

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Curso de Licenciatura em Física



**UNIVERSIDADE FEDERAL
DE ALAGOAS**

Fotoluminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Nd}^{3+}$ em baixa temperatura e
aplicação em termometria óptica

Dalmo Santos de Alencar Junior

Maceió

2024

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Curso de Licenciatura em Física

Dalmo Santos de Alencar Junior

Fotoluminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Nd}^{3+}$ em baixa temperatura e aplicação em
termometria óptica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
curso de licenciatura em física da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito parcial para a
obtenção do título de licenciado em física.

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

Maceió
2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário: Valter dos Santos Andrade – CRB-1251

A368f Alencar Junior, Dalmo Santos de.

Fotoluminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Nd}^{3+}$ em baixa temperatura e aplicação em termometria óptica / Dalmo Santos de Alencar Junior, Maceió – 2024.

25 f. : il.

Orientador: David Vieira Sampaio.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 25.

1. Fotoluminescência. 2. Aluminato de cálcio. 3. Baixa temperatura. 4. Termometria óptica. I. Título.

CDU: 535.37

Sumário

1. Introdução	6
2. Objetivos.....	7
3. Fundamentação teórica	7
3.1. Material Luminescente, Espectros de Excitação e Emissão.	7
3.2. Termometria óptica	10
3.3. Elementos terras raras	11
3.4. CaAl₂O₄ dopado com Eu²⁺ +	12
4. Procedimentos experimentais.....	14
4.1 Síntese das amostras.....	14
4.2 Caracterização fotoluminescente	14
5. Resultados e discussões	16
6. Conclusão.....	24
7. Referências bibliográficas	25

Aos meus pais, ao meu orientador pelo seu esforço dedicado e a Deus. Todos estes me ajudaram a realizar este sonho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus primeiramente pelo seu apoio espiritual em momentos difíceis. Em certas circunstâncias da vida, no passado, aparentaram que tudo estava dando errado para mim, que nada surtia o efeito esperado e que mesmo se eu me esforçasse não conseguiria, haja vista que na minha mente não teria capacidade pra fazê-lo. Mas dentro do meu ser estava a ideia de nunca desistir e de perseverar sempre. Levantei a cabeça e carreguei a humildade ao meu lado e o orgulho e arrogância tiveram que ser dispensados. Ainda na vida, Deus coloca ensinamentos e cabe à pessoa entendê-los para evoluir e foi por meio disso que me inspirei. Também Deus coloca pessoas incríveis para te ajudar nas realizações de seus sonhos, e comigo aconteceu isso, entre estas posso citar o professor Davi e o professor Sergio e a minha mãe, como também o restante da minha família e certos colegas de curso. Mas Deus também coloca adversidades, entre as quais possam ter sido pessoas ruins e situações desestimulantes, porém tudo isso serve de instrumento temporário para nós evoluirmos como seres humanos, visto que viver com o diferente também é importante.

Dessa trajetória, enfim muito foi aprendido e hoje escrevo essas singelas palavras como forma de agradecimento. E agradeço mais uma vez a Deus por ter conhecido a Física e a beleza matemática envolvida. Juro a ele que nunca abandonarei esta ciência, embora outros sonhos estejam comigo inerentes. Podem passar mil anos, eu estarei em um laboratório e segurarei livros de física, e dentro de mim nunca esquecerei quem me ajudou, como ainda quem não me ajudou. A ciência e o ensino devem encarados não como instrumentos de quaisquer tipo de superioridade, mas sim como armas da caridade e como maneira de alcançar o propósito de ajudar o próximo. Disto, termino a dizer que depois de 5 anos de graduação, eu me tornei um ser humano melhor.

1. Introdução

A fotoluminescência é um processo físico pelo qual um material absorve luz em uma determinada faixa de comprimentos de onda e, em seguida, reemite parte dessa energia na forma de luz visível com energia menor. É um processo amplamente estudado e utilizado em diversas áreas da ciência e tecnologia, como em dispositivos optoeletrônicos, iluminação, imagiologia médica e termometria óptica. Uma estratégia comum para gerar luminescência em materiais inorgânicos é a dopagem com íons terras raras. Por exemplo, a fim de gerar materiais que emitam no vermelho pode-se escolher o Eu^{3+} . O európio é uma das exceções de terras raras que admite, além da valência usual 3+, a valência 2+ se preparado sob condições experimentais apropriadas. A diferente configuração eletrônica entre esses dois íons influencia drasticamente na luminescência. Enquanto o Eu^{3+} apresenta transições estreitas que pouco variam com a matriz cristalina, o Eu^{2+} apresenta uma banda larga extremamente sensível ao ambiente químico ao qual faz parte. Por exemplo, o $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ emite uma banda no verde, o $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ emite uma banda no azul e os $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ e $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$ emitem no vermelho.

O $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} \text{Nd}^{3+}$ é um material luminescente baseado na emissão do Eu^{2+} que ganhou destaque após a descoberta da sua propriedade de luminescência persistente. Apesar da sua popularidade, são poucos os estudos que investigam as propriedades luminescentes desse material em uma ampla faixa de temperaturas. Em particular, o estudo em temperaturas abaixo da temperatura ambiente possibilita reduzir a influência de processos não radiativos, como o acoplamento entre fônons e os estados eletrônicos dos íons ativadores. Dessa forma é possível uma análise mais clara e detalhada das transições radiativas, ou seja, aquelas que resultam diretamente em emissão de luz. Essa abordagem oferece uma visão mais precisa da dinâmica da luminescência do material e da interação entre o íon ativador e a matriz hospedeira.

Portanto, este trabalho busca investigar as propriedades luminescentes do $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+} \text{Nd}^{3+}$ em um amplo intervalo de temperatura, desde 20 K a 320 K. Esta abordagem permitirá um entendimento mais aprofundado da dinâmica luminescente do material e avaliar a sua aplicação como termômetro óptico.

2. Objetivos

Estudar a luminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:EuNd}$ em temperatura ambiente e, principalmente, em baixa temperatura a fim de avaliar a dinâmica luminescente e a possibilidade de utilização do material para termometria óptica.

3. Fundamentação teórica

3.1. Material Luminescente, Espectros de Excitação e Emissão.

Um material luminescente é um material que converte parte da energia absorvida em radiação eletromagnética, geralmente visível. Quando se trata de um material luminescente inorgânico, muitas vezes chama-se de fósforo. A luminescência pode ser excitada por vários tipos de energia, por exemplo, quando fótons de luz são usados como excitação chamamos de fotoluminescência.

Em fósforos que não possuem luminescência intrínseca, o processo de fotoluminescência envolve a absorção e emissão de luz pelo íon sensibilizador ativador. Esse processo é influenciado também pela estrutura inorgânica hospedeira, chamada de matriz. A fim de entender o processo de excitação e emissão é necessário descrevermos acerca das transições radiativas e não radiativas. Transições radiativas são aquelas em que ocorrem a absorção e emissão de fótons para permitir a mudança de estado energia do elétron em um íon ativador. Transições não radiativas se referem a processos em que o elétron sofre uma alteração de seu estado de energia da emissão ou absorção através da interação com a rede por meio de fônons. Portanto, para desenvolver materiais luminescentes eficientes, temos que suprimir estas transições não radiativas e maximizar as radiativas.

No estudo de materiais fotoluminescentes existem duas características primordiais que são os espectros de emissão e excitação. O espectro de emissão fornece os comprimentos de onda da radiação emitida pelo material após a excitação, mostrando como a intensidade da luz emitida varia em função do comprimento de onda ou energia. O espectro de excitação indica a eficiência de excitação em diferentes comprimentos de onda, revelando quais comprimentos de onda de luz incidente são mais eficazes para promover a luminescência do material.

Para compreender aspectos dos espectros de excitação e emissão de um material luminescente podemos utilizar a representação de um diagrama de

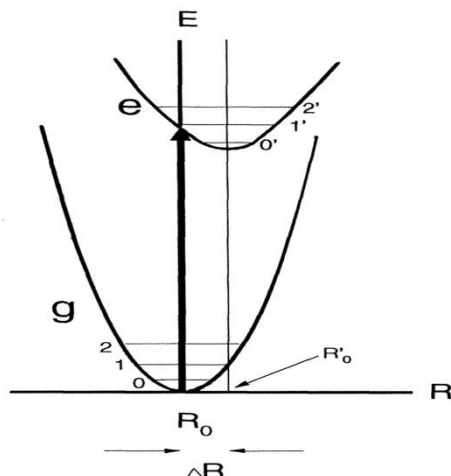
coordenadas configuracionais (Figura 3.1). Este diagrama aproxima os estados eletrônicos por curvas de energia potencial parabólicas e os estados vibracionais como linhas horizontais em função da coordenada configuracional, que é uma coordenada generalizada representando o deslocamento coletivo dos núcleos dos átomos envolvidos no processo de luminescência. As curvas de energia potencial correspondentes aos estados eletrônicos fundamental e excitado tem um formato parabólico, visto que o movimento vibracional é, em primeira aproximação, harmônico e assim a força restauradora é proporcional ao deslocamento:

$$F = -K \times (R - R_0) \quad (1)$$

F é a força restauradora, K é a constante de força, R é a coordenada configuracional, R_0 é a posição de equilíbrio no estado fundamental. Os níveis vibracionais referentes a cada estado eletrônico são representados por linhas horizontais discretas. Portanto, a parábola g representa a curva de energia potencial do estado fundamental e os seus respectivos níveis vibracionais. O estado excitado e tem uma representação semelhante, porém com diferentes valores de constante de força K e posição de equilíbrio R devido às mudanças na ligação química quando o sistema é excitado eletronicamente. Portanto, este diagrama é capaz de representar qualitativamente a relação entre a energia do centro luminescente, no nosso caso o íon ativador Eu^{2+} , e seu entorno ligante.

As transições entre estados eletrônicos são representadas no diagrama de coordenadas configuracionais por meio de transições verticais. Pois, de acordo com a aproximação adiabática durante uma transição eletrônica, as posições nucleares não mudam instantaneamente. Durante o processo de excitação, as transições do estado fundamental para o estado excitado partem majoritariamente da posição de equilíbrio R_0 do estado fundamental e terminam em diferentes níveis vibracionais do estado excitado, obedecendo ao princípio de Frank-Condon para a sobreposição das funções de onda. Porém, pode haver situações em a transição pode envolver diferentes níveis vibracionais iniciais ou finais, de tal forma que diferença de energia entre estados envolvidos na transição varie resultando em uma mudança na largura da banda de excitação. [2]

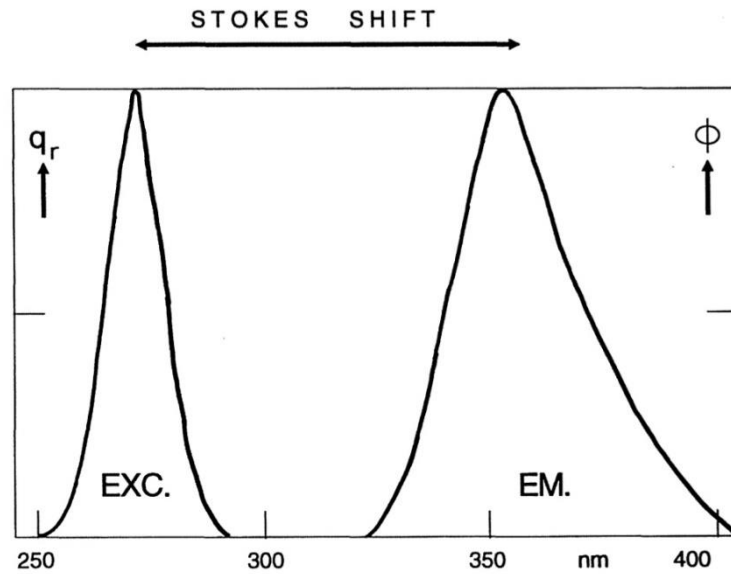
Figura 3.1: Mostra o diagrama de coordenadas configuracionais, onde (g) é o estado fundamental e (e) é o estado excitado. [2]



O processo de emissão consiste no retorno do íon ativador ao estado fundamental mediante transição radiativa. Inicialmente, após a absorção de energia que promove o elétron ao estado eletrônico excitado, o íon relaxa rapidamente para o nível vibracional mais baixo desse estado eletrônico por meio de processos não radiativos, atingindo a distância de equilíbrio R'_0 no diagrama de coordenadas configuracional. Em seguida, o íon relaxa radiativamente para um nível vibracional do estado eletrônico fundamental mediante. Este processo segue os mesmos princípios anteriores, transição vertical e sobreposição das funções de onda. É nesta última etapa que ocorre a emissão de energia em forma de radiação eletromagnética espontaneamente. [2] Da mesma forma que no processo de excitação, pode haver situações em que a transição pode envolver diferentes níveis vibracionais iniciais ou finais, resultando em uma mudança na largura da banda de emissão. Caso o estado vibracional final durante a transição não seja o fundamental, o íon ainda pode relaxar não radiativamente até atingir a posição de equilíbrio R_0 novamente.

Finalmente, do diagrama de coordenadas configuracionais, a diferença entre as posições de equilíbrio no estado fundamental e excitado, ΔR , influencia no aumento do valor do deslocamento Stokes. Esse deslocamento pode ser obtido através dos espectros de excitação e emissão como mostra a Figura 3.2. De maneira geral, quanto maior o deslocamento Stokes, mais amplas serão as bandas dos espectros. [2]

Figura 3.2: Demonstra o deslocamento de Stokes de um íon luminescente. [2]



A força do acoplamento entre os estados eletrônicos (elétrons) e os modos vibracionais (fônons) da rede cristalina pode ser quantificada através do fator de Huang-Rhys S . Uma vez que a energia associada com o rearranjo nuclear é dado pela energia potencial harmônica:

$$E_r = \frac{1}{2}k(\Delta R)^2 \quad (2)$$

E a energia vibracional quântica é $\hbar\omega$, o fator de Huang-Rhys S é definido como a razão entre a energia de reorganização nuclear e a energia vibracional quântica:

$$S = \frac{E_r}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} \frac{k(\Delta R)^2}{\hbar\omega} \quad (3)$$

Portanto, S é uma medida adimensional que representa o número médio de fônons envolvidos em uma transição eletrônica e é proporcional ao quadrado do deslocamento Stokes. [2]

3.2. Termometria óptica

A medição de temperatura normalmente é feita por meio do contato físico do material com o corpo a ser medida a temperatura, porém em situações abaixo de 10

μm, os termistores e termopares são inúteis devido à conexão térmica com a amostra perturbar as medições. E também os termômetros de contato dependem de uma ligação elétrica que dificulta as suas aplicações em contextos onde o ruído eletromagnético é significativo. Dessa forma há uma busca de desenvolvimento de termômetros que não exigem o contato físico em sistemas de dimensões pequenas.

O desempenho de um termômetro pode ser avaliado pela sensibilidade relativa. A sensibilidade térmica é a taxa de variação do parâmetro termométrico (geralmente, designado por Δ), em resposta à variação da temperatura. A sensibilidade térmica absoluta (S_a) é expressa como:

$$S_a = \frac{\partial \Delta}{\partial T} \quad (4)$$

Dependendo apenas do grau das variações induzidas termicamente em Δ . No entanto, não faz sentido comparar quantitativamente a sensibilidade térmica entre termômetros de natureza diferente operando por diferentes princípios físicos (por exemplo, termômetros ópticos, elétricos ou mecânicos) ou, usando o mesmo princípio físico, operando usando materiais diferentes. Para comparar o desempenho de termômetros distintos, independentemente de sua natureza ou do material empregado, a sensibilidade térmica relativa (S_r) deve ser adotada:

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right| \quad (5)$$

Quanto à termometria óptica, é uma técnica de medição de temperatura que utiliza propriedades ópticas de materiais. Em vez de usar sensores de contato tradicionais, a termometria óptica mede a temperatura através da análise de variações de propriedades ópticas, como a fluorescência, de certos materiais quando expostos a diferentes temperaturas.


3.3. Elementos terras raras

De acordo com a união internacional de Química pura e aplicada (IUPAC), os elementos terras raras são constituídos de 17 elementos químicos: destes sendo escândio (Sc), ítrio (Y) e por também 15 elementos da série de lantanídeos cujos números atômicos são 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb

e Lu) [4]. Os íons terras raras são caracterizados por um orbital 4f incompletamente preenchido, o orbital é protegido pelos orbitais 5s² e 5p⁶ mais externos. Alguns dos terras raras podem ter diferentes estados de oxidação, sendo o mais comum o trivalente por ser mais estável termodinamicamente. Possui inúmeras aplicações como em cerâmicas, vidros e baterias de carros híbridos. Desde a década de 1950, as aplicações de terras raras foram possibilitadas em função do avanço de técnicas de separação, segundo Filho et al. (2019) [3]. O presente trabalho tem como foco de estudo o elemento terra rara európio, sendo o íon Eu²⁺ (4f⁷) utilizado na pesquisa.

Figura 3.3: Representação na tabela periódica dos elementos terras raras [4]

O QUE SÃO?
São 17 elementos químicos da tabela periódica, 15 dos quais pertencem aos lantanídeos. Os dois restantes, escândio e ítrio, incluem-se nas terras raras porque surgem frequentemente misturados com lantanídeos nos mesmos depósitos. As suas propriedades mais notáveis são de índole química, óptica e magnética.



Família dos lantanídeos

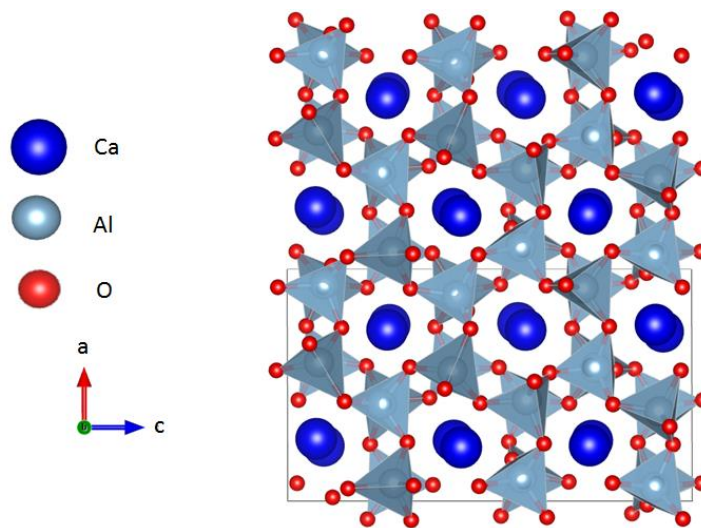
Sc Escândio	Y Ítrio	La Lantânio	Ce Cério	Pr Praseodímio	Nd Neodímio	Pm Promécio	Sm Samário	Eu Európio	Gd Gadolínio	Tb Térbio	Dy Disprósio	Ho Hólmio	Er Érbio	Tm Túlio	Yb Íterbio	Lu Lutécio
----------------	------------	----------------	-------------	-------------------	----------------	----------------	---------------	---------------	-----------------	--------------	-----------------	--------------	-------------	-------------	---------------	---------------

3.4. CaAl_2O_4 dopado com Eu^{2+}

Um material luminescente consiste em uma rede hospedeira e um centro luminescente, chamado de íon ativador. Nesta pesquisa, a rede hospedeira, inorgânica, é o CaAl_2O_4 e que pode ser dopado com íons ativadores de Európio (Eu). Os elementos Európio (Eu) são classificados como metais terras raras. O CaAl_2O_4 pode apresentar três possíveis polimorfos: monoclinica, hexagonal e ortorrômbica. A fase monoclinica é a fase estável em temperatura ambiente, Figura 3.4, e apresenta três sítios de Ca^{2+} diferentes: Ca_I e Ca_{II} em um sítio octaédrico desordenado (CN=6) e Ca_{III} em um sítio poliedro antiprisma trigonal triencapuzado (CN=9). O íon Eu^{2+} e Nd^{3+} o CaAl_2O_4 apresenta a característica de emissão persistente, que é quando o material continua emitindo luz mesmo após cessada a excitação. Apesar de não ser o foco do presente trabalho, esta é uma das características que mais tem atraído a atenção para o estudo do Eu^{2+} no CaAl_2O_4 . No Eu^{2+} a emissão e excitação ocorrem através da transição entre os orbitais 4f e 5d e, a depender da matriz cristalina, pode emitir desde luz ultravioleta até o amarelo. Nesse caso, o efeito de fotoluminescência depende da estabilização dos íons európio (Eu) na valência 2+. Entretanto o estado de oxidação natural do Eu é 3+, por ser mais estável

termodinamicamente. Para que haja esta estabilização da valência 2+ é preciso que haja o controle da atmosfera durante o processamento do material. Mas em trabalhos recentes foi possível estabilizar sem o controle da atmosfera por meio da sinterização a laser. Entretanto isso resulta em uma redução menos eficiente e consequentemente uma presença simultânea dos dois estados de oxidação. Para melhor estudar este fenômeno de luminescência é preciso que haja o uso de baixas temperaturas. Isso é decorrente da necessidade de diminuir os processos não radiativos.

Figura 3.4: Imagem da estrutura cristalina do CaAl_2O_4



4. Procedimentos experimentais

4.1 Síntese das amostras

As amostras utilizadas no presente projeto foram fornecidas e sintetizadas pelo professor David durante os seu doutorado. A síntese empregada foi utilizando o método químico dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Este método tem como base a formação de um quelato entre um ácido hidroxicarboxílico e o íon metálico (M), em seguida um poliálcool é adicionado, dando início a reação de poliesterificação com o ácido hidroxicarboxílico. Dessa maneira são formadas cadeias orgânicas com íons metálicos dispersos homogeneamente (Tai e Lessing, 1992; Hernández eGonzález, 2002).

No presente trabalho o ácido hidroxicarboxílico utilizado foi o ácido cítrico (AC), em uma proporção molar de AC: M de 3:1, e o poliálcool utilizado foi o etileno glicol (EG) a uma proporção em massa de AC: EG de 3:2. Os precursores utilizados para a síntese dos pós foram: cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), todos da Sigma-Aldrich com um grau de pureza igual ou superior a 99%.

O processo de produção consistiu na preparação do poliéster do metal alcalino desejado e do alumínio separadamente que, após a homogeneização, foram misturados em um único béquer e mantidos sob agitação à temperatura de 200 °C para a evaporação da água excedente. Um gel transparente e estável foi obtido e em seguida espalhado em uma travessa de vidro e colocado para calcinar a uma temperatura de 600 °C por 5 horas. O pó resultante apresentou-se bastante fino e com coloração acinzentada. 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 tratadas termicamente em um forno resistivo convencional a 600 °C por duas horas e seguiram para sinterização em um forno à vácuo a 1550 °C por 12 horas.

4.2 Caracterização fotoluminescente

As medidas de espectro de excitação foram realizadas utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog 3 da Horiba. Para as demais medidas em baixa temperatura foi utilizado um criostato acoplado ao espectrômetro portátil CCS200 da Thorlabs. A luz emitida pela amostra foi coletada usando um conjunto de lentes e

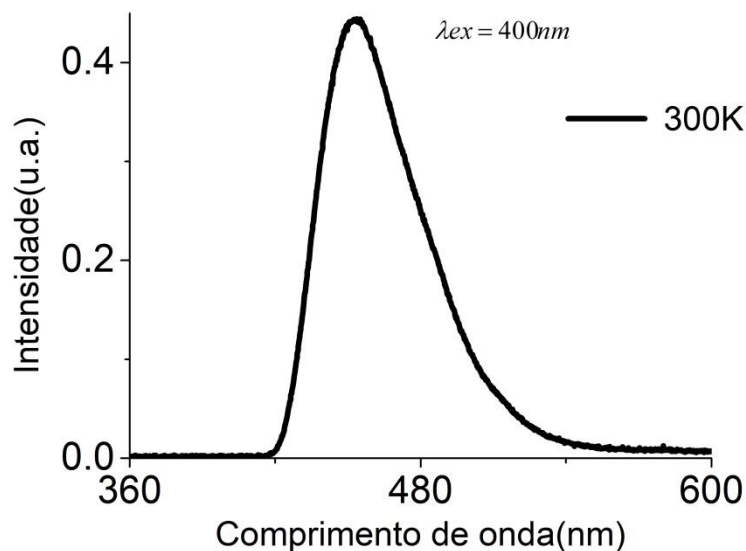
uma fibra óptica acoplada ao espectrômetro. Em cada uma das temperaturas medidas foi aguardado um tempo de 5 minutos para a termalização e somente após esse tempo a medida espectral foi realizada.

Como fonte de excitação foi utilizada uma fonte de luz TLS-300XU da fabricante Oriel instruments. As medidas foram realizadas a cada 20 K, partindo de 20 K até 320 K. Todo o experimento foi realizado em uma sala escura pra não interferir na qualidade dos espectros e a mudança de temperatura era controlada por um programa de Python.

5. Resultados e discussões

A Figura 5.1 apresenta o espectro de fotoluminescência do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{EuNd}$ em temperatura ambiente. O espectro é composto por uma única banda centrada em 440 nm e que se estende até 550 nm. Esta banda já é bastante conhecida na literatura e é atribuída à emissão do Eu^{2+} na matriz do CaAl_2O_4 , resultante da transição de dipolo elétrico $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ que é permitida por paridade. Entretanto, recentemente foi relatado que o CaAl_2O_4 puro também apresenta uma banda de emissão nesta mesma região [6] sugerindo que, em partes, essa emissão também pode estar contribuindo para a emissão total do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{EuNd}$.

Figura 5.1: Espectro de emissão em uma temperatura de 300K com excitação fixa em 400nm

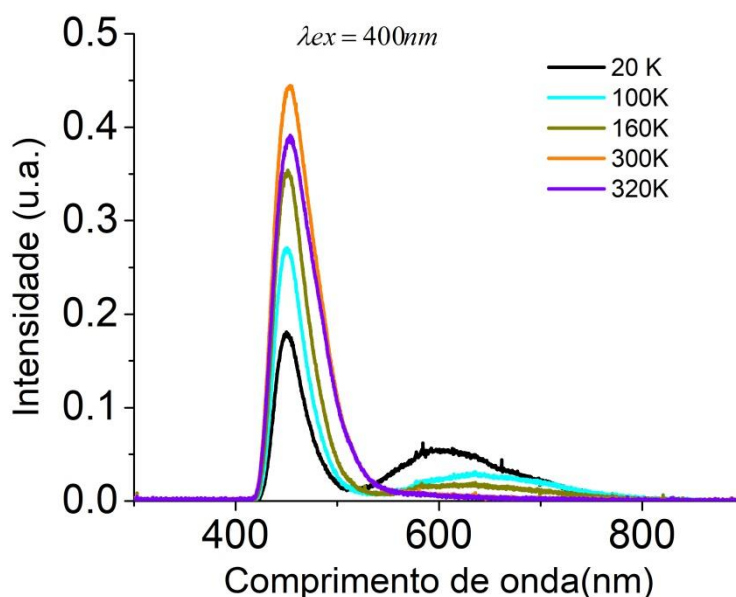


Na Figura 5.2 tem-se o espectro de emissão medido em diversas temperaturas, variando de 20 K até 320 K. É possível perceber claramente a presença de mais uma banda luminescente em 20K, com máximo em torno de 600 nm e que se estende de 500 a 700 nm. É notório que essa nova banda em 600 nm tende a cair em intensidade à medida que a temperatura aumenta até o seu desaparecimento completo em 150 K. Esse processo de diminuição e supressão de luminescência é conhecido como *quenching* térmico. Este processo de *quenching* ocorre devido a uma maior interação do íon emissor com a rede cristalina do material, resultando numa perda da energia absorvida através de fônons. Portanto,

podemos inferir que a nova banda em 600 nm é caracterizada por Eu^{2+} com um arranjo distinto daquele que resulta na emissão de 440 nm.

Ueda et al. também observaram um comportamento semelhante ao analisar os espectros do $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ em baixas temperaturas. Porém, ao invés de uma banda, eles observaram a adição de duas novas bandas, uma em 540 nm e outra em 650 nm. Eles atribuíram as três diferentes bandas a emissões do Eu^{2+} nos diferentes sítios de Ca presentes na fase monoclinica do CaAl_2O_4 . Mais adiante, quando for discutida a decomposição dessas bandas em termos de gaussianas, retornaremos a este assunto.

Figura 5.2: Espectro de emissão em diversas temperaturas com excitação fixa de 400nm



Também é observado na figura 5.2 que a posição do pico luminescente é dependente da temperatura. Quanto maior a temperatura, maior é o comprimento de onda do pico de emissão. Observe também que as bandas luminescentes são mais largas à medida que a temperatura aumenta. Estes aspectos estão relacionados com o aumento da vibração da rede cristalina à medida que a temperatura aumenta, resultando em modificações nas coordenadas configuracionais do íon emissor.

A Figura 5.3 mostra o espectro de excitação para três diferentes comprimentos de onda de emissão, 440, 540 e 620 nm, todos medidos em 11K. As largas bandas luminescentes observadas estão relacionadas com as transições entre os subníveis de energia 4f-5d do Eu^{2+} em diferentes sítios de Ca segundo Ueda et al. 2015 [5]. Note que o espectro de excitação com emissão de 440 nm

possui um máximo em 370 nm, enquanto que para a emissão fixa em 540 nm ou 620 nm o pico de excitação é em 400 nm. Isso significa que é possível favorecer uma determinada emissão em detrimento da outra ao escolher um comprimento de excitação específico. Por exemplo, a Figura 4 mostra um comparativo entre dois espectros de emissão com excitações de 370 nm e 400 nm a 11K. Para o comprimento de onda de excitação de 370 nm há apenas a banda centrada em 440 nm. Isso demonstra que a excitação em 370 nm não favorece a emissão da banda acima de 500 nm.

Figura 5.3: Espectros de excitação em 11K, com diferentes emissões analisadas

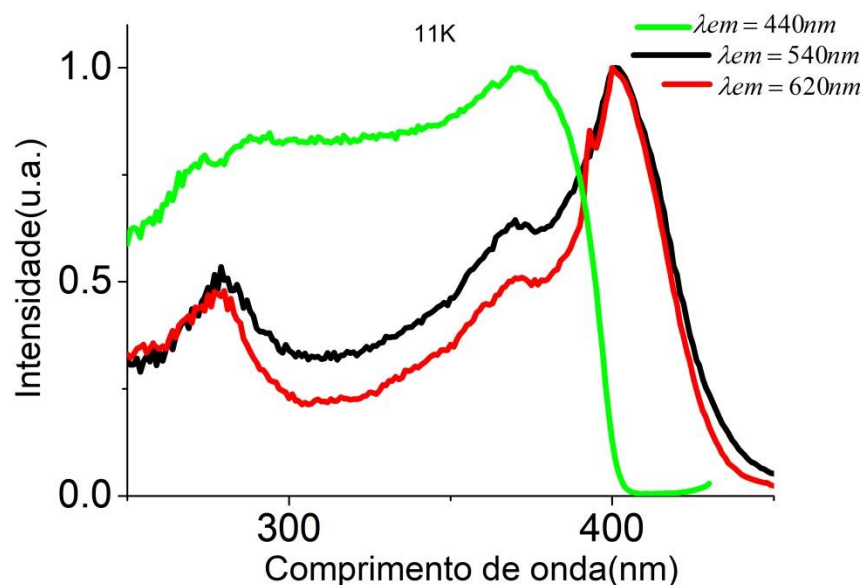
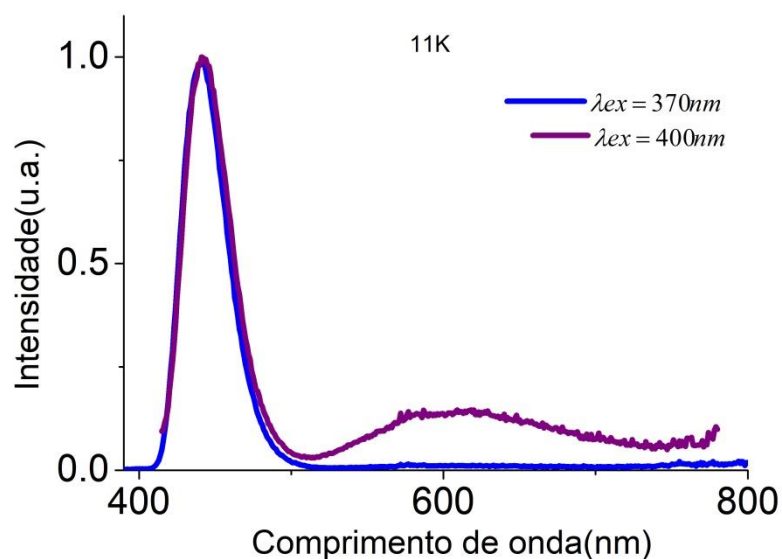


Figura 5.4: Espectros de emissão em 11K com diferentes comprimentos de onda de excitação



Para uma análise quantitativa das variações luminescentes com a temperatura os dados foram transformados de comprimento de onda para energia usando a equação de Planck e a transformação jacobiana para a intensidade:

$$(6) \text{ Energia} = \frac{h \cdot c}{\text{Comprimento de onda}}$$

$$(7) F(\text{Energia}) = \frac{(\text{Intensidade} \cdot h \cdot c)}{\text{Energia}^2}.$$

Usando o software Fityk, foi realizada a decomposição dos espectros em gaussianas a fim de avaliar as variações individuais das componentes luminescentes para cada temperatura. Inicialmente foi feito um teste de ajuste utilizando apenas duas gaussianas, uma primeira para banda de menor energia e uma segunda para a banda de maior energia (Figura 5.5). As duas gaussianas conseguiram descrever relativamente bem o comportamento geral do espectro, mas pode-se notar que para a banda de maior energia a posição do pico no espectro ajustado está deslocada com relação ao espectro experimental. Essa discrepância motivou a inserção de mais uma gaussiana no ajuste, como mostra a Figura 5.6. Esse novo ajuste mostra que o espectro ajustado está em ótima concordância com o experimental. Portanto, os ajustes para todas as temperaturas foram realizados utilizando três gaussianas no total.

Figura 5.5: Ajuste da curva experimental, em 20K, com curvas de ajuste de bandas obtidas no software Fityk. Foram utilizadas duas bandas gaussianas.

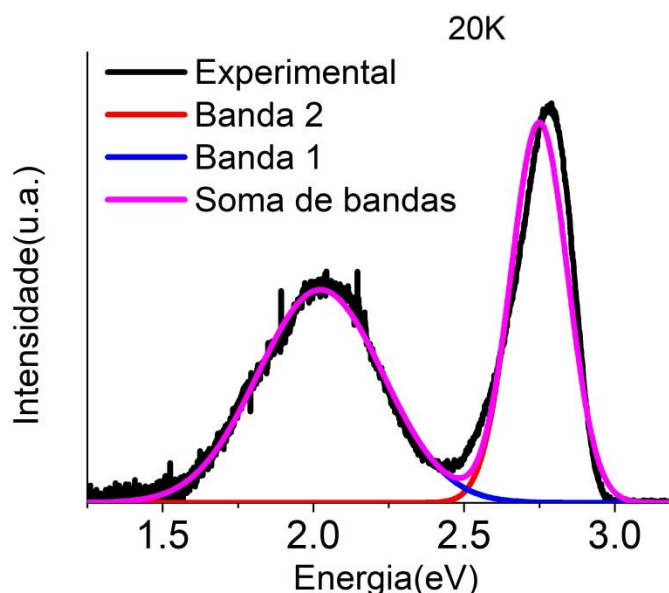
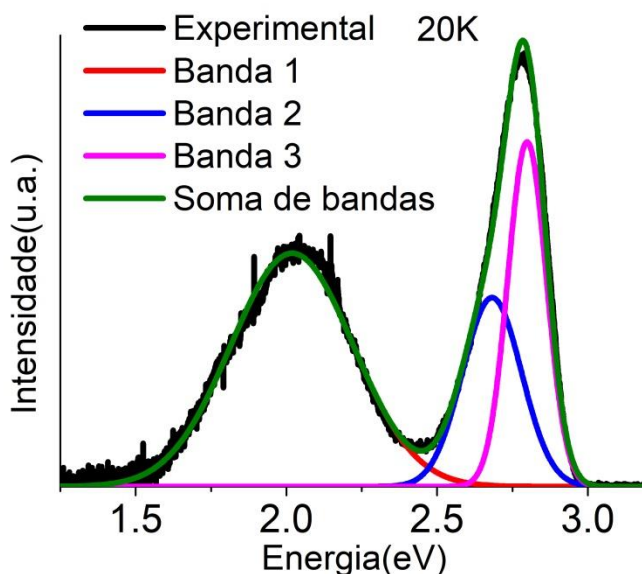


Figura 5.6: Ajuste da curva experimental, em 20K, com as curvas de ajuste de bandas obtidas no software Fityk. Foram utilizadas três bandas gaussianas



É viável pensar que existe uma relação intrínseca entre as três bandas luminescentes e os três sítios de cálcio presentes na estrutura cristalina do aluminato de cálcio. O cristal tem três sítios diferentes de Ca, dois são sítios octaédricos desordenados (CN=6) e o outro é um sítio poliedro antiprisma trigonal (CN=9). Para estas bandas, há uma associação com a presença do Eu^{2+} nos três sítios diferentes do aluminato de cálcio (CaAl_2O_4).

Em relação à banda luminescente mais intensa, esta é ligada à presença de íons Eu^{2+} no sítio de maior número de coordenação, que é CN=9. Isso decorre do fato de que os íons maiores como o európio preferem um espaço mais amplo no sítio. Entretanto as duas bandas luminescentes menos intensas estão relacionadas à presença de íons de európio 2+ no sítio de número de coordenação CN=6, o que exige um espaço menor. Dessa forma o sítio de CN=9 possui uma maior concentração de íons európio 2+, e em contrapartida os demais sítios de CN=6 possuem uma concentração de Eu^{2+} menor nos seus respectivos sítios de Ca. Estas observações feitas aqui neste parágrafo advêm de uma pesquisa feita por Ueda *et al.* 2015 [5].

A partir dos ajustes dos espectros de luminescência foram calculadas as áreas das bandas 1, 2, e 3, sendo que essa numeração obedece respectivamente à ordem da esquerda para a direita como visto na figura 5.6. Diante disso, construímos três novos gráficos representados pelas figuras 5.7, 5.8 e 5.9, que relacionam a área

das bandas com a temperatura. A Figura 5.7 mostra uma diminuição da área da banda 1 com o aumento da temperatura, enquanto na figura 5.8 e 5.9 a área das bandas 2 e 3 crescem até atingir um máximo em torno de 300 K e 280 K, respectivamente.

Figura 5.7: Áreas da banda 1 em função da temperatura

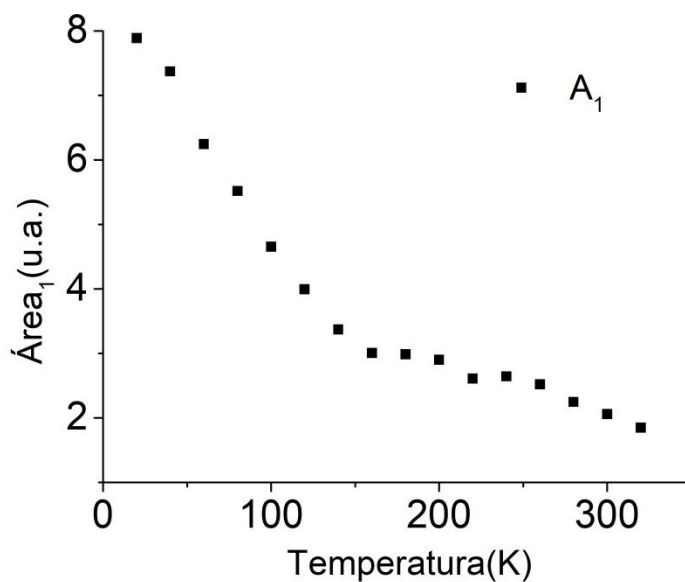


Figura 5.8: Áreas da banda 2 em função da temperatura

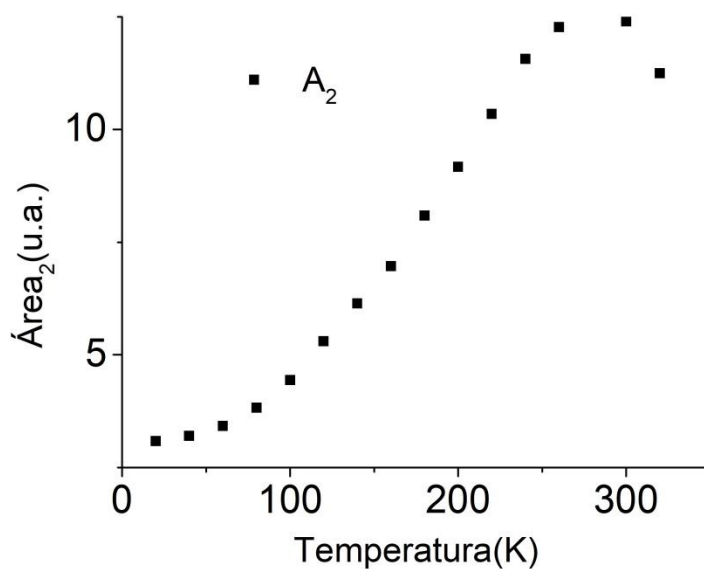
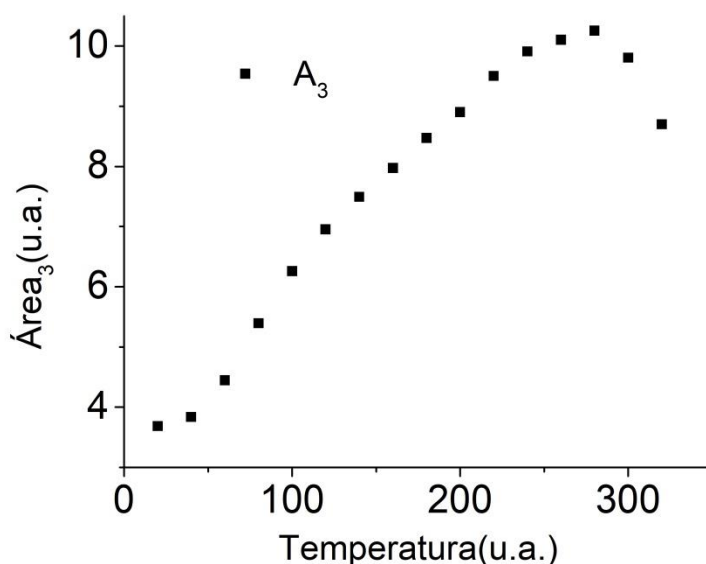


Figura 5.9: Áreas da banda 3 em função da temperatura



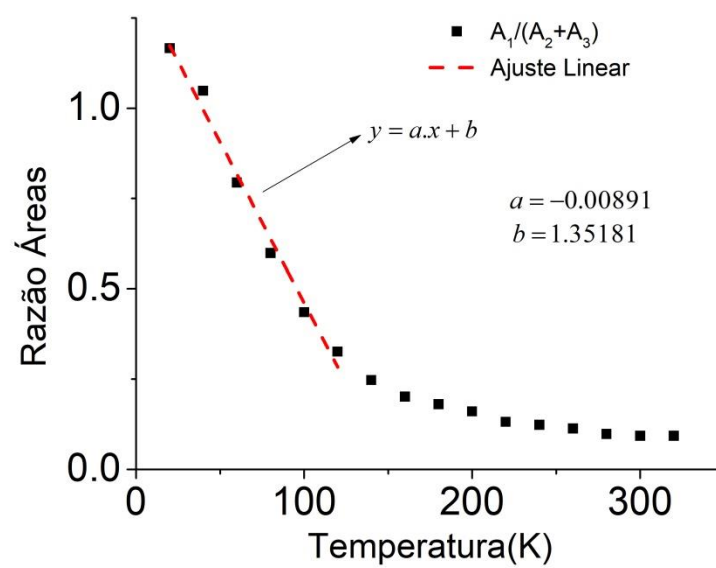
Normalmente as emissões luminescentes diminuem com o aumento da temperatura devido à perda de energia por transições não radiativas via fônons. O comportamento atípico das bandas 2 e 3 sugere que essas emissões passam pelo processo inverso em que fônons podem estar participando transferindo energia para o íon luminescente. Alternativamente, é possível que esteja havendo também um processo de transferência de energia entre os íons de Eu^{2+} responsáveis pela emissão em 600 e 440 nm, respectivamente.

O comportamento de supressão luminescente da banda 1, contrário ao aumento de intensidade das bandas 2 e 3 são um indicativo da possibilidade de usar a razão entre essas bandas (R) para medição de temperatura, onde R é o parâmetro termométrico testado. A Figura 5.10 mostra o gráfico do parâmetro termométrico em função da temperatura. É possível notar que entre 20 e 150 K R diminui linearmente com a temperatura, podendo ser ajustada com uma reta. O ajuste linear nessa região resultou na equação dada por:

$$(8) R(T) = -0,00891T + 1,35181$$

Que define o comportamento do termômetro óptico na região de temperatura entre 20 e 150 K. Portanto, o $\text{CaAl}_2\text{O}_4: \text{EuDy}$ pode ser utilizado para medições de temperaturas criogênicas, por exemplo, para aplicações espaciais, bastando uma fonte de luz led de 400 nm e um espectrômetro portátil simples.

Figura 5.10: Razão das áreas com a temperatura e seu respectivo ajuste linear



6. Conclusão

Este trabalho investigou as propriedades fotoluminescentes de cerâmicas de $\text{CaAl}_2\text{O}_4^{2+}$, Nd^{3+} no intervalo de 20 a 320 K. Em temperatura ambiente, o material exibe uma única banda de emissão centrada em 440 nm. Entretanto, a 20 K, surge uma segunda banda de emissão em aproximadamente 600 nm, que sofre quenching térmico e desaparece acima de 150 K. A partir do ajuste de gaussianas aplicado aos espectros convertidos para unidades de energia (eV), verificou-se que a banda de maior energia é composta por duas componentes, enquanto a banda de menor energia possui apenas uma. Esse comportamento foi associado aos diferentes sítios de Ca presentes na estrutura cristalina do material. Além disso, demonstrou-se que a razão entre as áreas das bandas de 600 nm e 440 nm pode ser utilizada como parâmetro termométrico para medições de temperatura no intervalo de 20 a 150 K. Assim, este estudo fornece uma nova compreensão do comportamento luminescente do $\text{CaAl}_2\text{O}_4^{2+}$, Nd^{3+} em baixas temperaturas e destaca o potencial deste material como termômetro óptico para aplicações em condições criogênicas.

7. Referências bibliográficas

[1] USP online. Pequenos notáveis, nanomateriais luminescentes têm aplicação ampliada. 4 de abril de 2014. Disponível em: <https://www5.usp.br/noticias/tecnologia-2/>.

[2] Blasse, G. et al. Luminescent Materials. Ed. Springer, 1994.

[3] Filho, Paulo et al. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. Quím. Nova, vol. 42, 2019. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/rTyGfYXTkyvQB8QgQcmtJZy/?format=pdf&lang=pt>

[4] National Geographic Portugal. Terras raras: a Europa importa 100% destes elementos críticos para a sustentabilidade, mas qual é o preço desta dependência? 5 de junho de 2023. Disponível em: https://www.nationalgeographic.pt/ciencia/terras-raras-a-europa-importa-100-destes-elementos-criticos-para-a-sustentabilidade-mas-qual-e-o-preco-desta-dependencia_3038

[5] UEDA, J. *et al.* Evidence of three different Eu^{2+} sites and their luminescence quenching processes in CaAl_2O_4 . Revista Optical Materials, v. 41, p. 84-89, 2015. Disponível em: www.elsevier.com/locate/optmat.

Souza, Natalilian Roberta da Silva. Estudo da luminescência persistente em cerâmicas translúcidas de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, RE^{3+} sinterizadas a laser. 2018.100f. Tese de doutorado, Universidade federal de Sergipe. Disponível em <https://ri.ufs.br/handle/riufs/9244>.

[6] Chernov V. et al. Effect of reducing and oxidizing atmosphere on photoluminescence of undoped and Eu doped nanostructured CaAl_2O_4 . [Journal of Luminescence](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119196). Disponível em doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119196.