais Fernandes** do Curso de Física Bacharelado. A banca foi composta pelos: **Prof**. **Dr. David Vieira Sampaio (Orientador do trabalho, IF-UFAL), Prof. Dr. José Henrique Araújo Lopes de Andrade (ARAPIRACA) e o Técnico Me. Alysson Nogueira de Magalhães (IF-UFAL).** Os membros desta banca avaliaram o referido trabalho e conferiram-lhe a seguinte menção APROVADO, atribuindo ao mesmo, respectivamente, as notas (9,0); (9,0); (9,0), computando assim média 9,0 (nove pontos) e autorizando os trâmites legais. Por oportuno, tendo em vista a melhoria da qualidade do trabalho, a banca sugere a tomada das seguintes providências:

Algumas correções no texto de acordo com os documentos entregues ao aluno.

Estando todos de acordo, lavrou-se a presente Ata.

Maceió, 31 de outubro de 2023.

1º Examinador: David Vieira Sampaio

2º Examinador: José Henrique Araújo Lopes de Andrade

3º Examinador: Alysson Nogueira de Magalhães

Visto da Coordenação: _____

Este trabalho é dedicado a Gerson de Morais Silva (*in memorian*), meu amado e querido avô. Meu exemplo de dedicação familiar e compromisso profissional. Sinto muito sua falta.

AGRADECIMENTOS

Em Apocalipse 22:13 diz: “Eu sou o Alfa e o Ômega, o Primeiro e o Derradeiro, o Princípio e o Fim”. Deus tem sido sempre muito bom para comigo, e nada disso poderia acontecer se Ele não estivesse no centro de tudo. Por isso, o primeiro agradecimento é a Ele que tanto faz por mim, mesmo muitas vezes eu não merecendo.

Durante o período em que estive realizando esse curso, muitas situações aconteceram em minha vida. Dentre elas, a mais importante foi ter conhecido e me casado com você, Márcia Marques da Silva Ackio de Morais. Eu Te Amo meu amorzinho e obrigado por ter sempre me apoiado e não deixado eu desistir de nada. Se estou chegando até o fim nesse ciclo da minha vida, muito se deve a você.

Agradeço a minha família que sempre me apoiou em tudo, dando todo suporte necessário para que esse trabalho fosse feito. Muito obrigado mãe e pai, Klirle e Djanilson, por tudo que fizeram e se sacrificaram por mim. Muito obrigado Dona Cleide (veia) e Seu Gerson (veio) por terem sido um porto seguro para minha vida. Muito Obrigado meu irmão José Bruno (Zé) por sempre ter lutado por mim e me incentivado. Agradeço muito também a Kayllus, Fabiana e Luís por serem essas pessoas maravilhosas na minha vida.

Agradeço também ao meu orientador David Sampaio cuja presença foi fundamental para a conclusão deste trabalho, sem seu apoio e incentivo eu não conseguiria ter terminado. Posso dizer de coração que sou extremamente grato e foi um prazer imenso ter sido orientado para muito além de uma monografia por ti. Muito obrigado!

Além disso, estendo meus agradecimentos a todos os colegas com quem tive o prazer de dividir sala, aos professores que tive o privilégio de poder aprender um pouco com eles e principalmente aos membros do laboratório anexo. Sempre me lembrarei com carinho dos momentos que dividimos contas e experimentos.

RESUMO

O estudo de materiais luminescentes é uma ampla e importante área de pesquisa, seja para o entendimento básico de fenômenos físicos ou devido às diversas aplicações como artigos de decoração, iluminação, imageamento biológico e computação. Neste trabalho, investigamos as características fotoluminescentes do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$ em baixa temperatura, e a sua dependência com a concentração de dopantes. Os espectros de emissão de luminescência foram analisados em termos da energia, utilizando a equação de Planck e a transformação Jacobiana para intensidades. Isso proporcionou uma análise criteriosa via ajuste de curvas para a reprodução do espectro e a caracterização das bandas luminescentes. Os espectros de emissão medidos a 11 K confirmaram o surgimento de uma nova banda luminescente em 445 nm, em adição a banda de 520 nm observada em temperatura ambiente. Este aspecto destaca a sensibilidade do material às variações de temperatura. A nova banda luminescente foi atribuída à emissão do Eu^{2+} em um segundo sítio de estrôncio não equivalente. A variação na concentração de dopantes revelou um impacto significativo nas propriedades luminescentes, com uma relação inversamente proporcional à contribuição da banda em 445 nm. A análise dos espectros de excitação evidenciou comportamentos sobre as transições eletrônicas, permitindo o controle seletivo da emissão na cor verde se utilizadas excitações superiores a 425 nm. Portanto, este estudo confirma e amplia a compreensão das propriedades luminescentes do $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$, principalmente sobre o seu comportamento fotoluminescente em baixa temperatura.

Palavras-chave: $SrAl_2O_4$:EuDy, Baixa Temperatura, Transformações de Grandeza

ABSTRACT

The study of luminescent materials is a broad and important area of research, whether for the basic understanding of physical phenomena or due to various applications such as decorative items, lighting, biological imaging and computing. In this work, we investigated the photoluminescent characteristics of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$ at low temperature, and their dependence on dopant concentration. The luminescence emission spectra were analyzed in terms of energy, using Planck's equation and the Jacobian transformation for intensities. This provided a careful analysis via curve fitting for the reproduction of the spectrum and the characterization of the luminescent bands. Emission spectra measured at 11 K confirmed the emergence of a new luminescent band at 445 nm, in addition to the 520 nm band observed at room temperature. This aspect highlights the sensitivity of the material to temperature variations. The new luminescent band was attributed to Eu^{2+} emission from a second non-equivalent strontium site. Variation in dopant concentration revealed a significant impact on luminescent properties, with a relationship inversely proportional to the contribution of the band at 445 nm. The analysis of the excitation spectra showed behaviors regarding the electronic transitions, allowing selective control of the green emission if excitations higher than 425 nm were used. Therefore, this study confirms and expands the understanding of the luminescent properties of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}Dy^{3+}$, mainly its photoluminescent behavior at low temperature.

Keywords: $SrAl_2O_4$:EuDy, Low Temperature, Transformation of Quantities
.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS **8**
2. REVISÃO DE LITERATURA **9**
2.1. Luminescência 9
2.2. O Aluminato de Estrôncio Dopado com Europio e Disprósio (SAED) 11
3. METODOLOGIA **14**
3.1. Amostras Utilizadas e Metodologia Experimental 14
3.2. Tratamento de Dados 14
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES **18**
5. CONCLUSÃO **27**
6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO **29**

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A luminescência está presente em muitos aspectos da vida humana. Desde os LEDs presentes nos aparelhos de televisão mais modernos na iluminação pública até as mais diversas aplicações para diagnósticos utilizando esse fenômeno [1,2]. Pode-se destacar aqui as tecnologias de desenvolvimento de telas no formato OLED, aplicações em aparelhos de tomografia e imageamento de nanopartículas relacionadas a *quantum dots* [3]. Dentre os diversos materiais luminescentes estudados o $SrAl_2O_4$:EuDy (SAED) tem despertado bastante interesse. Desde o final do século passado, diversas pesquisas foram realizadas a fim de investigar as propriedades luminescentes do SAED. No entanto, mesmo após décadas de investigação, a emissão fotoluminescente do SAED em baixa temperatura ($T < 200$ K) ainda é alvo de discussões e será o objeto de estudo desta monografia [2–6]

Portanto, este estudo se concentra na investigação dos efeitos luminescentes do SAED em baixa temperatura (11 K) em comparação com o seu comportamento luminescente em temperatura ambiente. Para alcançar esse objetivo, serão empregadas técnicas de análise de dados para processar as informações luminescentes coletadas. Este processo permitirá uma compreensão mais profunda do comportamento da matriz em condições de baixas temperaturas e permitirá comparações precisas com dados previamente documentados na literatura especializada.

Através deste trabalho, espera-se ajudar na compreensão do comportamento luminescente do SAED em baixa temperatura, através de uma análise detalhada do seu espectro de emissão em termos das componentes gaussianas. Ao comparar os resultados obtidos com a literatura existente, este estudo não apenas reforça os conhecimentos já consolidados, mas também desafia concepções anteriores. Dessa forma, contribui significativamente para a contínua expansão e aprofundamento do entendimento dos fenômenos luminescentes associados do SAED.

2. REVISÃO DE LITERATURA

No estudo da luminescência, é essencial compreender os mecanismos fundamentais por trás desse fenômeno. Isso envolve explorar os princípios básicos da luminescência e analisar os fatores físicos cruciais nesse campo de pesquisa. Essa compreensão sólida serve como alicerce para investigar os fenômenos luminescentes em diversas condições. A pesquisa se concentra no Aluminato de Estrôncio dopado com Európio, um composto que exibe comportamentos luminescentes notáveis em temperaturas criogênicas. O estudo analisa a estrutura e as propriedades desse material, explorando as nuances da luminescência nesse contexto específico. Essa análise é crucial para entender as características da luminescência e as complexidades associadas a esse composto. O objetivo da pesquisa é aprofundar a compreensão da luminescência do Aluminato de Estrôncio dopado com Európio em baixas temperaturas. Desvendar esses segredos não apenas amplia o conhecimento sobre as propriedades do material, mas também abre portas para possíveis aplicações.

2.1. Luminescência

O fenômeno de luminescência pode ser entendido como a emissão de luz resultante de transições eletrônicas [7]. A partir dessa ideia, pode-se definir o conceito de material luminescente como um material com a capacidade intrínseca de converter diferentes formas de energia em luz, geralmente por meio de transições eletrônicas nos centros de impureza presentes no material. Essa capacidade de gerar luminescência permite que o material emita luz visível ou outras formas de radiação eletromagnética quando excitado por fontes de energia externas, como luz ultravioleta ou elétrons [1].

Para compreender o fenômeno da luminescência, em especial para o estado sólido, é essencial recorrer aos princípios da física do estado sólido que abordam a distribuição eletrônica em materiais sólidos. Nos materiais, os elétrons em suas camadas de valência podem absorver energia de várias fontes, o que os faz transicionar de seu estado fundamental para um estado excitado. Contudo, é importante notar que o estado excitado é intrinsecamente instável, levando os elétrons a retornarem ao seu estado fundamental de maneira espontânea. Esse

processo de retorno é fundamental para entender os mecanismos subjacentes à luminescência, onde a energia previamente absorvida é liberada na forma de luz visível ou outros tipos de radiação eletromagnética [1,7].

É essencial notar que a luminescência não é um fenômeno universal em todos os materiais quando são expostos a uma fonte de energia externa. A capacidade de um material emitir luz durante a transição dos elétrons de volta ao seu estado fundamental varia consideravelmente. Esta disparidade na luminescência pode ser explicada pelas características intrínsecas do material em questão. Em alguns casos, durante o retorno ao estado fundamental, parte da energia excitatória é dissipada através de transições não radiativas. Em termos precisos, essa energia é convertida em vibrações na estrutura cristalina do material, denominadas fônons. Assim, torna-se evidente que, durante o processo de excitação, a emissão de luz (fótons) pode ser acompanhada pela geração de vibrações na rede cristalina (fônons) [1,7].

Uma estratégia eficaz para conferir propriedades luminescentes a um material sólido é a introdução controlada de impurezas ou defeitos em sua estrutura cristalina. Essas impurezas, conhecidas como ativadores, desempenham um papel fundamental na geração de luminescência. Além dos ativadores, outros defeitos específicos podem ser deliberadamente incorporados ao material com o objetivo de aprimorar e prolongar a emissão luminescente, também conhecida como luminescência persistente. No contexto deste estudo, o Eu^{2+} age como ativador, enquanto o Dy atua de maneira a otimizar os defeitos no material luminescente, contribuindo significativamente para a extensão da duração da luminescência persistente observada [1,6]. Entretanto, nesse trabalho o foco se encontra em apenas estudar as propriedades fotoluminescentes, a luminescência persistente não será foco nessa abordagem.

Em certos contextos, é possível que a luminescência seja influenciada por contribuições provenientes da própria estrutura cristalina do material. Quando um material luminescente é excitado globalmente, parte da energia absorvida pode ser armazenada na rede cristalina. Essa energia, posteriormente, é transferida para os íons ativadores, permitindo assim que ocorra a emissão luminescente. Esse processo demonstra a complexidade das interações energéticas que ocorrem no interior do material, envolvendo não apenas os íons ativadores, mas também a estrutura cristalina em si. Compreender essas dinâmicas é essencial para um

conhecimento abrangente dos fenômenos luminescentes em materiais sólidos, fornecendo insights valiosos para otimização e desenvolvimento de aplicações tecnológicas [1].

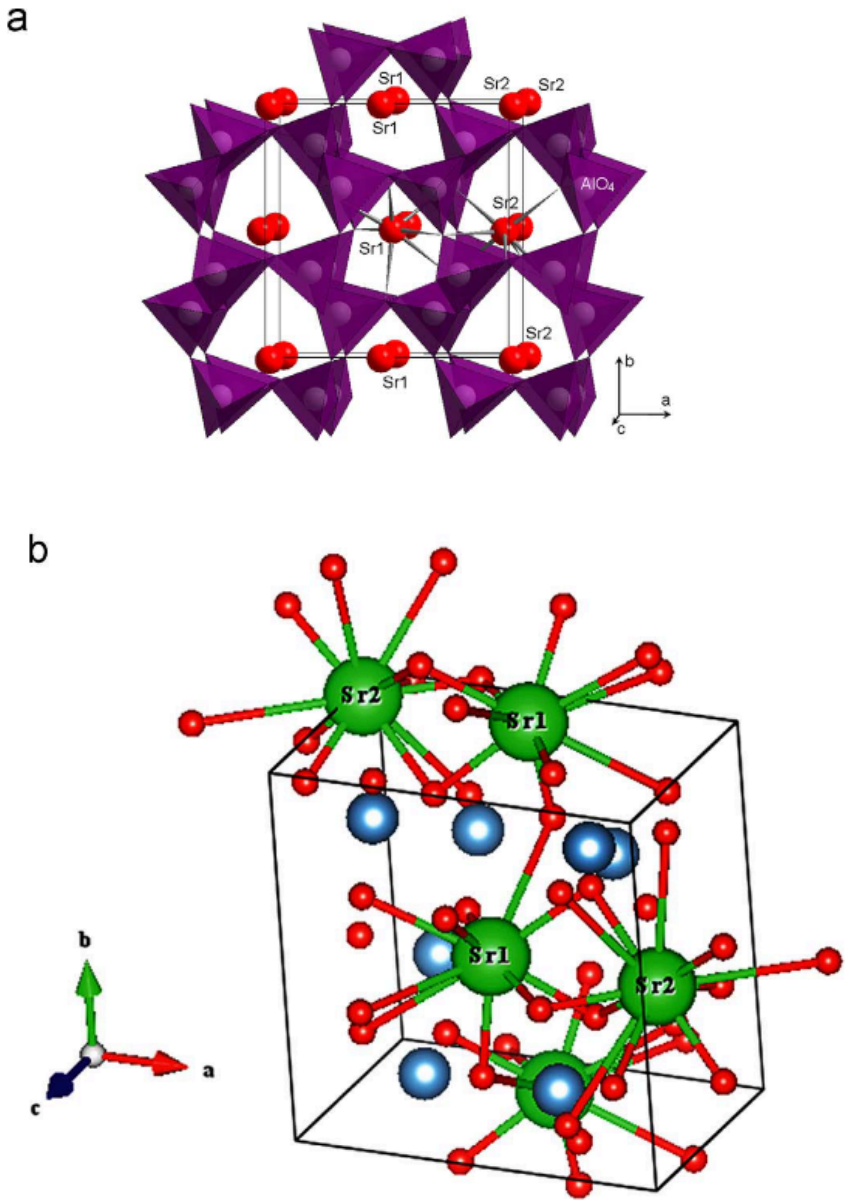
2.2. O Aluminato de Estrôncio Dopado com Európio e Disprósio (SAED)

Um sólido cristalino pode ser caracterizado por meio de uma rede cristalina que exibe características de periodicidade semelhantes às de uma rede de Bravais. Esta definição fundamental é essencial, pois proporciona um arcabouço matemático e geométrico adequado para o estudo dos materiais sólidos. Além disso, compreender a química da composição desses materiais é crucial, já que as interações químicas entre os elementos desempenham um papel significativo nas propriedades luminescentes dos materiais formados por essas ligações. Esse entendimento profundo tanto da estrutura cristalina quanto das interações químicas é fundamental para a investigação e manipulação eficazes das propriedades luminescentes dos sólidos [1,7]. Adotando essas definições, torna-se viável uma análise mais precisa da matriz cristalina do aluminato de estrôncio.

A matriz cristalina do aluminato de estrôncio pode apresentar duas configurações estruturais: Monoclínica e Hexagonal. Os dois arranjos são definidos por seis tetraedros interligados em uma configuração de anel, sendo que cada tetraedro é constituído por um íon de alumínio coordenado com quatro átomos de oxigênio. No núcleo de cada anel reside o íon alcalino-terroso Sr que possui dois sítios não equivalentes denominados Sr_1 e Sr_2 (Figura 1). A configuração monoclínica, em geral, é tida como a configuração mais apropriada para aplicações luminescentes. Alguns autores observam o fenômeno de luminescência na estrutura hexagonal, porém em menor influência [2].

A matriz examinada neste estudo possui uma estrutura puramente monoclínica, caracterizada por sua organização cristalina altamente ordenada e uma disposição específica de átomos e moléculas que formam uma rede tridimensional coesa e estável. Essa estrutura monoclínica não apenas fornece insights valiosos sobre as propriedades físicas e químicas do material, mas também serve como base essencial para a compreensão aprofundada das interações moleculares e dos processos luminescentes investigados neste contexto de pesquisa científica.

FIGURA 1: Estrutura Cristalina do $SrAl_2O_4$: a) Visão geral evidenciando duas posições diferentes para o Sr; b) Uma célula unitária $SrAl_2O_4$ com indicação para as coordenadas das posições Sr_1 e Sr_2



FONTE :: [8]

As características do espectro de luminescência são significativamente influenciadas pelo íon dopante presente no material e sua interação com a matriz. Íons da família das terras raras, especialmente aqueles com três elétrons em sua camada de valência, desempenham um papel fundamental como ativadores na luminescência e são frequentemente empregados para conferir propriedades luminescentes a materiais isolantes. No aluminato de estrôncio, a dopagem mais

prevalente envolve o íon európio em seu estado de valência 2+, tornando-se de particular interesse para aplicações como emissor de luz persistente [6].

Ao analisar as características dos íons de Eu^{2+} e Sr^{2+} nota-se que além de possuírem mesma carga, os raios iônicos são equivalentes, 1,18 Å e 1,17 Å respectivamente. A similaridade entre as propriedades do dopante e da matriz facilita sua incorporação na rede cristalina, substituindo os átomos de estrôncio de forma eficaz e estável. Portanto, os sítios Sr_1 e Sr_2 apresentam-se como duas posições possíveis para que os íons de európio possam ser acomodados. Tipicamente, o $SrAl_2O_4$:Eu^{2+} apresenta uma banda luminescente larga centrada em torno de 520 nm (verde). Porém, em temperaturas criogênicas surge uma nova banda de emissão em 450 nm (azul), não observada em temperatura ambiente. Esta banda estaria associada à ocupação do Eu^{2+} no segundo sítio não equivalente de Sr. Mais especificamente, a banda no azul corresponde ao európio sítio Sr_2 enquanto que a banda verde ao sítio Sr_1 [8]. Essa transição de bandas pode ser explicada através de uma redistribuição de energia entre os centros luminescentes Sr_1 e Sr_2 à medida em que a temperatura varia. Em altas temperaturas, especificamente quando o fator de energia térmica kT, sendo k equivalente a constante de Boltzmann, é comparável com a barreira de ativação Sr_1 - Sr_2 , o sítio Sr_2 sofre um processo de “desativação” devido a transferência de energias não radioativas do sítio Sr_2 para o sítio Sr_1 [8].

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras Utilizadas e Metodologia Experimental

As amostras utilizadas no presente projeto foram sintetizadas em trabalhos anteriores [9]. Resumidamente, o pó precursor foi sintetizado pelo método químico Pechini. Em seguida, o pó foi prensado uniaxialmente em forma de pastilhas com quatro milímetros de diâmetro por 2 milímetros de espessura. Essas amostras foram posteriormente sinterizadas em um forno à vácuo a 1450 °C por 12 horas.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog 3 da Horiba. Para as medidas em baixa temperatura foi utilizado um criostato acoplado ao espectrofluorímetro, permitindo a realização de medidas de espectros de emissão e excitação entre 11 e 300 K. Todavia, todo o trabalho experimental foi realizado por trabalhos anteriores, sendo esse estudo puramente de análise dos dados obtidos nesses experimentos.

3.2.Tratamento de Dados

3.2.1. Conversão do sinal de comprimento de onda para energia

Os dados acerca de emissão da amostra de SAED em diferentes concentrações de dopantes no comprimento de onda de excitação de 370 nm são fornecidos através das grandezas de comprimento de onda e intensidade. Todavia, para uma análise quantitativa mais apropriada, incluindo o ajuste dos dados em termos de distribuições, convém-se realizar a conversão de comprimento (λ) de onda para energia (E) [10,11].

Nesse contexto, a equação de Planck surge como a base teórica sólida, permitindo a conversão precisa do comprimento de onda para energia. Essa abordagem não apenas fundamenta a análise quantitativa, mas também oferece uma compreensão mais detalhada das transições energéticas envolvidas no fenômeno luminescente:

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} \tag{1}$$

onde '*h*' é a constante de Planck e '*c*' é a velocidade da luz.

Na realização da conversão, a transformação da intensidade de luz, inicialmente vinculada ao comprimento de onda, para uma função da energia se torna necessária. Este processo envolve a determinação do jacobiano da transformação, que representa a taxa de variação entre as variáveis transformadas. Esse cálculo é fundamental para garantir uma conversão precisa e confiável dos dados de luminescência:

$$f(E) = f(\lambda)\frac{d\lambda}{dE} = f(\lambda)\frac{d}{dE}\left(\frac{h\,c}{E}\right) = -f(\lambda)\frac{h\,c}{E^2} = -f(\lambda)\frac{\lambda^2}{h\,c} \quad (2)$$

onde $f(E)$ e $f(\lambda)$ são as funções que representam a intensidade do sinal em termos da energia e do comprimento de onda, respectivamente. O sinal negativo pode simplesmente ser ignorado, pois seu significado é meramente matemático.

Dessa forma, para realizar a conversão da intensidade - $f(\lambda)$ - basta multiplicar pelo fator jacobiano $\frac{\lambda^2}{h\,c}$. Assim, para os dados obtidos foi realizada a conversão do comprimento de onda através da equação de Planck direta e a conversão da intensidade foi dada pela transformação jacobiana da equação, já que a conversão dos dados de intensidade devem ser escalados através dessa transformação [11].

3.2.2. Python

Neste estudo, uma análise dos dados luminescentes foi conduzida utilizando a linguagem de programação Python. O processo teve início com a importação das bibliotecas necessárias para manipulação e visualização de dados, incluindo o pandas para estruturação dos dados e o matplotlib para criação de gráficos representativos. O Python, sendo uma linguagem altamente versátil e de fácil compreensão, tornou-se a escolha ideal para este estudo. Além disso, o uso de constantes físicas como a constante de Planck e a carga do elétron, integradas na análise dos dados, ressalta a flexibilidade dessa linguagem para aplicações científicas.

Durante o processo de análise, a aplicação das constantes fundamentais permitiu calcular a energia associada aos dados luminescentes, fornecendo uma perspectiva crucial sobre o comportamento luminescente do material em questão. A precisão e eficiência do Python na execução desses cálculos foram fundamentais para extrair *insights* significativos dos dados. Além disso, a habilidade de Python em lidar com grandes conjuntos de dados facilitou a manipulação eficaz dos resultados obtidos. Esse arquivo não apenas representa os dados processados, mas também serve como uma fonte valiosa para pesquisas subsequentes, ilustrando a importância da linguagem Python no avanço da pesquisa científica na área de fenômenos luminescentes.

Ademais, a criação de imagens representativas foi estendida além da simples geração de gráficos, destacando-se também a habilidade de Python em salvar essas imagens de forma automática. O uso da função plt.savefig() permitiu a criação de um arquivo de imagem em formato PNG contendo o gráfico gerado. Essa funcionalidade é essencial para a documentação dos resultados, proporcionando uma maneira eficaz de preservar visualizações importantes para referências futuras ou apresentações científicas. Assim, a combinação de manipulação de dados precisa e geração automática de imagens solidificou o Python como uma ferramenta central nesse estudo, facilitando não apenas a análise, mas também a representação visual dos complexos fenômenos luminescentes estudados.

3.2.3. Fityk

Na análise dos dados luminescentes neste estudo específico, uma abordagem foi adotada no programa Fityk. Inicialmente, os dados convertidos de comprimento de onda para energia foram importados para o software, assegurando-se de que as colunas de energia e intensidade estivessem precisamente definidas. Para modelar os picos de energia e interpretar os resultados com precisão, optou-se pelo uso da curva Pseudo-Voigt. Esta escolha foi baseada na sua capacidade de se ajustar tanto a picos estreitos quanto largos, fornecendo uma representação mais fiel dos fenômenos luminescentes estudados.

Durante a análise, cada pico individual nos dados foi ajustado usando a função Pseudo-Voigt. Durante esse processo, os parâmetros da curva, incluindo amplitude, largura e posição, foram refinados para otimizar o ajuste aos picos

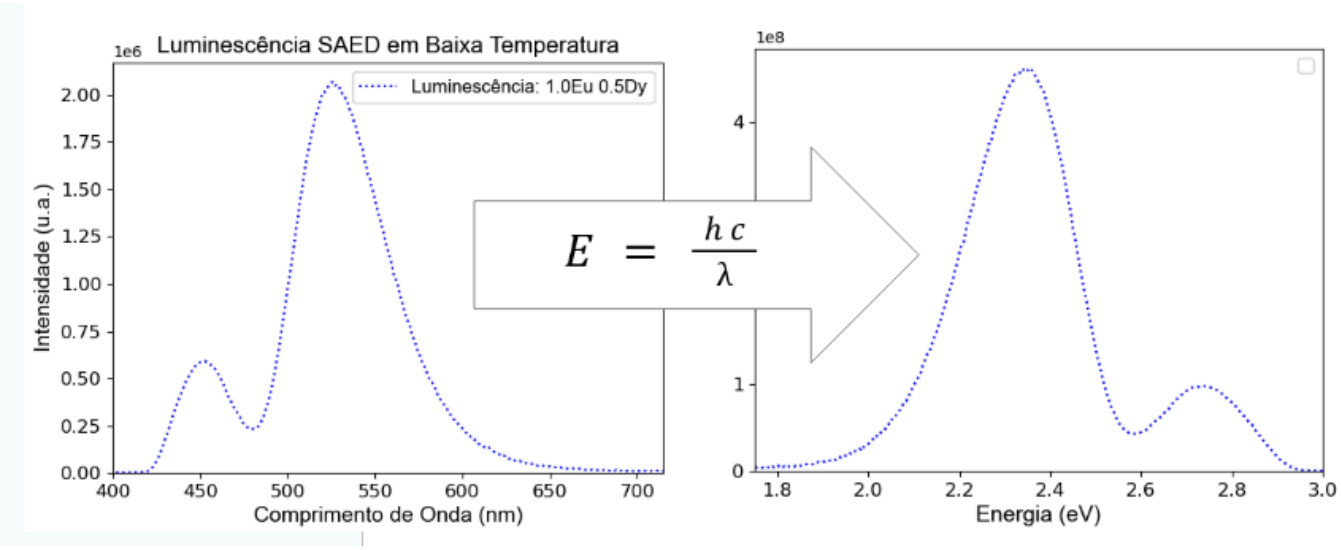
experimentais. Essa abordagem permitiu uma interpretação precisa dos padrões luminescentes observados, proporcionando uma compreensão mais profunda dos fenômenos estudados neste contexto específico.

Ao seguir essa metodologia, este estudo foi capaz de realizar uma análise detalhada e específica dos dados luminescentes, utilizando a curva Pseudo-Voigt como uma ferramenta valiosa para modelar e interpretar os resultados. Esse processo analítico rigoroso foi fundamental para extrair conclusões significativas e avançar o entendimento sobre os fenômenos luminescentes investigados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos estudos luminescentes, é comum retratar o espectro de emissão em termos do comprimento de onda. Entretanto, é possível realizar uma análise mais fundamentada ao expressar esses dados em termos de energia, medida em elétron-volts, utilizando a equação de Planck. Nesse contexto, na Figura 2 o espectro de luminescência a 11 K é exibido de duas formas distintas. A primeira representa o espectro tal como foi medido, intensidade em função do comprimento de onda, enquanto a segunda, mostra o espectro após a transformação para energia, realizada por meio das equações 1 e 2. Esta abordagem alternativa, convertendo os dados para a escala de energia, proporciona uma análise mais aprofundada e matematicamente rigorosa dos fenômenos luminescentes sob investigação.

Figura 2 - Comparação Espectro de Luminescência em Termos de Comprimento de Onda e Energia



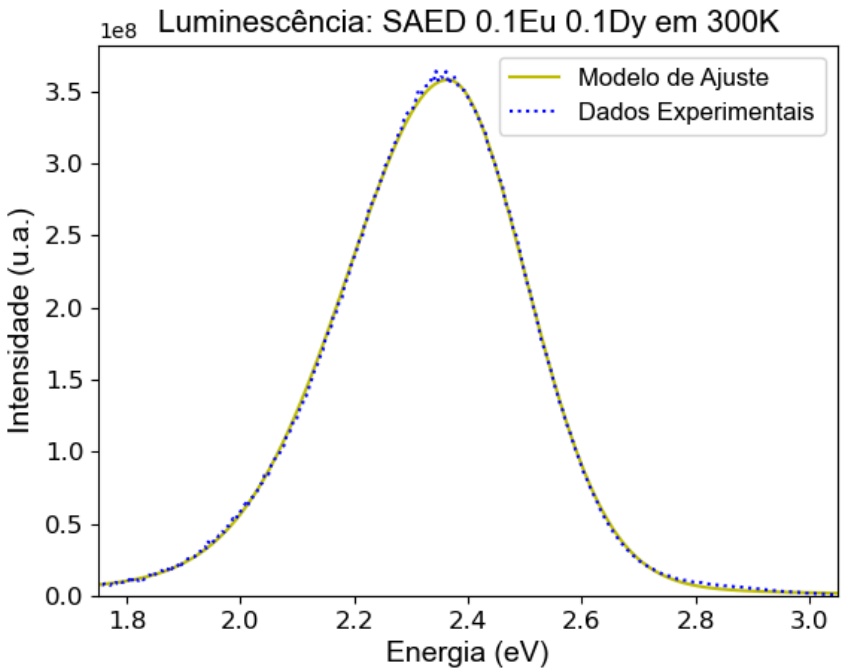
FONTE :: Autor

Ao realizar a transformação jacobiana conforme indicado, é observado que os picos no gráfico sofrem uma inversão, um fenômeno esperado devido à relação de proporcionalidade entre a energia (E) e o comprimento de onda (1/λ) evidenciados na equação 1. Além disso, ao analisar os dados visualmente em termos de energia, torna-se evidente que para comprimentos de onda menores, existe uma banda luminescente associada a uma energia mais elevada, um

fenômeno particularmente notável a 11 K. Esta observação é de suma importância, pois sugere correlações significativas entre a temperatura e a distribuição energética dos estados excitados no material estudado [10,11].

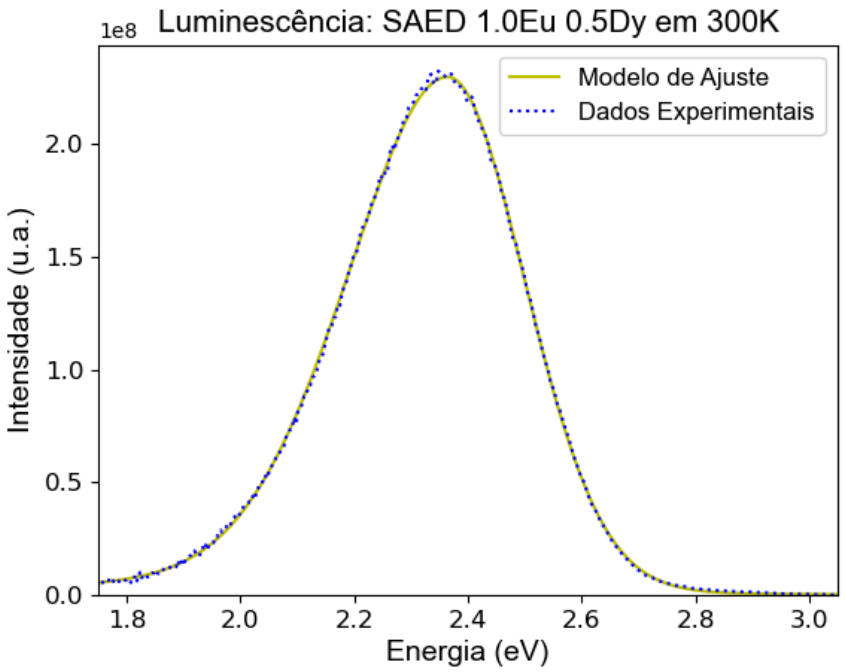
Na investigação inicial das amostras de SAED com diferentes concentrações (0.1 mol% de Eu e 0.1 mol% Dy, bem como 1.0 mol% Eu e 0.5 mol % Dy) à temperatura ambiente (300K), observou-se uma estabilidade no comportamento do material, conforme ilustrado nas Figuras 3 e 4. Ambas as amostras exibiram bandas de energia com máximos localizados em 2.365 eV (524.24 nm) e 2.364 eV (524.46 nm), respectivamente. Os procedimentos de ajuste das curvas revelaram valores de largura à meia altura de 0.219 eV (5661.37 nm) e 0.213 eV (5820.85 nm) para as amostras de baixa e alta concentração, respectivamente. Este resultado indica que as diferenças de concentração tiveram um impacto mínimo nas características espectrais à temperatura ambiente. É relevante mencionar que esses achados estão em total consonância com os estudos anteriores, conforme documentado por Wang et al. e Fu et al. [12,13], conforme referenciado na literatura. Esta consistência com resultados previamente publicados valida a estabilidade do comportamento luminescente dessas amostras sob as condições estudadas.

Figura 3 - Espectro de emissão do SAED de Baixa Concentração em Temperatura Ambiente



FONTE :: Autor

Figura 4 - Espectro de emissão do SAED de Alta Concentração em Temperatura Ambiente



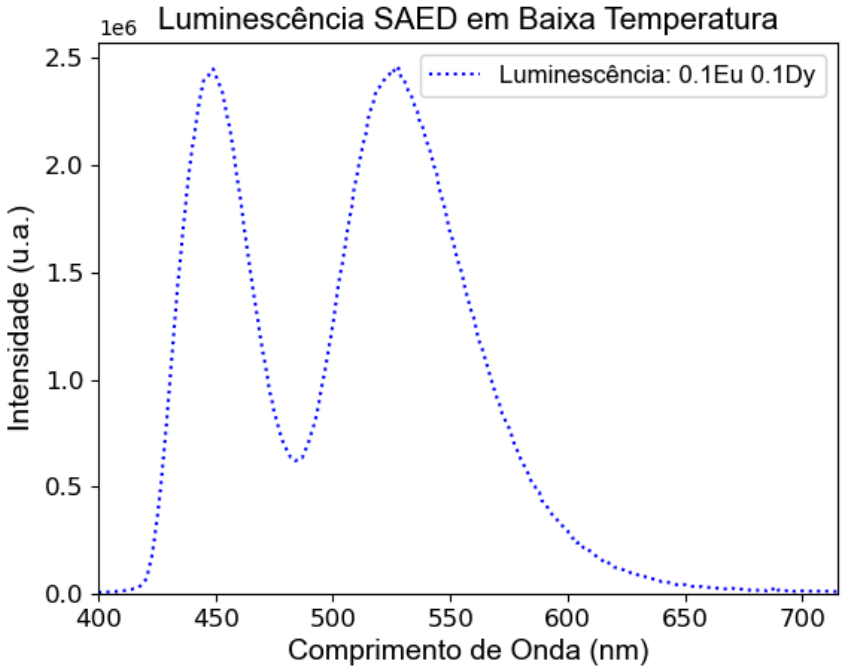
FONTE :: Autor

Conforme previamente mencionado, é notável a similaridade das bandas de energia à temperatura ambiente, independentemente da variação na concentração dos dopantes. Tal padrão pode ser justificado pela homogeneidade no comportamento das moléculas constituintes da estrutura cristalina a essas temperaturas. A contribuição térmica para o processo de agitação molecular é uniforme, o que resulta em comportamentos similares. Além disso, é importante observar que os valores de energia de emissão em temperatura ambiente permanecem praticamente inalterados, denotando uma consistência notável nesse aspecto. Essa constância nos resultados destaca a estabilidade intrínseca das propriedades luminescentes do material, independentemente das variações na concentração dos dopantes, um achado relevante e digno de destaque nesta investigação.

Posteriormente, a análise das mesmas amostras foi estendida para baixas temperaturas, especificamente a 11K. Observe na Figura 5 o surgimento de um novo fenômeno luminescente: a amostra de SAED (0.1Eu, 0.1Dy) revelou uma banda adicional centrada em torno de 450 nm, além da banda verde em 525 nm.

Intrigantemente, ambos os picos emergiram nas regiões já documentadas pela literatura científica, corroborando a presença de luminescência nas faixas de verde e azul, um fenômeno anteriormente não observado quando analisado em temperatura ambiente. Esta revelação aponta para a influência significativa da temperatura nas propriedades luminescentes do material, revelando nuances sutis e proporcionando uma compreensão mais aprofundada das características ópticas do SAED em diferentes condições térmicas [4,5,8].

Figura 5 - Espectro de Luminescência em Termos de Comprimento de Onda em Baixa Temperatura (SAED 0.1Eu_0.1Dy)

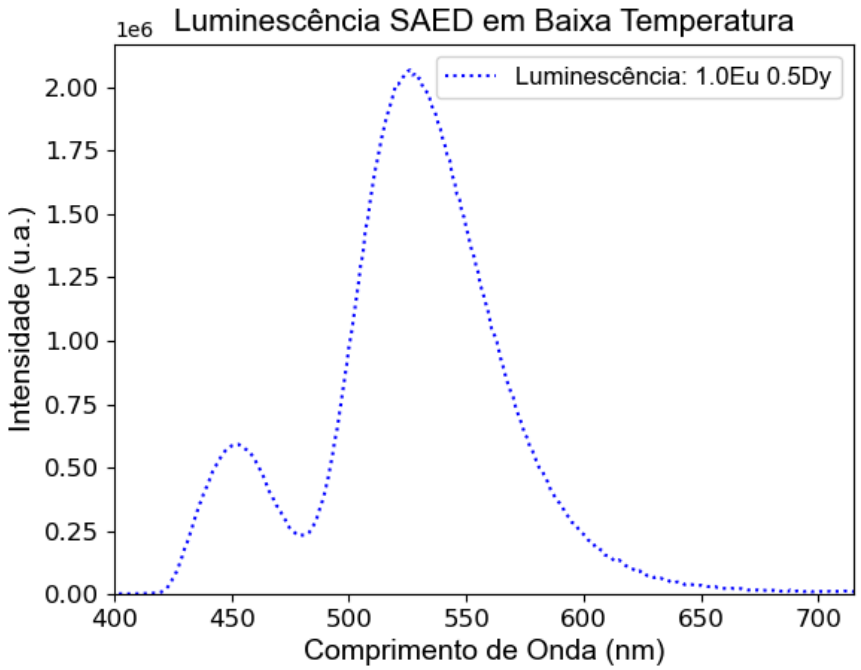


FONTE :: Autor

Ao comparar os espectros luminescentes a 11K com aqueles obtidos à temperatura ambiente, torna-se evidente que a temperatura exerce uma influência direta nas transições eletrônicas do material. A aparição de uma nova banda em 450 nm em temperaturas mais baixas sugere a presença de estados excitados adicionais ou modificações na estrutura eletrônica do material. Este achado, documentado nas Figuras 5 e 6, destaca a sensibilidade do SAED às flutuações de temperatura e, por conseguinte, a necessidade de uma análise minuciosa em

diferentes condições térmicas para uma compreensão completa de suas propriedades luminescentes.

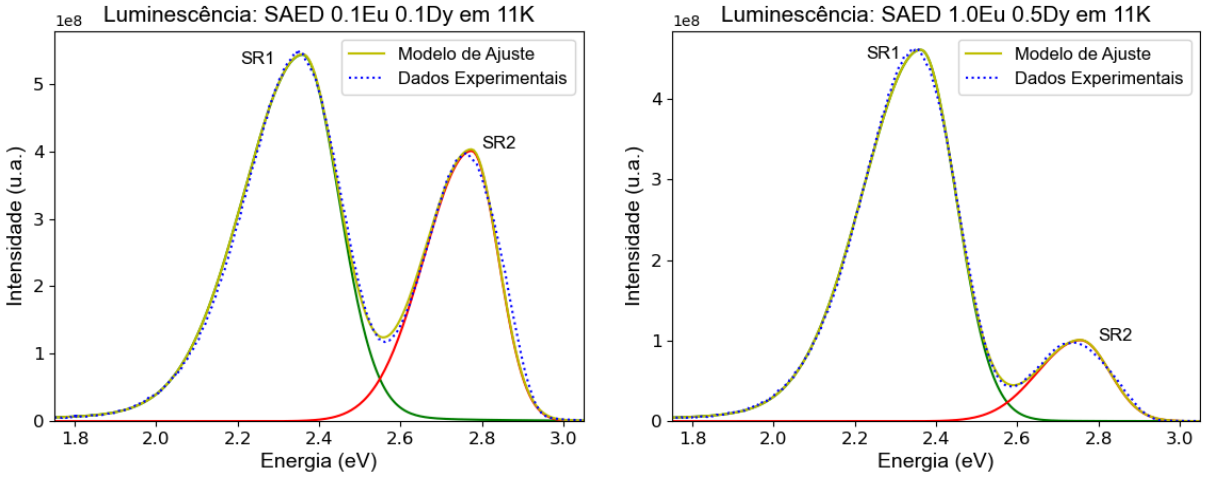
Figura 6 - Espectro de Luminescência em Termos de Comprimento de Onda em Baixa Temperatura (SAED 1.0Eu_0.5Dy)



FONTE :: Autor

Durante a análise em baixa temperatura, observou-se que a nova banda de emissão apresenta valores de energia mais elevados do que aqueles observados à temperatura ambiente. Esta descoberta, embora já discutida em diversos estudos na literatura, recentemente alcançou um consenso. A emissão na faixa azul é atribuída ao Eu^{2+} em um ambiente químico distinto, como indicado por Nazarov et al. Especificamente, a emissão verde é atribuída ao Eu^{2+} no sítio Sr_1, enquanto a emissão azul é resultado da presença de Eu^{2+} no sítio Sr_2. A diferença no ambiente cristalino desses dois sítios é a responsável pela mudança espectral observada na emissão do Eu^{2+}. Esta interpretação, respaldada por estudos recentes, oferece uma compreensão mais clara e definida da origem das bandas luminescentes observadas.

Figura 7 - Espectro de Luminescência em Termos de Energia em Baixa Temperatura para Amostras de Baixa Concentração e Alta Concentração



FONTE :: Autor

A diferenciação entre os sítios de estrôncio não equivalentes surge como um fator essencial para elucidar as distinções nas emissões luminescentes. Contudo, para compreender o intrigante fenômeno do desaparecimento da luminescência azul em temperatura ambiente, é imprescindível considerar não apenas a influência térmica na luminescência, mas também as intrincadas interações entre os íons de Európio nos diferentes sítios.

Ao reduzir a temperatura, há uma redução na energia térmica fornecida ao material. Essa diminuição na energia térmica resulta na minimização da vibração molecular, uma faceta fundamental para o processo luminescente. Sob temperaturas mais baixas, a contribuição dos fônons no processo de emissão luminescente também é reduzida. Esse efeito é um reflexo direto dos princípios da física estatística, evidenciando a sensibilidade da luminescência à temperatura e revelando a interdependência entre temperatura, energia térmica e a dinâmica vibracional das moléculas no sólido. Em outras palavras, a variação térmica desempenha um papel crucial na eficácia da luminescência, oferecendo um entendimento aprofundado das complexas relações subjacentes aos fenômenos observados. Este conhecimento aprimorado sobre as interações entre temperatura, vibração molecular e emissão luminescente constitui uma contribuição fundamental para o campo da física de materiais, sinalizando oportunidades promissoras para

investigações futuras em fenômenos luminescentes em contextos variáveis de temperatura e possíveis aplicações.

Observa-se que a amostra com maior concentração de dopante exibiu uma redução notável na contribuição da nova banda de alta energia. Essa diferença é claramente ilustrada na Tabela 1, que apresenta os dados das áreas das duas bandas obtidas por meio do procedimento de ajuste utilizando funções do tipo Pseudo-Voigt. Esse fenômeno sugere uma relação entre a concentração dos dopantes e a intensidade relativa das bandas luminescentes. A análise desses dados destaca a complexidade das interações entre os íons de Európio e os sítios de estrôncio no material.

Tabela 1 - Relação entre os picos de energia nas amostras SAED em baixa temperatura

Amostra em Baixa Temperatura	Área Banda Baixa Energia Sr1	Área Banda Alta Energia Sr2	Coeficiente Alta/Baixa Energia
0.1Eu 0.1Dy	1.71253×10^{08}	9.17914×10^{07}	0.535998785
1.0Eu 0.5Dy	1.40642×10^{08}	2.2417×10^{07}	0.159390509

FONTE :: Autor

Aumentando a concentração do dopante, observou-se uma redução significativa de 70.26% no coeficiente de relação entre os picos de alta e baixa energia. Este resultado sugere uma influência inversamente proporcional da concentração do dopante na matriz sobre a quantidade de energia emitida numa faixa de alta energia quando a amostra é exposta a baixas temperaturas. Esse achado ressalta a sensibilidade do material às variações na concentração de dopantes, delineando uma relação crucial entre a composição química e as propriedades luminescentes do sistema. Essa descoberta não apenas contribui para o entendimento fundamental das interações dopante-matriz, mas também possui implicações práticas relevantes para a otimização de materiais luminescentes em aplicações tecnológicas.

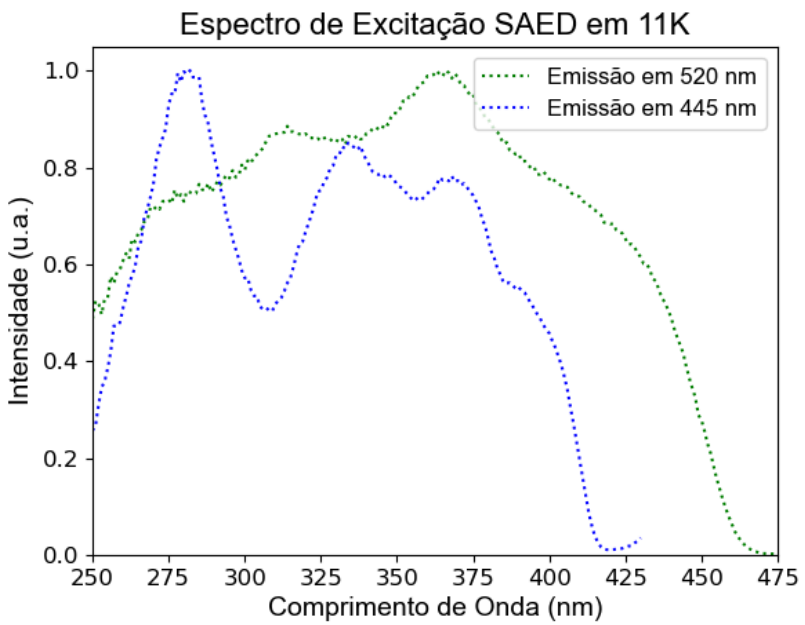
Este resultado contradiz diretamente a afirmação de [8], que argumenta que a concentração das amostras não impacta de forma relevante a quantidade de energia emitida por uma amostra de SAED em baixas temperaturas. Contudo, Bierwagen et al. realizou um estudo no mesmo ano, corroborando os achados do

presente estudo. Ao analisar a intensidade relativa com base na área das curvas, foi possível identificar uma correlação significativa entre a concentração da amostra e a quantidade de energia emitida [14].

A análise detalhada dos espectros de excitação em materiais luminescentes a baixas temperaturas é fundamental para a elucidação das propriedades eletrônicas e para a compreensão das interações moleculares em estados excitados. Neste estudo, o foco é na investigação dos espectros de excitação com emissão fixa em - 445 nm e 520 nm - correspondentes às bandas luminescentes azul e verde, respectivamente, à temperatura de 11K.

Na Figura 8, são exibidos os resultados deste monitoramento, destacando os comprimentos de onda mais eficazes para a emissão verde e azul da amostra em estudo. Essa representação gráfica oferece uma visão clara e concisa dos dados obtidos, identificando de forma precisa as regiões espectrais ótimas para a emissão de luz verde e azul neste contexto específico.

Figura 8 - Espectro de Monitoramento de Excitação em torno de 445 nm e 520 nm numa Temperatura de 11K



FONTE :: Autor

No exame minucioso do gráfico apresentado na Figura 8, emergem com clareza os comprimentos de onda que se destacam como os mais eficazes no processo de excitação para emissão nas regiões verde e azul. Para facilitar a

visualização e a comparação, os dados de excitação passaram por um processo de normalização, cujo objetivo é aproximar os valores associados a 1, o que indica uma maior eficácia luminescente.

No tocante à emissão na faixa verde, salientam-se duas faixas espectrais. Mais especificamente, os comprimentos de onda situados entre 275 nm e 285 nm e entre 325 nm e 375 nm figuram como as regiões de maior relevância para essa contribuição luminescente. No que tange à emissão azul, a contribuição mais significativa é identificada na região entre 360 nm e 380 nm.

É digno de nota que, ao ultrapassar a região de 400 nm, a contribuição para a emissão azul sofre uma diminuição considerável, tornando-se praticamente inexistente além do limite de 425 nm. No entanto, merece destaque o fato de que, mesmo nessa faixa espectral, a excitação para a emissão na cor verde continua a ocorrer. Esse cenário, quando avaliado em condições de baixas temperaturas, abre uma perspectiva interessante: a possibilidade de restringir a matriz à emissão exclusivamente na cor verde, o que requereria uma excitação superior a 425 nm. Esse aspecto representa uma oportunidade promissora com aplicações tecnológicas específicas, onde o controle preciso das cores de emissão desempenha um papel fundamental.

5. CONCLUSÃO

Nos estudos de luminescência, a análise convencional dos espectros de emissão em termos de comprimento de onda é amplamente praticada. No entanto, este estudo demonstrou a riqueza de informações que podem ser obtidas ao expressar esses dados em termos de energia, medida em elétron-volts, por meio da aplicação da equação de Planck e da transformação Jacobiana para intensidades. A transformação dos dados para a escala de energia, ilustrada na Figura 1, não apenas representa uma abordagem matematicamente rigorosa, mas também proporciona uma análise mais aprofundada dos fenômenos luminescentes investigados. A precisão do método de transformação foi evidenciada pela inversão dos picos no gráfico, conforme esperado devido à relação de proporcionalidade entre energia (E) e comprimento de onda ($1/\lambda$) descrita na equação 1.

A observação de uma nova banda luminescente centrada em torno de 450 nm em temperaturas extremamente baixas (11K) foi um indicativo da sensibilidade do material às flutuações de temperatura. Esse fenômeno, apresentado nas Figuras 4 e 5, revelou nuances sutis nas propriedades luminescentes do material e sublinhou a influência direta da temperatura nas transições eletrônicas do material. Além disso, a diferenciação entre os sítios de estrôncio não equivalentes foi essencial para elucidar as diferenças nas emissões luminescentes, especialmente na emissão na faixa azul, não observada em temperaturas ambiente.

A análise aprofundada em diferentes concentrações revelou descobertas cruciais. A variação na concentração dos dopantes demonstrou ter um impacto significativo nas propriedades luminescentes do material. A redução notável na contribuição da nova banda de alta energia à medida que a concentração do dopante aumenta indica uma relação inversamente proporcional. Este fenômeno intrigante ressalta a sensibilidade do material às variações na concentração dos dopantes, delineando uma relação fundamental entre a composição química e as características luminescentes do sistema. A discrepância entre os resultados obtidos neste estudo e algumas afirmações anteriores na literatura destaca a complexidade das interações dopante-matriz no SAED.

A análise detalhada dos espectros de excitação em torno das energias específicas de 445 nm e 520 nm em uma temperatura de 11K proporcionou considerações valiosas sobre as transições eletrônicas e os estados excitados no

material luminescente. A normalização dos dados de excitação permitiu a identificação precisa das regiões espectrais ótimas para a emissão de luz verde e azul na matriz $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$. Destaca-se a possibilidade de controlar seletivamente a emissão da matriz na cor verde ao fornecer uma excitação superior a 425 nm, o que possui implicações tecnológicas significativas em dispositivos de iluminação e exibição.

Em suma, este estudo não apenas expandiu nosso entendimento sobre as propriedades luminescentes do Aluminato de Estrôncio dopado com Európio (SAED), mas também forneceu uma base sólida para futuras investigações nesse campo. As descobertas apresentadas nesse trabalho não apenas aprofundaram o conhecimento sobre as complexas interações entre energia, comprimento de onda, temperatura e composição química, mas também abriram novas perspectivas para aplicações tecnológicas inovadoras em materiais luminescentes. O estudo contribuiu significativamente para o campo da física de materiais, proporcionando uma compreensão mais profunda das propriedades ópticas e eletrônicas do SAED, além de sinalizar caminhos promissores para pesquisas futuras nessa área de estudo.

6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

[1] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1994).

[2] R. E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, M. Á. Rodriguez, and J. F. Fernandez, *Long Lasting Phosphors: $SrAl_2O_4$:Eu, Dy as the Most Studied Material*, Renew. Sustain. Energy Rev. **81**, 2759 (2018).

[3] C. R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications* (John Wiley & Sons, 2007).

[4] D. Van der Heggen et al., *Persistent Luminescence in Strontium Aluminate: A Roadmap to a Brighter Future*, Adv. Funct. Mater. **32**, (2022).

[5] M. Nazarov, M. Brik, B. Tsukerblat, S. Calyn, N. N. Awang, and M. Ahmad-Fauzi, *Low-Temperature Luminescence of Nanosized $SrAl_2O_4$:Eu^{2+}*, Mold. J. Phys. Sci. **11**, N1 (2012).

[6] T. Aitasalo, P. Dereń, J. Hölsä, H. Jungner, J.-C. Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski, and W. Stręk, *Persistent Luminescence Phenomena in Materials Doped with Rare Earth Ions*, J. Solid State Chem. Fr. **171**, 114 (2003).

[7] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage Learning, 1976).

[8] M. Nazarov, M. Brik, D. Spassky, and B. Tsukerblat, *Crystal Field Splitting of 5d States and Luminescence Mechanism in $SrAl_2O_4$:Eu^{2+} Phosphor*, J. Lumin. **182**, (2016).

[9] D. V. Sampaio, *Estudo do sistema $Sr_{1-a-b}\,Al_2O_4 : Eu_a\,Dy_b$ sinterizado a laser e a vácuo*, (2016).

[10] Y. Wang and P. D. Townsend, *Common Mistakes in Luminescence Analysis*, J. Phys. Conf. Ser. **398**, 012003 (2012).

[11] J. Mooney and P. Kambhampati, *Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra*, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 3316 (2013).

[12] D. Wang, Q. Yin, Y. Li, and M. Wang, *Concentration Quenching of Eu^{2+} in $SrO{\cdot}Al_2O_3$:Eu^{2+} Phosphor*, J. Lumin. **97**, 1 (2002).

[13] Z. Fu, L. Ma, S. Sahi, R. Hall, and W. Chen, *Influence of Doping Concentration on Valence States of Europium in $SrAl_2O_4$:Eu Phosphors*, J. Lumin. **143**, 657

(2013).

[14] J. Bierwagen, S. Yoon, N. Gartmann, B. Walfort, and H. Hagemann, *Thermal and Concentration Dependent Energy Transfer of Eu^{2+} in $SrAl_2O_4$*, Opt. Mater. Express **6**, 793 (2016).