UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

HELLIOMAR PEREIRA BARBOSA

**Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de
cálcio dopados com íons terras raras preparados
pelo método de coprecipitação**

**Versão Corrigida da Tese defendida conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
25/07/2018

HELLIOMAR PEREIRA BARBOSA

Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo
2018

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 elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B238m Barbosa, Helliomar Pereira
 Materiais luminescentes de tungstato e molibdato
 de cálcio dopados com íons terras raras preparados
 pelo método de coprecipitação / Helliomar Pereira
 Barbosa. - São Paulo, 2018.
 145 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Brito, Hermi Felinto de

1. Fotoluminescência. 2. Tungstato. 3. Molibdato
. 4. Sintonia de cores. 5. Terras raras. I. T. II.
Brito, Hermi Felinto de, orientador.

Agradecimentos

Ao Supremo Deus Criador e Doador de toda vida.

Aos meus pais Deusimar e Lucilene por terem renunciado aos seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, confiando sempre em mim. À minha irmã Hellen.

À minha bebê Sophia Barbosa Sales, fonte sagrada de toda inspiração e determinação nessa jornada.

Ao Prof. Dr. Hermi Brito por todas as sábias palavras, amizade e convivência por todo este tempo.

Ao Dr. Flavio Mitio Takahagui por seus indelévels ensinamentos que me edificaram durante a segunda metade deste doutorado. Muito obrigado mesmo!

Gratidão eterna a todos os Membros e Ministros (as) do Johrei Center Pinheiros ☸ São Paulo – SP

A todos os familiares de Formosa-Goiás.

Aos meus avós Raimundo (*in memorian*) e Izabel que sempre rezaram por mim.

Às instituições de ensino em que leciono e lecionei.

A todos os (as) amigos (as) (verdadeiros irmãos) do Laboratório dos Elementos do Bloco-f (LEBf) pelas descontrações, congressos inesquecíveis e por tornarem nossa convivência inevitavelmente hilária.

Ao Instituto de Pesquisas Nucleares pelas medidas de difração de raios X e à Profa. Dra. Maria Cláudia Felinto pela amizade, convivência e pelas importantes sugestões no trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A todas as bandas de punk, hardcore, heavy metal e jazz que me ajudaram durante a escrita desta tese.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

RESUMO

Barbosa, H.P. **Materiais luminescentes de tungstato e molibdato de cálcio dopados com íons terras raras preparados pelo método de coprecipitação**. 2018. 145 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os materiais $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4\text{:TR}^{3+}$, $\text{Ca}(\text{MO}_4)\text{:TR}^{3+}$ (TR: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) (M: W e Mo) foram preparados pelo método da coprecipitação acoplado ao método ultrassônico a fim de estudar suas aplicações em materiais fotônicos aplicados em LEDs. Após a reação de precipitação, o material foi filtrado sob pressão reduzida, lavado com água destilada, seco e armazenado em dessecador a vácuo. Esses materiais sem tratamento térmico se mostraram como pós brancos, de aspecto uniforme, cristalinos, não higroscópicos e insolúveis em solventes polares e apolares. Após a síntese, os materiais foram submetidos a tratamento térmico em forno resistivo (1000 °C / 3 h) e sob radiação micro-ondas (5 min; ~1100 °C e 22 min; ~1200 °C). Este método oferece muitas vantagens se comparado aos métodos convencionais, tais como: método simples de operação, baixo custo, tempo curto de síntese e procedimento ambientalmente correto. Os materiais tratados sob altas temperaturas foram comparados com aqueles materiais sem tratamento térmico.

Os materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), análise termogravimetria (TG), difratometria de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS). Os picos dentro do difratograma de raios X foram indexados na estrutura tetragonal scheelita $\text{I4}_1/\text{a}$. As propriedades fotoluminescentes dos compostos $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados com Dy^{3+} e codopados com Eu^{3+} foram investigadas com base nas transições intraconfiguracionais 4f dos íons TR^{3+} . Os espectros de excitação apresentaram bandas largas na região do UV, atribuídas às bandas de transferência de carga LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$; $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Os espectros de excitação dos fósforos dopados com Tb^{3+} apresentaram as bandas de absorção largas atribuídas à transferência de carga LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}^{6+}$ (5d) e $\text{O} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ (4d) sobrepostas às transições $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} e também picos finos oriundos das transições 4f referentes aos íons Pr^{3+} ($4f^2$), Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$).

O material $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ submetido a tratamento térmico em forno resistivo (1000 °C / 3 h) apresentou o fenômeno da luminescência persistente de cor vermelha. O material triplamente dopado $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ apresentou cores ajustáveis, indo do branco quente ao branco frio, com grande potencial para aplicação em materiais fotônicos para iluminação no estado sólido. Também, os materiais $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ e $\text{Ca}(\text{MO}_4)\text{:Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo)

foram montados a base de um polímero óptico de silicone e utilizando um LED de GaN de alta potência, gerando luz branca fria e quente de altas intensidades.

As coordenadas CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*) sugerem emissões multicolores dos sistemas dopados com diferentes íons TR: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} .

Esses materiais se mostraram promissores em aplicação de materiais de iluminação do estado sólido, com a vantagem de serem preparados de forma rápida, em poucas etapas, com alto rendimento e serem ambientalmente amigáveis.

Palavras-chave: Fotoluminescência, Tungstato, Molibdato, Coprecipitação, Sintonia de cores, Terras Raras, LMCT.

ABSTRACT

Barbosa, H.P. **Tungstate and calcium molybdate luminescent materials doped with rare earth ions prepared by the coprecipitation method**. 2018. 145 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The materials $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (TR: Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) (M: W and Mo) were prepared by the coprecipitation and ultrasonic method in order to study their applications in photonic materials applied in LEDs. After the precipitation reaction, the material was filtered under reduced pressure, washed with distilled water, dried and stored in vacuum desiccator. These as prepared materials were shown to be white powders, uniform in appearance, crystalline, non-hygroscopic and insoluble in polar and apolar solvents. After the synthesis the materials were submitted to thermal treatment in resistive furnace (1000 °C / 3 h) and also under microwave radiation (5 min; 1100 °C e 22 min; 1200 °C). This method offers many advantages compared to conventional methods, such as: simple operation method, low cost, brief synthesis time and environmentally correct procedure. The materials treated under high temperatures were compared with those materials without heat treatment.

In the characterization of these phosphors, the following techniques were used: infrared (IR) absorption spectroscopy, thermogravimetric (TG) analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The X-ray diffraction peaks were indexed in the scheelite tetragonal structure.

The photoluminescent properties of the compounds $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W and Mo) Dy^{3+} doped and Eu^{3+} codoped were investigated based on the intraconfiguration transitions 4f of the TR^{3+} ions. Excitation spectra showed broad bands in the UV region attributed to the LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ charge transfer bands; $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ and $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. The excitation spectra of the phosphors doped with Tb^{3+} showed the wide absorption bands attributed to the charge transfer LMCT $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ and $\text{O}^{2-}(2p) \rightarrow \text{Mo}^{6+}(4d)$ overlapping the transitions $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ of Tb^{3+} ion and also fine peaks originating from the 4f transitions referring to ions Pr^{3+} ($4f^2$), Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) and Dy^{3+} ($4f^9$).

The $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ material submitted to thermal treatment in a resistive oven (1000 °C / 3 h) exhibited the phenomenon of persistent red color luminescence. The triply-doped $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ showed color matching, ranging from warm white to cool white, promising to be an excellent material to be applied in photonic materials for solid state lighting. Also, the materials $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (M: W and Mo) were

assembled on the basis of a silicone optical polymer and using a high power GaN LED, generating warm white and cold white light of high intensities.

The CIE (*Commission Internationale l'Eclairage*) coordinates suggest multicolored emissions of multicolor systems doped with various TR^{3+} ions: TR^{3+} : Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} .

These materials have proven to be promising in the application of solid state lighting materials, with the advantage of being quickly prepared, in a few steps, high performance and environmentally friendly.

Keywords: Photoluminescence, Tungstate, Molybdate, Coprecipitation, Color tuning, Rare Earths, LMCT.

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Quatro primeiras energias de ionização dos íons TR^+ , TR^{2+} , TR^{3+} , TR^{IV}	26
Figura 1.2.	Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p, mostrando a blindagem do ambiente químico sofrida pelos elétrons 4f	27
Figura 1.3.	Diminuição dos raios dos Ln^{3+} com o aumento do número atômico	28
Figura 1.4.	Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr	29
Figura 1.5.	Cédula de Euro irradiada com 366 nm e o respectivo espectro de emissão registrado para o complexo de Eu^{3+} representando as cores laranja / vermelha	32
Figura 3.1.	Processo de obtenção de um LED conversor de luz branca	42
Figura 3.2.	O relógio circadiano antecipa e adapta a fisiologia humana a diferentes fases do dia, ajudando a regular os padrões de sono, comportamento alimentar, liberação de hormônios e temperatura corporal	45
Figura 3.3.	Espectros de atividade dos bastonetes e cones S, ipRGCs, R, M e L com sensibilidade máxima em 420, 480, 500, 530 e 560 nm, respectivamente. Espectros de emissão das lâmpadas fluorescentes (linha preta) e luz solar, adaptado da referência	46
Figura 3.4.	a) Processo da luminescência de um ativador (A) dopado em uma matriz (H) e b) Transferência de energia de um sensibilizador S para um ativador A	49
Figura 3.5.	Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos no processo de luminescência do dos íons terras raras: Esquerda) Eu^{3+} e Direita) Tb^{3+}	53
Figura 3.6.	Posição dos níveis de energia dos estados fundamentais 4f (linhas contínuas) e dos primeiros níveis 5d (linhas tracejadas) dos íons TR^{2+} e TR^{3+} na matriz $Sr_2MgSi_2O_7$	55

Figura 3.7.	Uso das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} como sonda de sítios de simetria em cristais. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 7F_5 são proibidas sob as regras de seleção de Judd e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por dipolo elétrico, exceto o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético	56
Figura 4.1.	Fluxograma da obtenção dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M:W e Mo) pelo método de coprecipitação acoplado ao método ultrassônico	68
Figura 4.2.	Diagrama esquemático do aparato experimental dos cadinhos para sinterização assistida por micro-ondas, contendo o material luminescente (interno) e o susceptor de micro-ondas (Fe_3O_4)	70
Figura 5.1.	Curvas TG/DTG do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) sem tratamento térmico, registrado em ar sintético ...	76
Figura 5.2.	Curvas termogravimétricas do material luminescente sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) (M: W e Mo) registrado em ar sintético	77
Figura 5.3.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5 – 5,0 mol%) sem tratamento térmico, preparados pelo método da coprecipitação	78
Figura 5.4.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR:Eu, Pr) (x : 0,1 – 10,0 mol%) sem tratamento térmico e calcinados a $1000^\circ\text{C} / 3 \text{ h}$	79
Figura 5.5.	Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (TR: Dy 0,3, Eu 0,1, Sm 0,6 mol%) (M: W e Mo) sem tratamento térmico e posteriormente submetidos a aquecimento micro-ondas / 5 min (Potência = 1000 W; $\sim 1100^\circ\text{C}$)	80
Figura 5.6.	Difratogramas de raio X dos materiais $\text{CaWO}_4:x\text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}, x\text{Dy}^{3+}$ (x : 0,5 – 5,0 mol%) sem tratamento térmico	81
Figura 5.7.	Tamanho de cristalito e microtensão dos materiais $\text{CaWO}_4:x\text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}, x\text{Dy}^{3+}$ (x : 0,5 – 5,0 mol%) de acordo com a concentração de íons TR^{3+}	83

Figura 5.8.	Difratogramas de raios X (DRX) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1, 1,0 e 10,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação à temperatura ambiente e calcinados a 1000 °C / 3 h, em atmosfera estática. Barras verticais indicam os dados de padrão cristalográfico PDF (#41-1431) para a fase <i>scheelita</i> do CaWO_4	84
Figura 5.9.	Difratogramas de raios X dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ dopados sob várias concentrações em mol% e não dopado, sem tratamento térmico e calcinados a 1000 °C / 3 h	85
Figura 5.10.	Difratogramas de raio X dos materiais $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ (Dy^{3+} : 10,0; Eu^{3+} : 10,0 mol%) e não dopado. Preparados pelo método da coprecipitação/ultrassônico, sem calcinação	86
Figura 5.11.	Difratogramas de raio X dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} : 0,1 mol%) (M: W e Mo) e não dopados. Preparados pelo método ultrassônico, sem calcinação	87
Figura 5.12.	Representação da estrutura tetragonal dos cristais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) formado pelos clusters tetraédricos $[\text{WO}_4];[\text{MoO}_4]$ e deltaédricos $[\text{CaO}_8]$. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis representam o cálcio, as esferas amarelas representam o Dy ou Eu e as esferas roxas representam o W ou Mo	87
Figura 5.13.	Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do fósforo $\text{CaWO}_4:x\text{Tb}^{3+},x\text{Eu}^{3+},x\text{Dy}^{3+}$ (x: 5,0 mol%) com mapeamento elemental de: O, Ca, W, Eu, Tb e Dy	89
Figura 5.14.	MEV do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5.0 mol%) (esquerda); MEV do $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5.0 mol%) aquecido pelo método MASS durante 22 minutos (direita)	90
Figura 5.15.	MEV dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1 mol%) obtido pelo método de coprecipitação (esquerda) e submetido a aquecimento resistivo a 1000 °C por 3 h (direita)	91
Figura 5.16.	MEV do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) com pontos de detecção para as regiões 1, 2 e 3 (esquerda); Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) das regiões 1, 2 e 3, respectivamente (direita)	91

Figura 5.17.	MEV do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} :0,1 mol%) (M: W e Mo) obtido pelo método ultrassônico, sem tratamento térmico	92
Figura 5.18.	Mapeamento 3D do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} : 0,1 mol%) (M: W e Mo) monitorando a emissão e a excitação em torno do <i>band gap</i>	94
Figura 5.19.	Montagem de um dispositivo de iluminação de estado sólido utilizando um LED azul (450 nm) de 5 W de potência desligado, com capa de silicone contendo o fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5 mol%) disperso (esquerda). Capa de silicone contendo o fósforo com o LED ligado (direita)	95
Figura 6.1.	Espectros de excitação dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação e posteriormente tratados termicamente em forno resistivo a 1000 °C durante 3 h, monitorando a emissão em 614 nm, à temperatura ambiente	100
Figura 6.2.	Espectros de emissão do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10 mol%) preparado pelo método da coprecipitação e posteriormente calcinado em forno resistivo a 1000 °C por 3 horas, sob excitação em 260 nm, à temperatura ambiente	101
Figura 6.3.	Espectro de emissão da luminescência persistente do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 mol%) registrado 60 segundos após cessada a excitação	104
Figura 6.4.	CIE com as coordenadas de cromaticidade (topo) e fotografias dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10,0 mol%) registradas sob excitação UV a cada 0,5 s imediatamente após cessada a irradiação (abaixo)	105
Figura 6.5.	Espectro de excitação (esquerda) e emissão (direita) do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5,0 mol %) à temperatura ambiente	106
Figura 6.6.	Esquerda) Espectros de excitação à temperatura ambiente do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparado pelo método da coprecipitação. Centro) Após calcinação a 1000 °C / 3 h. Direita) MASS / 5 min, com emissão monitorada em 576 nm	107

Figura 6.7.	Esquerda) Espectros de emissão dos materiais luminescentes sem aquecimento $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparados pelo método da coprecipitação. Centro) Após tratamento térmico em forno resistivo a 1000 °C / 3 h. Direita) MASS / 5 min, com excitação em 260 nm	108
Figura 6.8.	Diagrama de energia do material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ exibindo os níveis da transferência de carga ligante-metal $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$ e do Dy^{3+} bem como a absorção de energia, emissões (flechas sólidas), transferência de energia (flechas curvas) e decaimento não radiativo (flechas tracejadas)	109
Figura 6.9.	Esquerda) Tempos de vida do material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,0, 0,1, 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0 mol%) preparado pelo método da coprecipitação e submetidos a tratamento térmico em forno resistivo a 1000 °C durante 3 h, MASS durante 5 e 22 min	110
Figura 6.10.	Coordenadas de cor CIE para os materiais dopados $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 5,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação com subsequente aquecimento em forno resistivo a 1000 °C durante 2 h, MASS durante 5 e 22 min	111
Figura 6.11.	Espectros de excitação dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{xDy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) com monitoramento da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , em 545 nm, à temperatura ambiente	114
Figura 6.12.	Espectros de emissão dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{xDy}^{3+}$ (x: 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) registrados à temperatura ambiente, com excitação UV em 378 nm	115
Figura 6.13.	Diagrama das energias parciais dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ apresentando as transições envolvendo as transferências de energias (setas curvas), decaimentos não radiativos (setas tracejadas) $\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{TR}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, bem como suas emissões simultâneas	116

Figura 6.14.	Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de cores para os fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$; x: 0,5 – 5,0 mol%. As fotografias dos materiais luminescentes foram tiradas com uma câmera digital mostrando as emissões brancas sob irradiação UV em 378 nm	118
Figura 6.15.	Capa de silicone contendo o fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ disperso, utilizando fonte de excitação de 254 nm. Esquerda) sob luz visível. Direita) Sob excitação UV λ : 254 nm	118
Figura 6.16.	Espectro de excitação do material luminescente sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (10,0 mol%), monitorando a emissão em 572 nm, à temperatura ambiente	119
Figura 6.17.	Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (10,0 mol%) com excitação na banda de transferência de carga LMCT (280 nm) e no íon Dy^{3+} (353 nm). Direita) Coordenadas de cromaticidade	120
Figura 6.18.	Espectro de excitação do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%), monitorando a emissão em 614 nm, à temperatura ambiente	121
Figura 6.19.	Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) com excitação na LMCT em 280 e no íon Eu^{3+} em 393 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE em diferentes comprimentos de onda de excitação	122
Figura 6.20.	Espectros de excitação e emissão do material não dopado $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) preparado pelo método da coprecipitação/ultrassônico, com as LMCT referentes a $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$	124
Figura 6.21.	Espectros de excitação do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ (x_{Dy} :0,3 ; x_{Sm} :0,2 – 1,0 mol%) (M: W e Mo), com monitoramento da emissão em 567 nm, à temperatura ambiente	124
Figura 6.22.	Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ (x_{Dy} :0,3 ; x_{Sm} :0,2-1,0 mol%) (M: W e Mo), com excitação em 300 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados	125

- Figura 6.23.** Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 351 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados 127
- Figura 6.24.** Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$ $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 300 nm, submetidos a MASS durante 5 min. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados 128
- Figura 6.25.** Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$ $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 351 nm, submetidos a sinterização por micro-ondas por 5 min. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados 129
- Figura 6.26.** Esquerda) Espectros de excitação (com deconvolução das LMCT) do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Eu}}:0,1$ mol%) (M: W e Mo) à temperatura ambiente. Direita) Espectros de excitação na região do VUV do material CaWO_4 não dopado, a 77 K 130
- Figura 6.27.** Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) e submetidos a MASS durante 5 min. Diagrama de cromaticidade dos respectivos materiais com suas temperaturas correlatas de cor 131
- Figura 6.28.** Capa de silicone contendo o fósforo sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:1,0$; $x_{\text{Eu}}:0,5$ mol%) M: W e Mo), esquerda) Sob luz visível e direita) Sob excitação UV λ : 254 nm 132
- Figura 6.29.** Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Eu}}:0,1$ mol%) (M: W e Mo), sob excitação em 300, 353 e 393 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade sob excitação nos respectivos comprimentos de onda 133

Lista de Tabelas

Tabela 1.1.	Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+}	28
Tabela 4.1.	Reagentes de partida utilizados na preparação dos materiais luminescentes e suas procedências	67
Tabela 5.1.	EDS do $CaWO_4:Eu^{3+}$ (10,0 mol%) com as proporções de Na e Eu em cada ponto	92
Tabela 6.1.	Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}), tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) para os compostos $CaWO_4:Eu^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1; 1,0 e 10,0 mol%) calcinados a 1000 °C / 3 h	103
Tabela 6.2.	Tempos de vida (τ , ms) para o íon Dy^{3+} ; Parâmetros de cromaticidade CIE e valores de temperatura de cor correlata (CCT) dos materiais $CaWO_4:Dy^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1 – 5,0 mol%) submetidos a MASS durante 22 e 5 minutos, bem como a aquecimento resistivo a 1000 °C, durante 3 h	112
Tabela 6.3.	Tempos de vida (τ , ms) obtidos em diferentes comprimentos de onda para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} e parâmetros CIE de cromaticidade com valores de temperatura correlata de cor (CCT) dos materiais $CaWO_4:xTb^{3+},xEu^{3+},xDy^{3+}$ (x: 0,5 – 5,0 mol%)	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCT	Temperatura de cor correlata
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
CRI	Índice de reprodução de cores
DRX	Difração de Raios X
e ⁻	Elétron
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de raios X por dispersão em energia)
E_g	Energia do <i>band gap</i>
Em	Emissão
eV	Elétron-Volt (1 eV = 8065 cm ⁻¹)
Exc	Excitação
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura à meia altura)
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
λ	Comprimento de onda
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz)
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> (Transferência de carga ligante-metal)
MASS	Método de estado-sólido assistido por micro-ondas (<i>Microwave-Assisted Solid- State Synthesis</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NC	Número de Coordenação
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)

OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz orgânico)
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
RGB	<i>Red Green Blue</i> (cores primárias)
SMD	Dispositivo montado em superfície
τ	Tempo de vida da luminescência
T.E.	Transferência de Energia
TGM	Monocromador de Grade Toroidal (<i>Toroidal Grating Monochromator</i>)
TR	Terras raras
Unid. Arb.	Unidade Arbitrária
UV	Ultravioleta
V	Vacância
Vis	Visível
VUV	UV Vácuo
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
WLED	<i>White Light Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz branca)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 Terras raras	25
1.2 Luminescência dos íons terras raras	30
1.3 Reações por coprecipitação utilizando radiação ultrassônica	34
Referências	35
 2. OBJETIVOS	 38
 3. TERRAS RARAS E SEUS COMPOSTOS	 40
3.1 Iluminação do estado sólido – LEDs	41
3.2 Fósforos conversores de luz branca aplicados em LED	42
3.3 A Luz como referência ao relógio biológico	44
3.4 A Luz azul e os LEDs: dualidade da luz azul na saúde humana	45
3.5 Tungstatos e molibdatos de terras raras	48
3.6 Espectroscopia do íon Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}	52
3.7 Métodos de preparação	57
Referências	60
 4. PARTE EXPERIMENTAL	 64
4.1 Parte Experimental	65
4.2 Preparação dos materiais dopados CaWO_4 e CaMoO_4	67
4.3 Reações otimizadas por radiação ultrassônica	68
4.4 Sinterização por micro-ondas	69

4.5 Medidas Instrumentais	71
Referências	73
5. CARACTERIZAÇÃO	74
5.1 Análise térmica	75
5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho	77
5.3 Difração de raios X	80
5.4 Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	88
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Energia dispersiva de raios X (EDS)	88
5.6 Espectroscopia na região do UV-UV vácuo utilizando radiação síncrotron ...	92
5.6.1 Monocromador de grade toroidal (TGM)	93
5.6.2 Mapeamento 3D excitação - emissão - intensidade da luminescência ..	94
5.7 Montagem do dispositivo LED	95
Referências	96
6. PROPRIEDADES LUMINESCENTES	98
6. Propriedades Fotônicas	99
6.1 Investigação fotoluminescente da matriz CaWO_4 dopada com íons TR^{3+}	99
6.1.1 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	99
6.1.2 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$	106
6.1.3 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$	107
6.1.4 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$	113
6.2 Fotoluminescência da matriz CaMoO_4 dopada com íons TR^{3+}	119

6.2.1 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$	119
6.2.2 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$	121
6.3 Fotoluminescência do sistema $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopado com íons TR^{3+}	123
6.3.1 $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ (M: W e Mo)	123
6.3.2 $\text{Ca}(\text{MO}_4): \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo)	129
Referências	134
 7. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	 137
APÊNDICE	140
ANEXO: Súmula Curricular	144

Capítulo 1

Introdução

1.1 Terras raras

1.2 Luminescência dos íons terras raras

1.3 Reações por coprecipitação utilizando radiação ultrassônica

1. Introdução

Os elementos terras raras (TR) possuem uma história que se estende por mais de 200 anos, desde o final do século XVIII. Nesta época, Carl Axel Arrhenius descobriu um mineral de cor escura do qual mais tarde se isolou o primeiro elemento TR, o ítrio (Y) e em 1947, a última TR a ser identificada foi o elemento promécio (Pm). As TR possuem propriedades realmente fascinantes e Sir William Crookes afirmou: *“These elements perplex us in our researches, baffle us in our speculations and haunt us in our very dreams. They stretch like an unknown sea before us – mocking, mystifying and murmuring strange revelations and possibilities”* [1, 2].

As terras raras vêm sendo aplicadas em diversas áreas como: craqueamento de petróleo, catalisadores automotivos e materiais magnéticos. No que diz respeito às suas propriedades luminescentes, as TR apresentam grande versatilidade por apresentar tanto transições finas (4f-4f) de caráter atômico quanto bandas largas (4f-5d e LMCT) sintonizáveis pelo ambiente químico. Materiais luminescentes baseados em terras raras são aplicados em materiais de iluminação no estado sólido, dispositivos eletroluminescentes, tubos de raios catódicos, amplificadores para comunicação óptica, lâmpadas fluorescentes, lasers, materiais com luminescência persistente, diodos emissores de luz (LEDs e OLEDs) etc.

Nanomateriais baseados em matrizes de tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ e molibdatos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ têm demonstrado propriedades luminescentes muito interessantes no que diz respeito à aplicação em materiais de iluminação do estado sólido. Materiais luminescentes são compostos sólidos capazes de converter algum tipo de energia em radiação eletromagnética nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho [3]. Os materiais consistem na sinergia de uma matriz hospedeira estável e um ativador opticamente excitado, comumente tratando-se de metais de transição do bloco “d” ou lantanídeos, do bloco-f [4, 5]. Materiais inorgânicos contendo íons terras raras geralmente apresentam bandas de absorção intensas na região do ultravioleta oriundas de transições interconfiguracionais permitidas: $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ e estados de transferência de carga ligante metal (LMCT).

É importante lembrar que matrizes de vanadato dopadas com o íon európio trivalente ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) foram empregadas em monitores de televisor colorido, por várias décadas, em razão da sua eficiente emissão vermelha. Posteriormente, a matriz de vanadato foi substituída pela de oxissulfeto $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ devido às suas características espectroscópicas intrínsecas [6].

Matrizes de tungstatos e molibdatos se mostram bastante promissoras para aplicações com base no fenômeno de cintilação, devido à sua emissão de luz eficiente. No entanto, esta

característica fotoluminescente depende fortemente da qualidade e da natureza dos materiais e, também, das condições de síntese. Na maioria dos estudos de luminescência envolvendo CaWO_4 e CaMoO_4 é possível observar emissões no azul (~420 nm) e no verde (~540 nm), respectivamente [7].

Nas últimas décadas, os íons terras raras vêm sendo aplicados na área de dispositivos emissores de luz branca (WLEDs) devido às suas propriedades espectroscópicas. Materiais emissores de luz branca apresentam características bastante interessantes com alta eficiência de luminescência, baixo consumo de energia, alta estabilidade térmica para a finalidade desejada, preparação ambientalmente amigável, tempos de vida longos etc. [8, 9]. Isto se deve aos WLEDs que são considerados como fontes de luz mais eficientes que os sistemas de iluminação que utilizam lâmpadas fluorescentes tradicionais.

Existem três estratégias principais a fim de produzir dispositivos do estado sólido emissores de luz branca: *i*) união e sincronia de diferentes LEDs capazes de emitir em diferentes comprimentos de onda em um único dispositivo; *ii*) junção de um LED UV com uma combinação de materiais luminescentes emitindo nas cores primárias (vermelha, verde e azul – RGB) e *iii*) junção de um LED azul com material emissor de cor amarela o qual permite a produção de cor branca [10]. Os LEDs RGB (*red, green, blue*) apresentam poucas etapas em sua confecção, entretanto, apresentam desvantagens a respeito do alto custo, diferentes voltagens de funcionamento e diferentes tempos de degradação de uso contínuo, que restringem a ampla aplicação desses materiais. Por fim, os materiais baseados em RGB apresentam forte reabsorção da luz azul pelos fósforos emissores de luz vermelha e verde, o que os tornam de baixas eficiência, reprodutibilidade e menor rendimento de cor (CRI) [11].

O índice de reprodução de cores (CRI) indica a extensão das propriedades de rendimento de cor de uma fonte de luz. Basicamente é utilizada uma escala (de 0 a 100) para medir a fidelidade de cor que a iluminação reproduz nos materiais. Esta escala indica que fontes de luz com CRI entre 80 a 100 são as que reproduzem mais fielmente as cores observadas em decorações ou em produtos. Com base no cálculo do índice de rendimento de cor de uma fonte de luz é possível aplicar esses fósforos no uso de diferentes cores de emissão [12].

Outra deficiência encontrada nos materiais luminescentes RGB é a alta Temperatura de Cor Correlata acima de 7000 K ($\text{CCT} > 7000 \text{ K}$). Luz branca quente apresenta CCT: 3200–3700 K. A luz branca fria apresenta CCT: 5700–7100 K. A contribuição da emissão vermelha faz com que a CCT seja menor que 7000 K, dando a aparência de uma luz branca mais amarelada. Já com a contribuição da emissão azul a CCT assume valores acima de 7000 K, resultando em luz branca mais azulada. A CCT com contribuição da emissão vermelha é

primordial, uma vez que é importante para as múltiplas aplicações em materiais de iluminação no estado sólido. Assim, torna-se salutar a busca por materiais emissores de luz branca que sejam de única fase, homogêneos, de síntese rápida e sem separação de fases, que apresentem alta eficiência luminosa e alto índice de reprodução de cor. Assim, uma estratégia importante para atingir a luz branca seria a síntese de fósforos que possam cobrir a larga faixa dos comprimentos de onda no visível resultando em um alto rendimento quântico.

Um dos fatores importantes dos materiais WLEDs é a produção de materiais emissores de luz branca “quente”, ou seja, aquela que é mais eficaz para iluminação de interiores de ambientes para descanso visual, com CCT ≤ 4500 K. Isto torna favorável para a visão humana e cria uma atmosfera luminosa confortável do ambiente. Já a luz branca fria (> 6000 K) tende a se mostrar um pouco desconfortável para a leitura, o que não é adequado para a iluminação interna de ambientes, por outro lado é mais indicada para iluminação pública [8].

1.1 Terras raras

As terras raras (TR) compreendem 17 elementos da tabela periódica, a “série lantanídica” – La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (Z: 57–71) e os elementos Sc (Z: 21) e Y (Z: 39). O termo “raras” pode ser interpretado de maneira equivocada, uma vez que o La, Ce e Nd são mais abundantes do que os elementos Pb, Ni, Mo e As, enquanto Tm e Lu, as menos abundantes, são encontrados em maior quantidade do que Au, Ag, Pt e I. Assim, o termo “raras” se refere à dificuldade de separar quimicamente os elementos TR a partir de seus minerais, visto que suas propriedades químicas são muito semelhantes [13, 14]. O termo “terras” advém dos óxidos ou minérios desses elementos. Vale ressaltar que os minerais mais comuns de TR são a bastnaesita (TRCO_3F) e a monazita (TRPO_4) que compõem 70 e 20 % das fontes de extração, respectivamente.

Os elementos TR (exceto Sc e Y) apresentam configuração eletrônica geral $[\text{Xe}]4f^N6s^2$ ou $[\text{Xe}]4f^{N-1}5d^16s^2$ (La, Ce, Gd e Lu), onde N representa o número de elétrons no subnível 4f, porém, devido aos seus baixos valores das primeiras energias de ionização [15], o estado de oxidação predominante destes elementos é o trivalente (3+) [16–18]. Contudo, alguns íons TR apresentam os estados divalentes (e.g. Eu^{2+} e Yb^{2+}) e tetravalentes (e.g. Ce^{IV} e Tb^{IV}) que podem ser encontrados com certa estabilidade, uma vez que estas espécies possuem subníveis $4f^0$ totalmente vazio (Ce^{IV}), semipreenchido $4f^7$ (Eu^{2+} e Tb^{IV}) ou totalmente preenchido $4f^{14}$ (Yb^{2+}) [19]. Não por acaso, estes íons possuem energias de ionização mais altas para o processo

$\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$, no caso dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} e mais baixas para o processo $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{\text{IV}}$ para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} (Figura 1.1) [15].

Figura 1.1. Quatro primeiras energias de ionização dos íons TR^+ , TR^{2+} , TR^{3+} , TR^{IV} [15].

Os íons TR^{3+} apresentam propriedades espectroscópicas muito peculiares, sendo que a principal característica dos íons TR^{3+} é que a subcamada interna $4f^N$ é blindada do ambiente químico pelas subcamadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$, fazendo com que os elétrons $4f^N$ sofram uma influência muito pequena do campo ligante. Portanto, os espectros de absorção e emissão de compostos contendo íons TR^{3+} apresentam transições intraconfiguracionais $4f^N$ bastante finas, que facilitam a interpretação da estrutura dos seus níveis de energia. Por outro lado, os íons divalentes (TR^{2+}) apresentam transições interconfiguracionais $4f-5d$ que, por envolverem subcamadas mais externas, são muito influenciáveis pelo ambiente químico, apresentando bandas largas e sintonizáveis pelo campo ligante (Figura 1.2) [20, 21]. A blindagem eficiente sobre os elétrons $4f^N$ [15, 22, 23] resulta em pequena sobreposição entre os orbitais do íon TR^{3+} e os orbitais dos átomos ligantes e, portanto, as interações metal-ligante (M-L) apresentam caráter essencialmente iônico.

Figura 1.2. Densidade de probabilidade radial (Ψ^2) dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s e 6p, mostrando a blindagem do ambiente químico sofrida pelos elétrons 4f [21].

Os raios dos íons Ln^{3+} decrescem do La^{3+} ao Lu^{3+} (em torno de 20 %) devido ao aumento da carga nuclear efetiva (Z^*) evidenciada também pela blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f [14, 15]. Esse decréscimo é pronunciado na série lantanídica [15]. Este fenômeno é denominado *contração lantanídica* e está ilustrado na Figura 1.3 e na Tabela 1.1 a qual apresenta também as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos íons TR^{3+} para Número de coordenação= 6, 7, 8 e 9 [13, 15, 24, 25].

A pequena influência do campo ligante sobre a subcamada $4f^N$, devido à blindagem pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$, leva ao comportamento atômico das transições f-f oriundas dos subníveis $^{2S+1}L_J \text{ (MJ)}$ (Figura 1.4). O desdobramento dos subníveis devido à interação do campo ligante é da ordem de 10^2 cm^{-1} , apresentando bandas de absorção e de emissão muito finas [24]. Este valor é bastante modesto se comparado com a interação do campo ligante das configurações 3d, 4d e 5d dos metais de transição que é da ordem ~ 15000 , 20000 e 25000 cm^{-1} , respectivamente.

Figura 1.3. Diminuição dos raios dos Ln^{3+} com o aumento do número atômico [25, 26].

Tabela 1.1. Configurações eletrônicas e níveis espectroscópicos dos estados fundamentais dos elementos TR, de seus íons TR^{3+} e valores dos raios iônicos dos íons TR^{3+} para número de coordenação igual a 8 [15, 24, 25].

Elemento TR	Configuração fundamental	Configuração do íon TR^{3+}	Raio iônico (Å) (NC=8)
La	$5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^0 (^1S_0)$	1,160
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 (^1G_4)$	$4f^1 (^2F_{5/2})$	1,143
Pr	$4f^3 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	1,126
Nd	$4f^4 6s^2 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	1,109
Pm	$4f^5 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	1,093
Sm	$4f^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	1,079
Eu	$4f^7 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	1,066
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	1,053
Tb	$4f^9 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 (^7F_6)$	1,040
Dy	$4f^{10} 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 (^6H_{15/2})$	1,027
Ho	$4f^{11} 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} (^5I_8)$	1,015
Er	$4f^{12} 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} (^4I_{15/2})$	1,004
Tm	$4f^{13} 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} (^3H_6)$	0,994
Yb	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} (^2F_{7/2})$	0,985
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	0,977

De acordo com a regra de Laporte, as transições interconfiguracionais entre estados de paridade diferente com $\Delta\ell = \pm 1$ são permitidas por dipolo elétrico. Desse modo, as transições 4f–4f são proibidas por paridade ($\Delta\ell = 0$), apresentando baixas intensidades de absorção e emissão, além de tempos de vida de emissão relativamente longos (ms). Entretanto, essa regra pode ser relaxada quando o íon TR^{3+} encontra-se na presença de um campo ligante cuja simetria não apresenta centro de inversão. Nesse caso, ocorre uma mistura de configurações de paridades opostas ($4f^N$ e $4f^{N-1}5d$), tornando as transições intraconfiguracionais 4f permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado [27].

Figura 1.4. Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROCl e TROBr [28, 29].

Por outro lado, se o íon TR^{3+} está inserido em um sítio que apresenta centro de inversão, a regra de Laporte não é relaxada, e as transições $4f^N-4f^N$ permanecem estritamente proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico [27].

A interpretação dos espectros de absorção e emissão revela diversas características sobre a microsimetria em torno do íon TR^{3+} , sendo de grande utilidade no estudo da simetria de complexos e materiais inorgânicos. Desse modo, o estudo de materiais contendo íons Eu^{3+} é particularmente interessante devido à sua estrutura de níveis de energia. A partir dos dados espectrais é possível obter informações acerca de processos de desdobramento do campo ligante, transferência de energia, tempos de vida do nível emissor ($^5\text{D}_0$), rendimento quântico intrínseco, grupo pontual, parâmetros de intensidade etc. Os espectros de emissão deste íon apresentam, normalmente, bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,5,6}$ geralmente apresentam menor intensidade. Vale destacar que o íon Eu^{3+} atua como uma eficiente sonda espectroscópica.

1.2. Luminescência dos íons terras raras

O processo de emissão de fotoluminescência ocorre como resultado de uma transição eletrônica radiativa na qual o elétron decai de um estado mais energético para um estado menos energético [30]. Primeiramente, o elétron deve ser excitado para um estado de maior energia pela irradiação de luz UV ou visível, por exemplo. Após a excitação, os núcleos ajustam suas posições à nova situação excitada, de modo que as distâncias inter-atômicas são iguais às distâncias de equilíbrio pertencentes ao estado excitado. Durante o processo de relaxação geralmente não há emissão. O sistema pode retornar ao estado fundamental espontaneamente sob emissão de radiação do nível de menor energia do estado excitado. A emissão ocorre em uma energia menor do que a absorção devido ao processo de relaxação. A diferença de energia entre os máximos das bandas de absorção e de emissão de uma mesma transição é chamada de deslocamento Stokes.

A espectroscopia de luminescência consiste na medida e análises de vários recursos relacionados ao rendimento quântico e ao tempo de vida. O rendimento quântico é uma proporção entre o número de fótons emitidos para o número de fótons absorvidos. Os centros luminescentes – também conhecidos como íons ativadores – com os maiores rendimentos quânticos exibem uma maior intensidade de emissão. O tempo de vida está intimamente ligado ao tempo médio que o íon ativador gasta no estado excitado antes de retornar ao seu estado fundamental.

O rendimento quântico da luminescência e os tempos de vida são modificados por uma série de fatores que podem aumentar ou diminuir as perdas de energia. A intensidade luminescente dos íons ativadores é um fator intrinsecamente dependente de: 1) concentração desses íons no material; 2) capacidade de absorção no comprimento de onda de excitação e 3) seu rendimento quântico de emissão.

O espectro de emissão de luminescência representa a intensidade da luminescência medida na faixa de comprimentos de onda visível (ou UV, IV) com um comprimento de onda de excitação fixo. Por outro lado, um espectro de excitação é uma impressão da intensidade da luminescência em um dado comprimento de onda de emissão por uma faixa de comprimentos de onda da excitação. Assim, os espectros de excitação-emissão consistem numa imagem bidimensional que exhibe as intensidades da luminescência em função dos comprimentos de onda de excitação e emissão.

A medida de tempos de vida da luminescência requer uma fonte de luz pulsada, cuja duração é curta em relação ao tempo de vida de todo o processo de emissão. A intensidade da luminescência é então registrada em função do tempo. Todas as medidas experimentais podem ser realizadas à temperatura ambiente, ou baixas temperaturas (por exemplo, nitrogênio líquido ou hélio líquido) [30].

Vale destacar que nem todos os materiais apresentam o fenômeno de luminescência porque no processo geral de emissão há contribuições radiativas, bem como de *decaimento não-radiativo*.

Os íons TR^{3+} podem ser divididos em quatro grupos distintos em função de suas propriedades luminescentes [24, 31]:

- 1) Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$): não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos. São íons que apresentam configuração com subcamada 4f vazia ($4f^0$) ou totalmente preenchida ($4f^{14}$).
- 2) Gd^{3+} ($4f^7$): por apresentar a subcamada semipreenchida $4f^7$ e por isso mais estável, seu primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, apresenta energia cerca de 32000 cm^{-1} ($\sim 312\text{ nm}$) acima de seu nível fundamental, $^8S_{7/2}$. Esta característica torna o íon Gd^{3+} uma referência para investigar as propriedades luminescentes de sistemas semelhantes com o intuito de obter informações espectroscópicas de estados de transferência de carga, estados tripleto etc.
- 3) Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$): a diferença de energia considerável entre os níveis eletrônicos excitados e fundamentais destes íons corresponde à energia da radiação visível, podendo assim apresentar alta intensidade de luminescência.

4) Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$): seus compostos comumente apresentam baixa intensidade de luminescência, pois as pequenas diferenças de energia entre seus níveis eletrônicos favorecem processos de decaimentos não-radiativos a partir de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes.

Dentre os íons TR^{3+} que apresentam maiores intensidades de luminescência na região do visível estão os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . Devido ao fato de o principal nível emissor do íon Eu^{3+} (nível $^5\text{D}_0$) ser não-degenerado, os estudos dos desdobramentos de suas bandas de emissão em função do ambiente químico são mais reportados na literatura do que para os fósforos com térbio [32, 33].

Em alguns íons TR^{3+} , a diferença de energia entre o nível emissor e alguns níveis do termo fundamental corresponde à frequência da radiação visível. Dentre estas, algumas transições são extensivamente exploradas, a saber: a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , que frequentemente são as mais intensas observadas para estes íons, fazendo com que seus compostos apresentem emissões de cores vermelha (Eu^{3+}) (Figura 1.5) e verde (Tb^{3+}).

Figura 1.5. Cédula de Euro irradiada com 366 nm e o respectivo espectro de emissão registrado para o complexo de Eu^{3+} representando as cores laranja / vermelha [34].

O íon Gd^{3+} é um caso especial no estudo de materiais por não apresentar transições eletrônicas em energia menor que 32000 cm^{-1} . Portanto, este íon vem sendo utilizado como

referência no estudo das propriedades luminescentes de complexos com outros íons TR^{3+} . Complexos com o íon Gd^{3+} dificilmente apresentam transferência de energia intramolecular ligante- Gd^{3+} , pois as energias dos estados excitados dos ligantes orgânicos normalmente estão localizadas abaixo do primeiro nível emissor de menor energia ${}^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} . Desta forma, os complexos de Gd^{3+} são utilizados para estudar as propriedades luminescentes dos ligantes a partir de suas bandas de excitação e emissão. A semelhança dos valores entre os raios iônicos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em relação ao íon Gd^{3+} o torna um bom mimetizador químico desses íons. Portanto, matrizes inorgânicas contendo o íon gadolínio trivalente são utilizadas para obter informações sobre as transições de transferência de carga ligante-metal oriundas de bandas de absorção ou de emissão [35].

As principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia dos íons TR^{3+} são principalmente aquelas intrínseca ao íon livre (H_{IL}) e a perturbação do campo ligante (H_{CL}) que apresenta pequeno desdobramento. O hamiltoniano total (H_{tot}) de um íon TR^{3+} é dado por:

$$H_{tot} = H_{IL} + H_{CL} \quad (1)$$

Onde $H_{IL} = H_{Conf} + H_{re} + H_{SO}$. H_{Conf} corresponde à energia da configuração, H_{re} à energia relativa à repulsão intereletrônica e H_{SO} provém da interação spin-órbita. A interação dos elétrons 4f com o ambiente químico, apesar de fraca, é responsável pelo desdobramento dos subníveis ${}^{2S+1}L_J(M_J)$ em função da simetria ao redor do íon [36]. O termo H_{CL} é descrito na forma de operadores tensoriais de Racah [37].

A influência do mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) sobre a luminescência dos íons TR^{3+} foi descrito simultaneamente por Judd [38] e Ofelt [39] em 1962. Dois anos mais tarde Jørgensen e Judd estudaram o efeito do mecanismo de acoplamento dinâmico (AC) [40] sobre a intensidade das transições hipersensíveis. Perturbações de natureza elétrica e magnética provocadas pelo ambiente químico sobre o íon terra rara, tal como o mecanismo de acoplamento dinâmico, favorecem a relaxação das regras de seleção, intensificando as emissões das transições $4f^N-4f^N$.

Em 1942, Weissman [41] observou que o íon Eu^{3+} , em alguns compostos de coordenação, apresenta emissão bem mais intensa quando o sistema é excitado na transição do ligante. Nestes sistemas a energia absorvida pelo ligante é transferida ao íon Eu^{3+} , e a emissão apresentada é característica das transições 4f-4f do íon terra rara. A intensidade de emissão do íon Eu^{3+} se deve principalmente aos níveis emissores 5D_J que são mais populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois normalmente o ligante apresenta maior absortividade

molar do que o íon TR^{3+} [24]. Este efeito de transferência entre o ligante e o íon ativador é conhecido por “efeito antena”.

1.3 Reações por coprecipitação utilizando radiação ultrassônica

Matrizes de tungstatos e molibdatos são comumente preparadas pelo método cerâmico, o qual requer altas temperaturas ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), longo tempo de reação e geralmente sob atmosfera redutora. Isto acarreta um alto custo energético e nem sempre se alcança a homogeneidade desejada sobre as partículas [42]. Já o método Pechini utiliza a complexação de cátions em uma solução aquosa de ácido cítrico. A adição de etilenoglicol promove a esterificação. Após a polimerização, a segregação de cátions durante a decomposição térmica é mínima, devido à formação de poliéster de alta viscosidade. O composto é formado após a remoção da parte orgânica, o que pode influenciar na temperatura de cristalização do óxido [43]. Além de serem necessárias várias etapas, o método Pechini apresenta baixo rendimento, uma vez que se utiliza de polimerização e calcinação podendo ocasionar segregação de fases, tornando a confecção do material objetivado de difícil reprodutibilidade. Além disso, é considerado um método não ambientalmente amigável.

Por outro lado, o método por coprecipitação tem sido considerado uma das estratégias mais convenientes para a preparação de materiais luminescentes ativados por íons terras raras. É um método que apresenta tempo curto de reação, fácil operação de síntese, geralmente ocorre à temperatura ambiente, que também produz materiais de alta cristalinidade e tamanho de partícula controlável durante a síntese e, portanto, é um procedimento ambientalmente amigável [44–46].

A preparação por coprecipitação de matrizes de tungstatos e molibdatos dopadas com terras raras ($\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$; $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$; $\text{Ca}_2(\text{WO}_4)(\text{MoO}_4):\text{TR}^{3+}$ (este último material que consiste na sinergia simultânea das matrizes de CaWO_4 e CaMoO_4 será representado daqui por diante como $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (sendo M: W e Mo)) se apresentou mais rápida acoplando a técnica da radiação ultrassônica. No banho ultrassônico, as ondas sonoras passam através da mistura de precursores previamente solubilizados em água induzindo o crescimento dos nanocristais dos materiais luminescentes. O método ultrassônico também é deveras importante por evitar a aglomeração de partículas, uma vez que isto é desfavorável no que diz respeito às propriedades fotônicas dos materiais luminescentes [47, 48]. A síntese por coprecipitação acoplada a técnica de radiação ultrassônica dos tungstatos e molibdatos será abordada com maiores detalhes posteriormente.

Referências

- [1] EMSLEY, J., *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, 2011.
- [2] ASSUNÇÃO, I.P., O, O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras, Universidade de São Paulo, 2007.
- [3] BLASSE, G., The Eu^{3+} luminescence as a measure for chemical bond differences in solids. *Chem. Phys. Lett.* 1973, 20, 573–574.
- [4] QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; DOS SANTOS, R. M. B.; TEIXEIRA, K. C.; CREMONA, M.; GUEDES, M. A.; BRITO, H. F., Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. *Thin Solid Films* 2008, 517, 1096–1100.
- [5] DORENBOS, P.; ROGERS, E.G., Vacuum Referred Binding Energies of the Lanthanides in Transition Metal Oxide Compounds. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2014, 3, R150–R158.
- [6] SERRA, O.A., Rare Earths: Brazil x China. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 811–812.
- [7] BASU, S.; SANYASI NAIDU, B.; VISWANADH, B.; SUDARSAN, V.; JHA, S. N.; BHATTACHARYYA, D.; VATSA, R. K., Nature of WO_4 tetrahedra in blue light emitting CaWO_4 probed through the EXAFS technique. *RSC Adv.* 2014, 4, 15606.
- [8] DEVAKUMAR, B., HALAPPA, P., SHIVAKUMARA, C., $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor with tunable photoluminescence properties for near-UV WLEDs applications. *Dye. Pigment.* 2017, 137, 244–255.
- [9] SMET, P.F.; PARMENTIER, A.B.; POELMAN, D., Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, R37.
- [10] GEORGE, N.C.; DENAULT, K.A.; SESHADRI, R., Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2013, 43, 481–501.
- [11] ZHANG, Y.; GONG, W.; YU, J.; PANG, H.; SONG, Q.; NING, G., A new single-phase white-light-emitting $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphor: synthesis, luminescence and energy transfer. *RSC Adv.* 2015, 5, 62527–62533.
- [12] WEBER, E.M.J.; KAMINSKII, A.A.; WEBER, M.J., *Phosphor Handbook*, CRC Press, 2006.
- [13] BÜNZLI, J.G.; CHOPPIN, G.R., Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 1990, 46, 1797.
- [14] ATWOOD, D., *The Rare Earth Elements. Fundamentals and Applications*, 2013.
- [15] COTTON, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2006.
- [16] BÜNZLI, J.-C.G.; PIGUET, C., Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 1048.
- [17] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C., *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 1994.
- [18] LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W., *Rare Earth Electronic*

- Structures and Trends in Properties. *Rare Earths* 2015, 123–139.
- [19] BINNEMANS, K., Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* 2009, *109*, 4283–374.
- [20] WYBOURNE, B.G., The fascination of the rare earths—then, now and in the future. *J. Alloys Compd.* 2004, *380*, 96–100.
- [21] LUCAS, J.; LUCAS, P.; LE MERCIER, T.; ROLLAT, A.; DAVENPORT, W., Introduction to Rare Earth Luminescent Materials, in: *Rare Earths*, Elsevier, 2015, pp. 251–280.
- [22] DORENBOS, P., Locating lanthanide impurity levels in the forbidden band of host crystals. *J. Lumin.* 2004, *108*, 301–305.
- [23] BINNEMANS, K., Interpretation of europium (III) spectra. *Coord. Chem. Rev.* 2015, *295*, 1–45.
- [24] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S., Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK 2009.
- [25] SHANNON, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, *A32*, 751–767.
- [26] SHANNON, R.D., Prewitt, C.T., Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969, *25*, 925–946.
- [27] DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA, E. F., Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2000, *196*, 165–195.
- [28] RODRIGUES, L.C.V., Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras, Universidade de São Paulo, 2012.
- [29] HÖLSÄ, J., LAMMINMÄKI, R.-J., Analysis of the 4fⁿ energy-level structure of the RE³⁺ ions in REOCl. *J. Lumin.* 1996, *69*, 311–317.
- [30] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G., Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005.
- [31] BUONO-CORE, G.E., LI, H., MARCINIAK, B., Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.* 1990, *99*, 55–87.
- [32] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; SIMAS, A. M.; DE SÁ, G. F., Photoluminescence of Europium (III) Dithiocarbamate Complexes: Electronic Structure, Charge Transfer and Energy Transfer. *J. Phys. Chem. A* 2006, *110*, 2510–2516.
- [33] TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; VIERTLER, H.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A.; CREMONA, M., Synthesis and luminescent properties of Eu³⁺-complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu–ACIND complex. *Polyhedron* 2006, *25*, 3488–3494.
- [34] BÜNZLI, J.-C.G.; ELISEEVA, S. V., Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chem. Sci.* 2013, *4*, 1939.
- [35] BLASSE, G.; KEMMLER-SACK, S., Low-Temperature Luminescence in Eu³⁺-Doped Tungstates

- of the Perovskite Stacking-Variant Type. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie* 1983, 87, 352–355.
- [36] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D., Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Quim. Nova* 2003, 26, 889–895.
- [37] SASTRI, V. R.; PERUMAREDDI, J. R.; RAO, V. R.; RAYUDU, G. V. S.; BÜNZLI, J.-C., Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes, 1st ed., Elsevier, Amsterdam 2003.
- [38] JUDD, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 1962, 127, 750–761.
- [39] OFELT, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 511.
- [40] JØRGENSEN, C.K.; JUDD, B.R., Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.* 1964, 8, 281–290.
- [41] WEISSMAN, S.I., Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 214–217.
- [42] KACZMAREK, A.M.; VAN DEUN, R., Rare earth tungstate and molybdate compounds - from 0D to 3D architectures. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 8835–8848.
- [43] KODAIRA, C.A., Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras. São Paulo, 2004, 156p. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2003.
- [44] BARBOSA, H.P.; KAI, J.; SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F., Luminescence investigation of R³⁺-doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *J. Lumin.* 2016, 170, 736–742.
- [45] ZHANG, Q.; MENG, Q.; SUN, W., The concentration dependence of luminescent properties for Eu³⁺ doped CaWO₄ micron spherical phosphors. *Opt. Mater.* 2013, 35, 915–922.
- [46] QIN, X.; LIU, X.; HUANG, W.; BETTINELLI, M.; LIU, X., Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. *Chem. Rev.* 2017, 117, 4488–4527.
- [47] ZHOU, X.J.; ZHOU, T.H.; LI, Y.M.; FENG, Q.C., Synthesis and Spectroscopic Properties of LiY(WO₄)(MoO₄):Eu³⁺ Red Phosphors for White LEDs. *Appl. Mech. Mater.* 2011, 117–119, 1323–1329.
- [48] CZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. *J. Colloid Interface Sci.* 2009, 330, 227–236.

Capítulo 2

Objetivos

Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi preparar os materiais CaWO_4 , CaMoO_4 , $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados e codopados com íons TR^{3+} (TR^{3+} : Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) pelo método da coprecipitação acoplado ao método ultrassônico a fim de investigar as propriedades fotoluminescentes, buscando materiais que emitam na região do branco para aplicação em LEDs. A seguir, são apresentados os objetivos específicos:

- Caracterizar os fósforos $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M: W e Mo) por meio das técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTG), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas dopados com Eu^{3+} para obter informações sobre tempos de vida (τ), coeficiente de emissão espontânea (A_{ij}), parâmetros de intensidade (Ω_λ e R_{ij}), eficiência quântica de emissão (η), e a cor da emissão dos materiais luminescentes, a partir das coordenadas de cor (x,y), com base nos dados fornecidos pela “*Comission Intenationale d’Eclairage*” (CIE).
- Desenvolver LEDs contendo os materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M: W e Mo) a fim de adquirir modulação de luz branca quente/fria para aplicação em dispositivos de iluminação no estado sólido.

Capítulo 3

Terras raras e seus compostos

- 3.1 Iluminação do estado sólido - LEDs
- 3.2 Fósforos conversores de luz branca aplicados em LED
- 3.3 A Luz como referência ao relógio biológico
- 3.4 A Luz azul e os LEDs: dualidade da luz azul na saúde humana
- 3.5 Tungstatos e molibdatos de terras raras
- 3.6 Espectroscopia do íon Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}
- 3.7 Métodos de preparação

3.1 Iluminação do estado sólido - LEDs

A tecnologia de diodos emissores de luz (LEDs) que emitem luz visível começou na década de 1960 com um dispositivo emissor vermelho baseado em Ga(As,P) [1]. Na década de 1990 houve um avanço que abriu novas possibilidades: a luz branca, que é o mais importante para o projeto de fontes de iluminação artificial, tornou-se possível a partir da combinação de diferentes LEDs: azul, verde e vermelho. Assim, a cor da luz emitida pode ser variada partindo das três cores primárias azul, verde e vermelha. Com isto, é possível atingir diferentes tons de branco variando apenas a intensidade da luz de cada um dos LEDs monocromáticos, que é simplesmente realizada mudando a corrente de cada LED.

Algumas das desvantagens dos LEDs são, entre outros, o alto custo, a fraca eficiência quântica de LEDs verdes (que é a metade dos LEDs azuis) e diferentes tempos de desgaste com o uso contínuo [2, 3]. Como consequência, as combinações de LEDs de cores diferentes são aplicações muito pontuais.

Os materiais luminescentes dopados com íons terras raras vêm sendo investigados extensamente devido à demanda crescente de fontes de luz de maior eficiência energética e painéis luminescentes. O desenvolvimento desses materiais tem sido voltado para a criação de dispositivos optoeletrônicos como: diodos emissores de luz branca e *displays* com alta eficiência [4–7]. As lâmpadas tradicionais (incandescentes) são ineficientes em energia, uma vez que apenas uma pequena quantidade (3 – 5 %) da energia elétrica é convertida em luz visível. Por outro lado, as lâmpadas fluorescentes convencionais dependem da descarga de gases ali contidos.

Os fósforos de terras raras são utilizados em aplicações de LED branco devido às propriedades únicas de luminescência dos íons TR^{3+} , em contraste com outros ativadores, como metais de transição *d*.

Os íons terras raras podem ser excitados a partir da absorção sucessiva dos fótons bombeados por um único íon ou transferência da energia absorvida por íons vizinhos [8, 9]. Outro processo de transferência de energia que melhora a eficiência de fósforos dopados é o processo de transição em cascata [10].

Atualmente, os fósforos utilizados em lâmpadas fluorescentes são eficientes na conversão dos fótons UV em luz visível, excitados pelo vapor de Hg. Esta conversão apresenta alta eficiência quântica, pois um fóton UV emitido por vapor de Hg é convertido em exatamente um fóton visível, o que se relaciona com eficiência de conversão de 100 % [11]. Entretanto, se a conversão é considerada em termos de energia, a eficiência é muito mais baixa. Assim, o

papel do UV é imprescindível nos processos de transição em cascata. LEDs com materiais dopados com íons TR^{3+} podem emitir diversas cores sob excitação UV, resultando na emissão de luz branca.

Em suma, materiais luminescentes dopados com íons TR^{3+} vêm mostrando aprimoramento significativo acerca das características luminescentes. O esforço na pesquisa de terras raras proporcionará maior desempenho de luminescência e produção mais barata, que são imperativos nas aplicações de LEDs comerciais.

3.2 Fósforos conversores de luz branca aplicados em LED

A maioria dos LEDs brancos compreende a combinação de um LED emissor azul e um ou mais materiais luminescentes aplicados de tal forma que a luz azul pode excitar o material luminescente para permitir a fluorescência de menor energia (comprimento de onda mais longo) [1]. A técnica mais acessível para a geração de luz branca consiste na mistura de dois comprimentos de onda com uma relação de potência específica, por exemplo, a combinação de uma fonte de luz azul de ~ 420 nm com uma fonte de luz de ~ 564 nm.

A configuração de um LED emissor branco constituído de um fósforo amarelo e um LED azul é a seguinte: a luz azul emitida pelo LED é parcialmente absorvida pelas partículas do fósforo e parcialmente transmitida através da camada de fósforo. A luz azul absorvida pelo fósforo é convertida em emissão amarela. A luz azul transmitida e a luz amarela emitida acabam se somando e produzindo a luz branca emitida pelo dispositivo LED. A combinação de material emissor com LED azul é denominada processo de empacotamento e depende do *design* do LED, isto é, o LED que se encontra fixo estará em contato com o material luminescente (Figura 3.1).

Figura 3.1. Processo de obtenção de um LED conversor de luz branca.

Os LEDs de SMD (dispositivos montados em superfície) apresentam uma tecnologia que tem por objetivo reduzir o espaço ocupado por componentes tradicionais como resistências, diodos e transistores. LEDs SMD podem ser usados em diversas aplicações de iluminação, que variam de lâmpadas até a aviação, automotores e sinais de trânsito. Eles também são usados para iluminar relógios, transmitir informações de unidades de controle remoto e indicar números em relógios digitais. Algumas das vantagens que os LEDs SMD têm sobre lâmpadas elétricas incluem menor consumo de energia e maior durabilidade. LEDs SMD são tipicamente mais duráveis pois são projetados com maior resistência, e usam uma comutação mais rápida (processo que ocorre quando um circuito elétrico é desviado de um condutor para outro). O dispositivo SMD é fabricado da seguinte forma: o material luminescente com partículas de tamanho micrométrico (entre 5-20 μm) é misturado com um silicone transparente empregado como aglutinante. Esta suspensão é então transferida para um dispositivo de distribuição que permite uma dosagem precisa de volumes bem definidos de misturas de líquidos viscosos [1]. O molde do LED é preenchido com a suspensão por meio do dispensador e, finalmente, movido para um gabinete de aquecimento de cura do silicone. As vantagens dos LEDs em relação às tecnologias de iluminação comuns incluem: melhor eficiência energética, vida útil mais longa e – especialmente no caso de dispositivos emissores azuis e brancos – ausência de Hg. Atualmente, os LEDs brancos são a tecnologia dominante de telas e monitores LCD.

O *design* de LED com fósforos emissores de luz para aplicações em sistemas de iluminação precisa obedecer a dois parâmetros-chave que descrevem a qualidade da luz emitida: a temperatura de cor correlata (CCT) e o índice de rendimento de cor (CRI) [1]. A CCT descreve a aparência de cor da fonte de luz branca e é medida em Kelvin. O intervalo de luz branca vai de 2500 K (branco quente) até 5000 K (branco neutro), acima de 6000 K a denominação de cor é branca fria que obedece ao locus de Planck na radiação do corpo negro. No caso do CRI, é uma escala que indica o quão bem a fonte de luz reproduz as cores, em uma escala de 0 a 100, comparado com uma fonte de luz referencial da temperatura de cor similar. As luzes de lâmpadas incandescentes e do sol apresentam um espectro de emissão contínua na faixa do visível e apresentam um CRI igual a 100. Vale destacar que a iluminação artificial de ambientes (residências, escritórios *etc.*) requer CRI em torno de 80 [1].

3.3 A Luz como referência ao relógio biológico

Recentemente, vários grupos de pesquisas biológicas têm reportado que os perfis espectrais da luz emitida pela iluminação artificial apresenta um grande impacto no *ciclo circadiano*, nos níveis de performance cognitiva e nos níveis de alerta [12]. Descobertas recentes confirmam que o brilho da luz artificial pode ser usado em aplicações terapêuticas tais como: problemas de sono, depressão, distúrbios do sono associados ao mal de *Parkinson*, consequências à saúde relacionadas à mudança de trabalho e reinício do relógio biológico relacionado ao ciclo circadiano, bem como o *jet lag* – que é uma descompensação horária causada em um indivíduo quando troca de fuso horário [12]. Já é notório que a luz artificial interfere nos processos naturais, bloqueando a produção de melatonina e, portanto, afeta o ciclo circadiano. Foi observado que a luz azul perturba os processos biológicos dos organismos vivos muito mais do que as outras cores. Por exemplo, a exposição à luz azul em período noturno pode ser prejudicial à saúde.

Portanto, é importante otimizar as fontes de iluminação de interiores, como os LEDs, que se apresentam como excelentes candidatos ao desenvolvimento da qualidade de cores. Uma vez que, para iluminação de interiores é mais adequado o uso de fontes com maior contribuição de luz vermelha (luz branca quente) pois provoca no ser humano a sensação de conforto. Por outro lado, para iluminação pública é necessário que haja maior contribuição da luz azul (luz branca fria) por aumentar o nível de alerta.

Em 2017, foram agraciados com o Prêmio Nobel de Medicina os pesquisadores Jeffrey C. Hall, Michael Rosbash e Michael W. Young por suas descobertas dos mecanismos moleculares no controle do ciclo circadiano [13]. Os pesquisadores isolaram um gene que controla o ritmo biológico diário. Utilizando moscas de frutas como organismo padrão, eles demonstraram que esse gene codifica uma proteína que se acumula na célula durante a noite, e posteriormente é degradada durante o dia. Posteriormente, identificaram componentes de proteína adicionais deste ciclo que regula o mecanismo de automanutenção na célula. Neste caso, foi evidenciado que os relógios biológicos funcionam pelos mesmos princípios em células de outros organismos multicelulares, inclusive dos seres humanos.

O relógio biológico humano adapta a fisiologia às diferentes fases do dia, com extrema precisão, regulando funções críticas como: metabolismo, níveis hormonais, sono, temperatura corporal e comportamento. O bem-estar é afetado quando existe um desajuste temporário entre o ambiente externo e o relógio biológico, por exemplo, quando se faz uma viagem com fusos horários e acaba por experimentar o *jet lag* [14].

Também foi reportado que não só plantas, mas também animais e seres humanos, possuem um relógio biológico que ajuda a preparar a fisiologia para as flutuações do dia. Esta adaptação regular é referida como o ritmo circadiano, originado a partir das palavras latinas *circa* significando “ao redor” e *dies* significando “dia”.

O relógio biológico está envolvido em muitos aspectos da complexa fisiologia humana. Agora é possível saber que todos os organismos multicelulares utilizam um mecanismo similar para controlar os ritmos circadianos. Grande parte dos genes são regulados pelo relógio biológico e, portanto, um ritmo circadiano cuidadosamente calibrado adapta a fisiologia às diferentes fases do dia (Figura 3.2). Desde as descobertas dos laureados, a bioquímica circadiana tornou-se um campo de pesquisa vasto e altamente dinâmico, com implicações para a saúde e bem-estar [13].

Figura 3.2. O relógio circadiano antecipa e adapta a fisiologia humana a diferentes fases do dia, ajudando a regular os padrões de sono, comportamento alimentar, liberação de hormônios e temperatura corporal.

3.4 A Luz azul e os LEDs: dualidade da luz azul na saúde humana

Nossa adaptação à luz ambiente é alcançada por duas vias clássicas: “formadora de imagem” (FI) e “não formadora de imagem” (NFI) [15]. A via “formadora de imagem” (FI) fornece uma alta resolução espacial e temporal, permite detectar e rastrear objetos no mundo visual, tem início com a absorção de fótons pelas opsinas: moléculas existentes nos segmentos externos dos fotorreceptores clássicos: cones e bastonetes. A segunda via, atualmente conhecida como a via “não-formadora de imagem” (NFI), fornece uma medida da luminância ambiental. Nos mamíferos a via NFI é mediada por cones, bastonetes e as células ganglionares

intrinsecamente fotossensíveis: ipRGCs (do inglês, *Intrinsically Photosensitive Retinal Ganglion Cells*). As ipRGCs além de serem diretamente fotossensíveis, são participantes fundamentais na sincronização dos ritmos circadianos, como os ciclos de claro-escuro. A melanopsina é um pigmento fotossensível constituinte de 1 – 2 % das ipRGCs da retina dos mamíferos adultos. As ipRGCs e melanopsina apresentam pico de sensibilidade em torno de 480 nm, na porção azul do espectro visível, e combina exatamente com a atividade máxima da fotodinâmica circadiana, regulação do diâmetro pupilar, supressão leve do hormônio melatonina e leve aumento da dor causada pela enxaqueca (Figura 3.3) [16].

Compreender a função da melanopsina permite reconhecer os efeitos fisiológicos da luz azul, que é cada vez mais importante na sociedade moderna [16]. Após a invenção da lâmpada incandescente no final do século XIX, seguidas de lâmpadas halógenas e lâmpadas fluorescentes no século XX, o fácil acesso à luz durante a noite, alterou o estilo de vida da humanidade, a produtividade e a educação. Uma das inovações recentes no século XXI de grande benefício para a humanidade é o diodo emissor de luz (LED), representado pelo Prêmio Nobel de Física 2014 com a invenção do LED azul.

Figura 3.3. Espectros de atividade dos bastonetes e cones S, ipRGCs, R, M e L com sensibilidade máxima em 420, 480, 500, 530 e 560 nm, respectivamente. Espectros de emissão das lâmpadas fluorescentes (linha preta) e luz solar, adaptado da referência [17].

Como visto anteriormente, as vantagens da iluminação LED sobre lâmpadas halógenas são, entre outras, maior eficiência, menor geração de calor e longa duração. Muitos países iniciaram projetos para a inclusão de LEDs em iluminação pública a fim de economizar energia. Atualmente, o método mais aplicado para lâmpadas LED usa uma combinação de LED azul em 460 nm e um fósforo emissor amarelo de largo espectro para produzir a luz branca. Por outro lado, a revolução do LED mostrou uma desvantagem até então não concebida: ele também

fornece uma quantidade maior de luz azul em comparação com outras fontes de luz. A componente azul da luz é conhecida por ter efeitos na saúde humana. Conforme supracitado, durante o dia se fazem necessárias a sincronização do ciclo circadiano e a ativação das funções NFI. A exposição à luz também é utilizada como terapêutica eficaz no tratamento da depressão e distúrbios do sono circadiano, denominado como “fototerapia” [18].

Enquanto a componente azul da luz do dia atinge seu pico ao meio-dia, o uso extensivo de LEDs possivelmente estende a exposição da luz azul em quantidade relativamente elevadas ao longo do dia e da noite. Assim, em comparação com outras tecnologias de iluminação, os riscos potenciais de exposição prolongada da luz artificial à saúde, cognição e envelhecimento não podem ser descartados.

A luz é conhecida por afetar a cronobiologia humana mais do que qualquer droga no mercado [19]. Uma vez que monitores de computador, *tablets* e *smartphones* apresentam altas intensidades de luz azul, eles podem constituir um fator de risco para distúrbios do sono e circadiano. Estudos epidemiológicos mostram uma associação negativa entre o uso de dispositivos eletrônicos durante a noite e o sono. De acordo com um estudo recentemente publicado, o uso de um *tablet* durante a noite, antes de dormir, induz o atraso da fase circadiana e a supressão da melatonina, altera a qualidade do sono e reduz o desempenho cognitivo na manhã subsequente [20].

Além dos impactos cronobiológicos, as telas de LED podem apresentar fototoxicidade para os olhos. A luz azul tem a energia de fóton mais alta no espectro visível e penetra sem obstáculos através da córnea para alcançar a retina, o que pode resultar em danos, num fenômeno conhecido pelos oftalmologistas como o “risco de luz azul”. Assim, o bloqueio da luz azul protege a retina de danos leves em camundongos. Este achado pode ter implicações para a prevenção da degeneração ocular relacionada à idade em humanos.

Desde o primeiro *International Symposium of the Blue Light Society* realizado em Tóquio em 2013, a ideia de proteção à exposição prolongada por luz azul vem se propagando devido à fototoxicidade. Também se fez necessário aumentar a conscientização pública sobre o uso apropriado de dispositivos que emitem luz e que são ricos em emissão azul, a fim de proteger a população e em particular os mais jovens, do impacto potencialmente prejudicial das telas LED.

Assim, torna-se imperativo o aumento da produção de LEDs brancos para iluminação no estado sólido de forma consciente – com maior porção de emissão no vermelho do que no azul.

Para sobrepujar o obstáculo acerca de materiais aplicados a iluminação no estado sólido, têm-se criado LEDs cada vez mais potentes a fim de alcançar a demanda mundial. Entretanto,

para iluminação de interiores, é preferível o uso de fontes de luz branca que apresentem uma contribuição na região do vermelho (branco quente), pois isto se relaciona com o conforto visual. Já para iluminação de exteriores faz-se o uso de LEDs brancos mais deslocados para a região do azul (branco frio), uma vez que se apresenta financeiramente mais barato.

Entretanto, os LEDs brancos comuns constituídos por YAG:Ce³⁺ são incapazes de emitir o branco quente uma vez que inexistente contribuição da região vermelha [21]. Assim, torna-se imperativo a busca por LEDs que possam apresentar sintonia de cor entre o branco frio (*cool*) e branco quente (*warm*) com a constituição do contribuinte da emissão vermelha.

Portanto, justifica-se a preparação de materiais luminescentes com diferentes íons TR³⁺ a fim de sintonizar as cores de emissão em busca da emissão branca. Ademais, os íons ativadores Eu³⁺ e Sm³⁺ apresentam bandas finas, oriundas de transições 4f que são imprescindíveis para a emissão na região do vermelho. Esses materiais aplicados em LEDs e WLEDs apresentam a característica intrínseca de emitir luz branca com alta eficiência quântica, sem perdas térmicas e capacidade de sintonizar sua emissão entre o branco frio ao branco quente partindo de uma única fonte de excitação UV.

3.5 Tungstatos e molibdatos de terras raras

Após a descoberta dos raios X em 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, a ciência começou a desbravar um novo mundo acerca dos materiais luminescentes. Röntgen notou que uma tela constituída de hexacianetoplatinado de bário tornava-se fluorescente quando localizada próxima a um tubo a vácuo no qual trabalhava. Para o pesquisador, era intrigante observar o brilho da tela mesmo que o tubo estivesse fechado por um pano ou papel preto e opaco [22, 23]. Em 1897, o brilho radiofluorescente das scheelitas (CaWO₄) foi descoberto por Arnold e Precht [22]. As aplicações de raios X para a medicina evoluíram em paralelo com o desenvolvimento de materiais luminescentes desenvolvidos para este destino.

A fluoroscopia consiste numa técnica utilizada quando um exame do corpo do paciente em tempo real se faz necessário. Algumas das utilizações incluem o posicionamento de implantes ortopédicos, cateteres e marca-passos durante a cirurgia, visualizando o movimento dos agentes de contraste através do corpo e estudando o movimento das partes do corpo [24].

Geralmente, na aplicação de imageamento da medicina, os cintiladores são materiais que absorvem os fótons incidentes de alta energia (por exemplo: raios X). Como é da natureza desses materiais, a energia armazenada é imediatamente convertida em um grande número de fótons visíveis ou da faixa UV, que na maioria dos instrumentos de imageamento médico é

diretamente detectado por fotomultiplicadores ou CCDs [25]. Os tubos de raios catódicos, usados em monitores de computadores e televisores antigos, já foram substituídos por *displays* de plasma, LED e outras tecnologias de telas finas. Em todas elas há fósforos que empregam TR em sua constituição, uma vez que são altamente luminescentes. Fósforos com ítrio, európio e térbio são largamente usados em lâmpadas, painéis e televisores. Ademais, todos são essenciais para telas de computadores, telefones celulares e painéis de veículos [26].

As scheelitas consistem numa matriz de tungstato de cálcio, CaWO_4 , com estrutura tetragonal ($I4_1/a$) onde os tetraedros WO_4 compartilham os átomos de oxigênios com os poliedros formados por CaO_8 . Na natureza, as terras raras podem facilmente substituir o íon Ca^{2+} e se tornarem centros luminescentes em tais ambientes cristalográficos [27].

A espectroscopia de luminescência é um método amplamente utilizado para estudar a distribuição de TR em scheelitas oriundas de reservas minerais [28]. Muitas comparações foram feitas entre os materiais puros e dopados, mostrando que o grupamento $[\text{WO}_4]^{2-}$ é o responsável pela emissão de cor azul da scheelita [28].

O CaWO_4 ainda é utilizado como um material de referência para fósforos excitados por UV em virtude do seu alto rendimento quântico de 84 % para converter a radiação de 50 – 270 nm para luz visível. Devido à forte absorção do Eu^{3+} em molibdatos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ e tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$, esses materiais são também utilizados em fósforos emissores de cor vermelha em LEDs UV [29].

As propriedades características dos materiais luminescentes são obtidas por meio da dopagem da matriz hospedeira com um íon ativador e/ou um íon sensibilizador [30, 31]. O íon ativador é um centro que absorve a energia de excitação e converte em emissão de luz na região espectral do visível ou infravermelho (Figura 3.4 esquerda).

Figura 3.4. a) Processo da luminescência de um ativador (A) dopado em uma matriz (H) e b) Transferência de energia de um sensibilizador S para um ativador A. Adaptado de [31].

Quando um ativador, com emissão desejada, não apresenta absorção significativa para uma determinada energia de excitação, aplica-se um sensibilizador que absorva a energia de excitação. Consequentemente, ocorre a transferência de energia para o íon ativador que emite sua luminescência característica ([Figura 3.4 direita](#)).

A combinação de matrizes CaWO_4 e CaMoO_4 emissoras de cor azul juntamente com emissores de cor verde e vermelha, oriundas das transições intraconfiguracionais do Tb^{3+} e Eu^{3+} , permitiram o desenvolvimento de lâmpadas brancas com propriedades superiores. De fato, as últimas décadas testemunharam um crescimento exponencial nas estratégias de síntese para os fósforos ativados com íons TR com propriedades ópticas singulares [32, 33].

Os compostos de tungstatos/molibdatos de terras raras apresentam uma longa história de aplicações práticas devido às suas propriedades luminescentes bastante peculiares [34]. Na maioria dos casos, estas estruturas consistem em um íon ativador dopados em uma matriz hospedeira, com propriedades luminescentes bem definidas. Nestes estudos, a componente vermelha é analisada para ser ativada juntamente com outros fósforos (verde e azul) para obter uma luz branca, pela combinação dessas três cores.

Nos materiais CaWO_4 e CaMoO_4 o cátion metálico (W e Mo) está circundado por quatro átomos de oxigênio e um ambiente químico tetraédrico regular, com grupo espacial $I4_1/a$ (grupo pontual S_4). O processo de transferência de carga ocorre do orbital 2p do oxigênio para o orbital 4d e 5d do cátion M^{6+} (Mo e W, respectivamente) [35]. Para a matriz de tungstato, o estado fundamental corresponde ao nível: $^1A_1 (4d/5d^0 - M^{6+} (M: W, Mo) / 2p^6 - O^{2-})$ e o estado excitado de mais baixa energia é o resultado do desdobramento do nível $^3T_1 (4d/5d^1 - M^{5+} / 2p^5 - O^-)$.

Ambos tungstatos e molibdatos apresentam uma larga e intensa banda na região do UV-próximo devido à transferência de carga relativa ao oxigênio e W, ou Mo. As matrizes de tungstato de cálcio (CaWO_4) dopadas com íons terras raras vem mostrando propriedades luminescentes com potenciais aplicações em diversos campos como: fibra óptica, OLEDs, dispositivos fotovoltaicos, materiais luminescentes, entre muitos [36–40]. Ademais, as matrizes de tungstato $[\text{WO}_4]^{2-}$ constituem uma importante família de fósforos devido à sua alta estabilidade térmica e comportamento óptico deveras interessante [41–43]. A matriz de CaWO_4 (ou CaMoO_4) pode ser dopada e ativada com excitação no ultravioleta próximo para aplicação em WLEDs devido à transferência de energia eficiente dos grupamentos tetragonais de tungstatos $[\text{WO}_4]^{2-}$ para os íons terras raras ativadores (TR^{3+}) [44]. Além disso, quando a matriz é dopada com Eu^{3+} ou Tb^{3+} torna-se evidente a presença da banda de transferência de carga metal ligante (LMCT) $O^{2-}(2p) \rightarrow \text{Eu}^{3+}(4f)$, $O^{2-}(2p) \rightarrow W^{VI}(5d)$ e a banda de transição $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$

do Tb^{3+} , bem como as transições intraconfiguracionais 4f, que podem aumentar consideravelmente a eficiência luminescente desses materiais.

Neste trabalho está descrita a incorporação simultânea dos íons Dy^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . Esta combinação se concretiza uma vez que o íon Dy^{3+} pode atuar como um sensibilizador e transferir parcialmente energia do estado $^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis emissores $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_0$ do Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. Além disto, o íon Tb^{3+} atua como ótimo sensibilizador do íon Eu^{3+} , transferindo parte da energia do seu nível $^5\text{D}_4$ para os níveis emissores $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} [45, 46]. Assim, a cor branca de emissão é oriunda da combinação das bandas de emissão verde (Tb^{3+} ~545 nm), amarela (Dy^{3+} ~576 nm) e vermelha (Eu^{3+} ~614 nm), que pode ser aplicada eficientemente em LEDs brancos [47].

Normalmente, luminóforos aplicados em LEDs brancos são baseados em dois ou três tipos de fósforos diferentes consistindo nas cores de emissão azul, verde e vermelho, exibindo diferentes tempos de degradação e diferentes taxas de estabilidade térmica [48]. A mistura física de diferentes fósforos emissores pode resultar em baixa reprodutibilidade e baixo Índice de Rendimento de Cor (CRI). Outro gargalo que acomete esta área inclui a alta Temperatura de Cor Correlata (CCT > 7000 K) devido à falta da componente de luz vermelha de emissão que limita suas múltiplas aplicações [49, 50].

Essas desvantagens podem ser superadas usando diferentes íons ativadores em uma mesma matriz hospedeira conhecida como fósforo monofásico de emissão de luz branca – a qual normalmente é excitada por radiação UV. Este tipo de material luminescente apresenta grande vantagem como: alto rendimento de cor, alta eficiência luminescente e menor custo de fabricação, uma vez que são excelentes alternativas para aplicações em LEDs e em diodos emissores de luz branca (WLEDs). Geralmente, os materiais monofásicos aplicados em WLEDs funcionam como resultado de transferência de energia (TE) não radiativa de um sensibilizador para íons ativadores como uma maneira eficiente de obter uma luz branca quente (CCT < 7000 K).

A combinação das emissões amarela (oriunda do YAG:Ce^{3+}) e azul (LED emissor) para obtenção da luz branca tem sido uma estratégia marcante na aplicação de LEDs emissores. Mas a intensidade de emissão amarela do fósforo é muito inferior à emissão azul que sai do dispositivo, o que induz a uma luz levemente azulada, sendo inadequada para iluminação diária. Assim, outras abordagens vêm sendo usadas para produzir luz branca. Mesmo que o processo baseado na combinação [LED + fósforo] seja o mais promissor, algumas outras ideias – como adaptar o diodo com pontos quânticos – são fortemente levados em consideração [51]. LED orgânicos (OLEDs) também estão envolvidos no desenvolvimento de novas iluminação.

Enquanto os LEDs são mais aplicados a fontes de luz pontual, os OLEDs são adequados para áreas de maior extensão e iluminação difusa. As principais vantagens dos OLEDs estão no custo e na versatilidade ajustável, mas atingem seus limites na estabilidade térmica e química, impactando seu desempenho a longo prazo.

Em geral, o material luminescente destinado ao LED branco deve apresentar absorção suficiente no comprimento de onda de emissão do diodo azul, seu rendimento quântico precisa ser elevado sob a excitação UV e a largura à meia altura da banda de emissão deve ser tão pequena possível, a fim de obter uma intensidade luminosa que seja praticável e reproduzível [52]. Partindo desses princípios, torna-se de grande utilidade a dopagem de íons terras raras (TR^{3+}) como íons ativadores nas matrizes de tungstato e molibdato.

Os tungstatos/molibdatos de terra rara e tungstatos/molibdatos de metais alcalinos terrosos dopados com íons TR^{3+} são preparados com mais frequência a partir da síntese convencional de estado sólido [53] ou crescimento de cristais [54]. A reação do estado sólido, apesar de ser energeticamente dispendiosa, apresenta vantagens, como a disponibilidade de precursores e potencial de produção em escala industrial. É importante ressaltar que esses métodos de preparação são mais utilizados para aplicação em cintiladores.

Nos últimos anos há um interesse gradativo nos materiais luminescentes de tungstatos/molibdatos de terras raras no que diz respeito à produção de materiais que apresentem tamanho de partículas micro e nano, com novas propriedades luminescentes inéditas.

3.6 Espectroscopia dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}

Uma das principais aplicações de materiais luminescentes a base de terras raras está em *displays* coloridos, nos quais são usadas para produzir as três cores primárias: vermelho, azul e verde. As transições responsáveis por essas cores são $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (Figura 3.5), emissão em 614 nm (vermelha), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , emissão em 545 nm (verde) e a transição $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$ do íon Eu^{2+} , emissão em 450 nm (azul) [55].

Dentre os íons TR, o Eu^{3+} tem sido um dos mais estudados. Quando comparado às demais TR, os espectros de absorção e de emissão do íon Eu^{3+} apresentam maiores facilidades de interpretação dos seus dados espectroscópicos [56]. O campo ligante pode ser tratado como uma pequena perturbação dos níveis eletrônicos do íon Eu^{3+} (Figura 3.5 esquerda) [57]. Por isto, os baricentros dos níveis de energia do íon TR^{3+} se assemelham aos respectivos níveis de energia do íon livre.

No íon Eu^{3+} , a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ envolve dois níveis não degenerados, apresentando um único pico não desdobrado; vale ressaltar que se essa transição for observada é possível inferir que o íon Eu^{3+} está localizado em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais S_n , C_n , C_{nh} ou C_{nv} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ por ser permitida por mecanismo de dipolo magnético é utilizada como referência na análise de dados espectrais de compostos com Eu^{3+} , visto que sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico.

Figura 3.5. Diagrama esquemático dos níveis de energia envolvidos no processo de luminescência dos íons terras raras: Esquerda) Eu^{3+} e Direita) Tb^{3+} .

Por outro lado, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta caráter hipersensível podendo variar sua intensidade em até 200 vezes em função da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ normalmente é observada e apresenta uma considerável sensibilidade ao ambiente químico. As transições proibidas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ apresentam baixa intensidade.

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica $4f^8$ que apresenta níveis de energia igual ao do íon európio, porém com seus níveis J invertidos (Figura 3.5 direita). Portanto, o íon Tb^{3+} apresenta o nível fundamental igual a $^7\text{F}_6$ e seu primeiro estado emissor é o nível $^5\text{D}_4$. Devido à alta degenerescência desses níveis (nonadegenerado – baixa simetria), ambas as atribuições das transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ a partir dos espectros de absorção e emissão do íon Tb^{3+} são mais complexos quando comparados àquelas do íon Eu^{3+} . Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb^{3+} , do ponto de vista teórico tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos materiais dopados com Dy^{3+} apresentam picos finos referentes às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$. A transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ é de dipolo magnético, que dificilmente é influenciada pelo campo cristalino em torno do íon Dy^{3+} . A transição hipersensível $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ($\Delta J = 2$) do íon Dy^{3+} corresponde à transição de dipolo elétrico forçado, que é influenciada pelo ambiente químico ao redor dos íons Dy^{3+} na matriz [58].

Os íons TR também podem apresentar transições interconfiguracionais $4f^{n-1}-5d$. Por exemplo, os íons terras raras divalentes (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e os íons TR^{3+} que tem tendência a oxidar, como $\text{Ce}^{3+/IV}$, $\text{Pr}^{3+/IV}$ e $\text{Tb}^{3+/IV}$, apresentam essas transições na região do UV-vis [57]. Ao contrário das transições intraconfiguracionais $4f-4f$, as transições $4f-5d$ são permitidas pela regra de Laporte e, portanto, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida muito curtos, variando de nano segundos (Ce^{3+} , permitida também por spin, $\Delta S=0$) a microssegundos (Eu^{2+} e Tb^{3+}).

A diferença de energia entre os níveis fundamentais e os primeiros níveis $4f^{n-1}-5d$ dos íons terras raras dentro de uma determinada matriz segue sempre a mesma tendência, independente da matriz hospedeira (Figura 3.6) [59, 60].

Assim como as transições $4f^{n-1}-5d$, as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT: *Ligand to Metal Charge Transfer*) também são permitidas por Laporte, possuindo altas intensidades de absorção. A energia para essas transições encontra-se na região do UV-Vis para os íons terras raras tetravalentes (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}) e para os íons trivalentes que possuem tendência a reduzir, como Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . Por exemplo, os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 possuem coloração intensa devido a presença de centros de cor e porque as transições LMCT dos íons Pr^{IV} e Tb^{IV} encontram-se região do visível [55, 61].

Figura 3.6. Posição dos níveis de energia dos estados fundamentais 4f (linhas contínuas) e dos primeiros níveis 5d (linhas tracejadas) dos íons TR^{2+} e TR^{3+} na matriz $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [62].

Já existem métodos reportados de monitoramento do íon Eu^{3+} como uma sonda de simetria local. Por exemplo, o grupo pontual foi estudado usando espectroscopia de absorção eletrônica polarizada reportado por Görrler-Walrand e Binnemans [63]. Algumas deduções sobre o sítio de simetria podem ser feitas de acordo com o número de bandas de cada transição. Na atribuição do número de transições eletrônicas 4f deve-se considerar que: *i*) algumas bandas podem estar sobrepostas ou ser de baixa intensidade para serem atribuídas, *ii*) as bandas podem corresponder a contribuições vibrônicas e não a uma transição eletrônica, devendo-se preferir espectros registrados a baixas temperaturas e *iii*) o método aplica-se a transições de dipolo elétrico e transições de dipolo magnéticos. Um esquema semelhante foi estudado por Jia [64] para as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} ilustrado na Figura 3.7.

Figura 3.7. Uso das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} como sonda de sítios de simetria em cristais. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3, ^7F_5$ são proibidas sob as regras de seleção de Judd [65] e são usualmente muito fracas, portanto, não estão incluídas. O esquema refere-se às transições permitidas por dipolo elétrico, exceto o caso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético [64].

3.7 Métodos de preparação

Aqui serão abordadas algumas das principais técnicas gerais de preparação de materiais luminescentes.

A **técnica de reação de estado sólido convencional** é uma reação clássica, porém um método robusto para explorar a preparação de materiais luminescentes dopados com alta qualidade cristalina. Em geral, envolve reações químicas a temperaturas relativamente altas entre precursores em forma de pó. Em alguns casos, uma pequena quantidade de agentes de fluxo, como H_3BO_3 ou LiF , é adicionada à mistura para facilitar o crescimento de cristais e a formação de grãos. As temperaturas sintéticas dependem altamente da reatividade química dos materiais de partida e da natureza de ligação das matrizes hospedeiras [66].

A sinterização sob alta temperatura pode não só promover a formação de fases de alta cristalinidade, mas também levar a um aumento gradual da concentração de defeitos com o aumento do tempo de reação. Os defeitos térmicos nas formas de vacâncias de cátions e ânions, bem como interstícios de cátions, podem contribuir no armazenamento de energia de excitação, que podem ser liberados gradualmente como fótons após a ativação térmica/mecânica. Este efeito pode contribuir para o fenômeno da luminescência persistente [62, 67].

O **método hidrotérmico** consiste no preparo dos materiais dissolvidos em meio aquoso, de forma que se tenha o controle sobre o tamanho de partícula e concentração/composição de dopagem. Este método se utiliza de altas pressões de vapor geradas pelo aquecimento da mistura reacional num recipiente selado, mais conhecido como reator (ou autoclave), com temperaturas acima do ponto crítico dos solventes envolvidos na reação [68, 69].

A **síntese de sal fundido** consiste em uma grande quantidade de um sal com um ponto de fusão relativamente baixo (por exemplo um sal de cloreto ou de sulfato) que é adicionada aos reagentes e aquecida acima do ponto de fusão do sal. Na temperatura de fusão o sal fundido atua como solvente. Após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, o produto é lavado com um solvente apropriado para remover o excesso de sal.

A **síntese sol-gel** tem sido usada com sucesso na preparação de nanomateriais, incluindo-se os tungstatos/molibdatos dopados com terras raras. Comumente, nitratos de terras raras e tungstato/molibdato de sódio são empregados como reagentes de partida nesse tipo de reação. O termo sol-gel refere-se a uma transformação em que as partículas sólidas suspensas num aglomerado líquido (sol) formam uma rede tridimensional que se estende ao longo do líquido (gel) por meio de reações de poli-condensação de precursores moleculares [70, 71]. No processo sol-gel, os precursores consistem tipicamente em um elemento metálico ou

estabilizado por vários ligantes. A escolha do líquido é determinada principalmente pela natureza do precursor. O tratamento posterior sob alta temperatura é necessário para decompor os precursores orgânicos do gel formados e permitir que os fósforos tenham alta pureza de fase e cristalinidade.

Síntese por micro-emulsão é uma dispersão termodinamicamente estável de dois líquidos não miscíveis e o sistema é estabilizado pela adição de um surfactante. Os constituintes polares ou iônicos adicionados às micelas tornam-se compartimentados nos núcleos centrais e, devido ao movimento browniano, essas micelas colidem e formam dímeros. Neste tipo de síntese, empregam-se um sal de nitrato de terra rara e um sal de tungstato/molibdato de sódio como reagentes de partida [72]. Como a maior parte da síntese por micro-emulsão é realizada à temperatura ambiente ou temperaturas abaixo de 100 °C, esta estratégia sintética permite a preparação de nanomateriais com baixa intensidade de luminescência devido à baixa cristalinidade. Para sobrepujar este problema, faz-se necessário o pós-tratamento com alta temperatura, geralmente realizado em uma atmosfera redutora.

O **método de combustão** se baseia em um conceito termodinâmico de complexação e dispersão com rápido aquecimento, é um método de curto tempo de duração para a preparação de materiais luminescentes com íons TR. Essa técnica geralmente faz uso de uma reação exotérmica entre os materiais de partida no início da reação. Os precursores incluem principalmente sais de nitrato de vários cátions e ureia (ou hexamina, amônia, glicina e ácido cítrico), que funcionam como oxidantes e combustíveis.

A princípio, a reação dos nitratos com um combustível pode fornecer calor suficiente para a formação de fases cristalinas. Entretanto, como a reação exotérmica dura apenas alguns segundos, é necessário tratamento térmico subsequente a altas temperaturas para aumentar a cristalinidade dos fósforos, que diminui os defeitos e, conseqüentemente melhora a intensidade da emissão [73]. Ademais, se faz necessária atmosfera redutora na síntese de $[\text{WO}_4]^{2-}$.

Além da mistura direta no estado sólido, os sais de metais e os agentes de combustão podem ser dissolvidos numa solução aquosa seguida por evaporação do solvente e recristalização. A rota baseada em solução proporciona boa homogeneidade química na solução. Uma subsequente decomposição da mistura homogênea é susceptível de resultar numa distribuição uniforme dos íons luminescentes [74, 75]. Apesar disso, a reação deve ser conduzida com muito cuidado, uma vez que há o risco de explosão e produção de gases tóxicos.

A **síntese assistida por micro-ondas** – O termo micro-ondas se refere à radiação eletromagnética entre 300 MHz e 300 GHz, correspondendo a comprimentos de onda na faixa de um metro a um milímetro. A banda de micro-ondas é adequada para acelerar as reações

químicas, pois moléculas ou reagentes de solventes polares podem absorver a radiação de micro-ondas e gerar uma grande quantidade de calor agitando a orientação das moléculas em fase com o campo externo. Este efeito de aquecimento pode ser aproveitado na síntese de materiais dopados com íons ativadores TR. Quando comparado com os procedimentos de aquecimento convencionais baseados na convecção, a síntese assistida por micro-ondas é capaz de aquecer a mistura de reação muito mais rapidamente. É possível alcançar alta aceleração no tempo de reação. Comparando-se uma reação que em alto forno leva horas em condições normais, no micro-ondas a mesma pode ser finalizada em questão de minutos alcançando temperaturas ainda maiores [76, 77]. Utilizando o carvão (ou Fe_3O_4) como suscepter, a redução do tempo de preparação chega a 95% e o consumo de energia é reduzido em até 99%. Susceptores são definidos como substâncias como que têm a capacidade de absorver a radiação de micro-ondas e convertê-la em calor [77]. E o material formado apresenta propriedades luminescentes comparáveis com aqueles preparados pelo método convencional do estado sólido.

O **método de coprecipitação** é considerado uma das estratégias mais convenientes para a síntese de materiais luminescentes dopados. Num procedimento típico, as soluções de precursores metálicos são preparadas utilizando sais solúveis dos metais. Posteriormente, estas soluções são misturadas em relações de concentração predeterminadas para induzir a supersaturação local, a nucleação primária e os estágios subsequentes de cristalização. Acima de um tamanho crítico, os precursores de fósforo com distribuição de tamanho estreito podem precipitar. Uma limitação associada a este método é que a matriz necessariamente deve ter uma baixa solubilidade no solvente escolhido para facilitar o processo de precipitação [78, 79]. Por motivo da coprecipitação acontecer de maneira muito rápida, torna-se um gargalo o controle do tamanho médio de partículas.

Neste trabalho foi utilizado o método de preparação de coprecipitação, acoplado ao método ultrassônico, a fim de obter nanomateriais de CaWO_4 e CaMoO_4 dopados com íons TR^{3+} que desempenham um papel importante nos sistemas de iluminação moderna. Os tungstatos e molibdatos provaram ser boas matrizes hospedeiras para a luminescência dos íons terras raras, mostrando alta estabilidade química e térmica. As propriedades de fotoluminescência de vários tungstatos e molibdatos de terras raras e nanoestruturados com TR^{3+} apresentam propriedades incomparáveis no que diz respeito à fotoluminescência.

Referências

- [1] JÜSTEL, T.; MÖLLER, S.; WINKLER, H.; ADAM, W. Luminescent Materials, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2012, pp. 479–493.
- [2] MUELLER-MACH, R.; MUELLER, G.O.; KRAMES, M.R. Phosphor-converted high power LEDs, in: Pearsall, *Spie*, 2007, p. 67970G.
- [3] NEILANDS, O.; KIRICHENKO, N.; MUZIKANTE, I.; FONAVS, E.; GERCA, L.; JURSENAS, S.; VALIOKAS, R.; KARPICZ, R.; VALKUNAS L. Detection of Blue Light by Self-Assembled Monolayer of Dipolar Molecules, in: *UV Solid-State Light Emitters and Detectors*, Springer Netherlands, Dordrecht 2004, pp. 261–270.
- [4] BITTKAU, K.; BECKERS, T.; FAHR, S.; ROCKSTUHL, C.; LEDERER, F.; CARIUS, R. Nanoscale investigation of light-trapping in a-Si:H solar cell structures with randomly textured interfaces. *Phys. Status Solidi* 2008, 205, 2766–2776.
- [5] SMET, P.F.; KORTHOUT, K.; VAN HAECKE, J.E.; POELMAN, D. Using rare earth doped thiosilicate phosphors in white light emitting LEDs: Towards low colour temperature and high colour rendering. *Mater. Sci. Eng. B* 2008, 146, 264–268.
- [6] YAMAMOTO, H. White LED phosphors: the next step, *SPIE Optical Components and Materials VII*, 2010, p. 759808.
- [7] LAKSHMANAN, A.; BHASKAR, R. S.; THOMAS, P. C.; KUMAR, R. S.; KUMAR, V. S.; JOSE, M. T. A red phosphor for nUV LED based on (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺. *Mater. Lett.* 2010, 64, 1809–1812.
- [8] XIE, R.-J.J.; HIROSAKI, N., Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007, 8, 588–600.
- [9] GODLEWSKI, M.; YATSUNNEKO, S.; GODLEWSKI, M.M. Light emission properties of nanoparticles doped with transition metal and rare earth ions, in: Ašmontas, S., Gradauskas, J., *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2006, pp. 659602-659602–10.
- [10] GODLEWSKI, M.; WOLSKA, E.; YATSUNENKO, S.; OPALIŃSKA, A.; FIDELUS, J.; ŁOJKOWSKI, W.; ZALEWSKA, M.; KŁONKOWSKI, A.; KURITSYN, D. Doped nanoparticles for optoelectronics applications. *Low Temp. Phys.* 2009, 35, 48–52.
- [11] TAN, T.T.Y. Rare Earth Nanotechnology, Pan Stanford Publishing, 2012.
- [12] HYE OH, J., JI YANG, S., RAG DO, Y. Healthy, natural, efficient and tunable lighting: four-package white LEDs for optimizing the circadian effect, color quality and vision performance. *Light Sci. Appl.* 2014, 3, e141.
- [13] The Nobel Assembly at Karolinska Institutet. 2017.
- [14] ROSBASH, M.; HALL, J.C. The molecular biology of circadian rhythms. *Neuron* 1989, 3, 387–398.
- [15] CHICA, G.L.D. Estudo da resposta da melanopsina na neuropatia óptica e no distúrbio de sono através do reflexo pupilar à luz, Universidade de São Paulo, 2015.
- [16] HATORI, M.; GRONFIER, C.; VAN GELDER, R. N.; BERNSTEIN, P. S.; CARRERAS, J.; PANDA, S.; MARKS, F.; SLINNEY, D.; HUNT, C. E.; HIROTA, T.; FURUKAWA, T.; TSUBOTA, K. Global rise of potential health hazards caused by blue light-induced circadian disruption in modern aging societies. *Npj Aging Mech. Dis.* 2017, 3, 9.
- [17] HATORI, M.; PANDA, S. The emerging roles of melanopsin in behavioral adaptation to light. *Trends Mol. Med.* 2010, 16, 435–446.
- [18] LAM, R. W.; LEVITT, A. J.; LEVITAN, R. D.; MICHALAK, E. E.; CHEUNG, A. H.; MOREHOUSE, R.; RAMASUBBU, R.; YATHAM, L. N.; TAM, E. M. Efficacy of Bright Light Treatment, Fluoxetine, and the Combination in Patients With Nonseasonal Major Depressive Disorder. *JAMA Psychiatry* 2016, 73, 56.
- [19] CZEISLER, C.A. Perspective: Casting light on sleep deficiency. *Nature* 2013, 497, S13–S13.

- [20] CHANG, A.-M.; AESCHBACH, D.; DUFFY, J.F.; CZEISLER, C.A. Evening use of light-emitting eReaders negatively affects sleep, circadian timing, and next-morning alertness. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015, *112*, 1232–1237.
- [21] XIE, R.-J.; HIROSAKI, N. Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007, *8*, 588–600.
- [22] HARVEY, E.N. A history of Luminescence from the earliest times until 1900, American Philosophical Society, Philadelphia, 1957.
- [23] EDISON, T. Notes. *Nature* 1896, *53*, 470–474.
- [24] PARIZOTI, A. Otimização de Imagens e Proteção Radiológica em Fluoroscopia, Universidade de São Paulo, 2008.
- [25] YE, M.; YI, Y.S. Improvement of medical imaging with enhanced light extraction of scintillators by integrated nanophotonics, in: Barber, H.B., Furenlid, L.R., Roehrig, H.N. (Eds.), 2015, p. 95940D.
- [26] VONCKEN, J.H.L. The Rare Earth Elements, Springer International Publishing, Cham 2016.
- [27] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005.
- [28] BRUGGER, J.; BETTIOL, A. A.; COSTA, S.; LAHAYE, Y.; BATEMAN, R.; LAMBERT, D. D.; JAMIESON, D. N. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence. *Mineral. Mag.* 2000, *64*, 891–903.
- [29] BORCHARDT, H.J. Efficiency of Eu^{3+} Fluorescence in Oxygen-Dominated Host Lattices. *J. Chem. Phys.* 1965, *42*, 3743–3745.
- [30] DELUCA, J.A. An introduction to luminescence in inorganic solids. *J. Chem. Educ.* 1980, *57*, 541.
- [31] KODAIRA, C.A. Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras. São Paulo, 2004, 156p. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2003.
- [32] RONDA, C.R. Phosphors for lamps and displays: an applicational view. *J. Alloys Compd.* 1995, *225*, 534–538.
- [33] BRIL, A.; BLASSE, G.; DE POORTER, J.A. Fast-Decay Phosphors. *J. Electrochem. Soc.* 1970, *117*, 346.
- [34] KACZMAREK, A.M.; VAN DEUN, R. Rare earth tungstate and molybdate compounds - from 0D to 3D architectures. *Chem. Soc. Rev.* 2013, *42*, 8835–8848.
- [35] BENOÎT, G.; VÉRONIQUE, J.; ARNAUD, A.; ALAIN, G. Luminescence properties of tungstates and molybdates phosphors: Illustration on $\text{ALn}(\text{MO}_4)_2$ compounds (A = alkaline cation, Ln = lanthanides, M = W, Mo). *Solid State Sci.* 2011, *13*, 460–467.
- [36] BOLAÑOS, W.; CARVAJAL, J. J.; MATEOS, X.; PUJOL, M. C.; THILMANN, N.; PASISKEVICIUS, V.; LIFANTE, G.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. Epitaxial layers of $\text{KY}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Lu}_y(\text{WO}_4)_2$ doped with Er^{3+} and Tm^{3+} for planar waveguide lasers. *Opt. Mater.* 2010, *32*, 469–474.
- [37] THONGTEM, T.; KUNGWANKUNAKORN, S.; KUNTALUE, B.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. *J. Alloys Compd.* 2010, *506*, 475–481.
- [38] KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chem. Rev.* 2002, *102*, 2357–2368.
- [39] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.D.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. *Adv. Mater.* 2009, *21*, 509–534.
- [40] LEE, G.-H.; KANG, S. Solid-solution red phosphors for white LEDs. *J. Lumin.* 2011, *131*, 2582–2588.
- [41] XIONG, F. B.; LIN, H. F.; WANG, L. J.; MENG, X. G.; ZHU, W. Z. White light emission in host-sensitized Dy^{3+} -single-doped $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Phys. B Condens. Matter* 2015, *459*, 41–45.

- [42] TIAN, Y.; CHEN, B.; HUA, R.; YU, N.; LIU, B.; SUN, J.; CHENG, L.; ZHONG, H.H.; LI, X.; ZHANG, J.; TIAN, B.; ZHONG, H.H. Self-assembled 3D flower-shaped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2\text{Eu}^{3+}$ microarchitectures: Microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. *CrystEngComm* 2012, 14, 1760–1769.
- [43] BARBOSA, H.P.; KAI, J.; SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *J. Lumin.* 2016, 170, 736–742.
- [44] NAZAROV, M.V.; JEON, D. Y.; KANG, J.H.; POPOVICI, E.-J.; MURESAN, L.-E.; ZAMORYANSKAYA, M.V.; TSUKERBLAT, B. S. Luminescence properties of europium–terbium double activated calcium tungstate phosphor. *Solid State Commun.* 2004, 131, 307–311.
- [45] PISARSKA, J.; KOS, A.; PISARSKI, W.A. Spectroscopy and energy transfer in lead borate glasses doubly doped with $\text{Dy}^{3+}\text{--Tb}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}\text{--Eu}^{3+}$ ions. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014, 129, 649–653.
- [46] PISARSKA, J.; KOS, A.; PIETRASIK, E.; PISARSKI, W.A. Energy transfer from Dy^{3+} to Tb^{3+} in lead borate glass. *Mater. Lett.* 2014, 129, 146–148.
- [47] KHANNA, A.; DUTTA, P.S. Narrow spectral emission $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Tb^{3+} phosphor crystals for white light emitting diodes. *J. Solid State Chem.* 2013, 198, 93–100.
- [48] DING, X.; ZHU, G.; GENG, W.; WANG, Q.; WANG, Y. Rare-Earth-Free High-Efficiency Narrow-Band Red-Emitting $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8\text{:Mn}^{4+}$ Phosphor Excited by Near-UV Light for White-Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 154–162.
- [49] DU, P.; YU, J.S. Energy transfer mechanism and color controllable luminescence in $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -codoped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ phosphors. *J. Alloys Compd.* 2015, 653, 468–473.
- [50] SOM, S.; MITRA, P.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; TERBLANS, J. J.; SWART, H. C.; SHARMA, S. K., The energy transfer phenomena and colour tunability in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ micro-fibers for white emission in solid state lighting applications. *Dalton Trans.* 2014, 43, 9860–9871.
- [51] DAMILANO, B.; DUSSAIGNE, A.; BRAULT, J.; HUAULT, T.; NATALI, F.; DEMOLON, P.; DE MIERRY, P.; CHENOT, S.; MASSIES, J. Monolithic white light emitting diodes using a (Ga,In)N/GaN multiple quantum well light converter. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 101117.
- [52] HU, Y.; ZHUANG, W.; YE, H.; WANG, D.; ZHANG, S.; HUANG, X. A novel red phosphor for white light emitting diodes. *J. Alloys Compd.* 2005, 390, 226–229.
- [53] NEERAJ, S.; KIJIMA, N.; CHEETHAM, A.K. Novel red phosphors for solid state lighting; the system $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4$; $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y, Gd}$). *Solid State Commun.* 2004, 131, 65–69.
- [54] STEDMAN, N.J.; CHEETHAM, A.K.; BATTLE, P.D. Crystal structures of two sodium yttrium molybdates: $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$. *J. Mater. Chem.* 1994, 4, 707.
- [55] GRABMAIER, B.C. Luminescent materials for medical application. *J. Lumin.* 1994, 60–61, 967–970.
- [56] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. *J. Lumin.* 2003, 101, 11–21.
- [57] BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 1994.
- [58] ZHANG, Y.; GONG, W.; YU, J.; PANG, H.; SONG, Q.; NING, G. A new single-phase white-light-emitting $\text{CaWO}_4\text{:Dy}^{3+}$ phosphor: synthesis, luminescence and energy transfer. *RSC Adv.* 2015, 5, 62527–62533.
- [59] DORENBOS, P. f d transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *J. Phys. Condens. Matter* 2003, 15, 575–594.
- [60] DORENBOS, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *J. Lumin.* 2000, 91, 155–176.

- [61] BÜNZLI, J.-C.G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, 1048.
- [62] RODRIGUES, L.C.V. Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras, Universidade de São Paulo, 2012.
- [63] GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Rationalization of crystal-field parametrization, in: 1996, pp. 121–283.
- [64] JIA, G. Spectroscopy and energy transfer in metal ion doped complexes, Universidade da Cidade de Hong Kong, 2009.
- [65] JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 1962, 127, 750–761.
- [66] HE, X.; ZHOU, J.; LIAN, N.; SUN, J.; GUAN, M. Sm^{3+} -activated gadolinium molybdate: an intense red-emitting phosphor for solid-state lighting based on InGaN LEDs. *J. Lumin.* 2010, 130, 743–747.
- [67] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Persistent luminescence behavior of materials doped with Eu^{2+} and Tb^{3+} . *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 382.
- [68] MCMILLEN, C.D.; KOLIS, J.W. Hydrothermal synthesis as a route to mineralogically-inspired structures. *Dalt. Trans.* 2016, 45, 2772–2784.
- [69] SMART, L.E.; MOORE, E.A. Solid state chemistry: An introduction, 3^a ed., 2005.
- [70] HENCH, L.L.; WEST, J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990, 90, 33–72.
- [71] PAN, Y.; ZHANG, Q.; ZHAO, C.; JIANG, Z. Luminescent properties of novel Ho^{3+} and Tm^{3+} doped gadolinium molybdate nanocrystals synthesized by the Pechini method. *Solid State Commun.* 2007, 142, 24–27.
- [72] PRAMANIK, S.; BHATTACHARYA, S.C. Size tunable synthesis and characterization of cerium tungstate nanoparticles via $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{heptane}$ microemulsion. *Mater. Chem. Phys.* 2010, 121, 125–130.
- [73] CHANG, Y.-S. The Effects of Heat Treatment on the Crystallinity and Luminescence Properties of YInGe_2O_7 Doped with Eu^{3+} Ions. *J. Electron. Mater.* 2008, 37, 1024–1028.
- [74] CHEN, Z.; YAN, Y. Nano-sized PDP phosphors prepared by solution combustion method. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 5793–5796.
- [75] ZAND, S. K.; BAGHSHAHI, S.; RAJABI, M. Synthesis of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ green emitting luminescent nano-pigment by solution combustion method. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2014, 25, 4412–4417.
- [76] RAUF, A.; FARSHORI, N.N. Microwave-Induced Synthesis of Aromatic Heterocycles, Springer Netherlands, Dordrecht 2012.
- [77] PEDROSO, C.C.S.; CARVALHO, J.M.; RODRIGUES, L.C.V.; HÖLSÄ, J.; BRITO, H.F. Rapid and Energy-Saving Microwave-Assisted Solid-State Synthesis of Pr^{3+} -, Eu^{3+} -, or Tb^{3+} -Doped Lu_2O_3 Persistent Luminescence Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 19593–19604.
- [78] CHANG, C.; XU, J.; JIANG, L.; MAO, D.; YING, W. Luminescence of long-lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ phosphor by co-precipitation method. *Mater. Chem. Phys.* 2006, 98, 509–513.
- [79] PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Precipitate synthesis of BaMoO_4 and BaWO_4 nanoparticles at room temperature and their photoluminescence properties. *Superlattices Microstruct.* 2012, 52, 78–83.

Capítulo 4

Experimental

4.1 Parte Experimental

4.2 Preparação dos materiais dopados CaWO_4 e CaMoO_4

4.3 Reações otimizadas por radiação ultrassônica

4.4 Sinterização por micro-ondas

4.5 Medidas Instrumentais

4.1 Parte Experimental

Os luminóforos convertidos em diodos emissores de luz branca (WLED) geralmente são constituídos da combinação de um LED azul com um fósforo emissor de luz amarela. Ou também apresentam a junção de LED ultravioleta com materiais luminescentes que emitem em três regiões diferentes de cor. Para obter WLEDs com bom desempenho, já foram utilizados muitos materiais emissores monocromáticos nestes sistemas, o que resulta em alto custo e baixa eficiência luminosa devido à produção complicada, a reabsorção de cores de emissão e diferentes taxas de desgaste para cada material constituinte. A procura de um novo fósforo emissor multicolor que seja constituído de uma única fase – com excelente estabilidade química e térmica – para LEDs brancos excitados por UV é uma consideração importante.

Assim, um sistema que seja monofásico, um único luminóforo que contém diferentes íons emissores, seria o ideal para atingir alta eficiência quântica no que se refere aos WLEDs [1].

Neste trabalho foram sintetizados os materiais luminescentes CaWO_4 , CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MO}_4)$; M: W e Mo – cuja matriz consiste na contribuição simultânea de MoO_4 e WO_4 – dopados com os íons TR^{3+} pelo método da coprecipitação, e coprecipitação acoplada à ultrassônica. Uma das características do método da coprecipitação é o fato de ele ser conhecido na literatura como *soft chemistry*, por utilizar precursores não agressivos ao meio ambiente, apresentar alto rendimento, não se adotam altas temperaturas durante a síntese e somente a água é utilizada como solvente [2, 3]. As reações de precipitação caracterizam-se pela formação de um precipitado – sólido pouco solúvel – obtido a partir de reagentes que se encontram dissolvidos. Neste trabalho, os materiais sintetizados pelo método de coprecipitação foram submetidos a agitação durante 3 h até completa homogeneização, filtração e por fim secagem e armazenamento.

Posteriormente, os materiais sem tratamento térmico foram calcinados em forno resistivo a 1000 °C durante 3 h. Com o objetivo de comparação, os materiais sem tratamento térmico foram submetidos a tratamento térmico por radiação de micro-ondas com potência de 1000 W por 5 min, alcançando temperaturas em torno de ~1100 °C. Da mesma forma, foram também submetidos a radiação micro-ondas (P= 1000 W) durante 22 min, alcançando temperaturas ~1300 °C.

Entretanto, a busca por sínteses que possam oferecer maior controle no tamanho de partícula, o controle de cristalinidade torna-se imprescindível. Por este fato, adotou-se também a preparação de materiais pelo método ultrassônico, por ser mais rápido. Neste trabalho o

material reacional foi submetido à radiação ultrassônica por 30 min, utilizando os mesmos materiais de partida e mesmo solvente.

A produção do ultrassom é um fenômeno baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases. A implosão dessas cavidades gasosas se denomina cavitação, promovendo efeitos de ativação em reações químicas [4]. A origem da cavitação se deve ao fato que, durante a expansão, os gases adsorvidos no líquido ao redor da cavidade ou na interface, evaporam-se resultando na expansão da cavidade [5]. As bolhas propagam a expansão de acordo com a oscilação da pressão do ultrassom. Às vezes, o colapso da bolha torna-se muito violento devido à geometria esférica convergente e à inércia do líquido que se move para dentro dessa bolha colapsada.

Neste trabalho, as ondas ultrassônicas aceleram o processo de precipitação das matrizes de molibdatos/tungstatos que é presumivelmente útil para a nucleação e o crescimento de nanocristais dopados. Além disso, a onda de cavitação e choque criada pelo ultrassom pode acelerar as partículas sólidas em altas velocidades, levando à colisão interpartículas e ocasionando a junção efetiva no ponto de colisão [6]. Geralmente, as partículas preparadas por este método têm as seguintes características: forma esférica, distribuição de tamanho uniforme, tamanho de partícula ajustável e alta pureza [4].

A Tabela 4.1 apresenta os reagentes e solventes aplicados na preparação dos materiais $\text{CaWO}_4\text{:TR}^{3+}$ pelo método da coprecipitação.

Os cloretos de európio e disprósio foram preparados a partir da dissolução do óxido precursor (TR_2O_3) com ácido clorídrico concentrado (Equação 3.1), até que uma quantidade mínima de óxido permanecesse em suspensão e que o pH do meio atingisse um valor aproximado de 6,0. A mistura foi então filtrada para a retirada do pouco excesso de óxido e a solução resultante foi então aquecida em banho-maria para a evaporação do solvente, dando origem a um sólido branco cristalino.

É importante destacar que o óxido de térbio (Tb_4O_7) deve ser tratado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a redução das espécies Tb^{IV} para a forma Tb^{3+} (Equação 3.2) e isto pode ser verificado qualitativamente pelo desaparecimento do sólido de coloração marrom em suspensão. Os óxidos de terras raras utilizados apresentam pureza em torno de 99,99 %, conforme especificado.

Tabela 4.1. Reagentes de partida utilizados na preparação dos materiais luminescentes e suas procedências.

Reagentes	Origem
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %)	Vetec
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,5 %)	Synth
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %)	Alfa
HCl concentrado	Synth
Óxidos de Terras Raras (99,99 %)	Aldrich e CSTARM

4.2 Preparação dos materiais dopados CaWO_4 e CaMoO_4

Na preparação dos materiais luminescentes $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+}) pelo método de coprecipitação / ultrassônico foram empregadas quantidades estequiométricas dos precursores tungstato de sódio, cloreto de cálcio e concentrações de TR (% molar em relação ao Ca^{2+}) – em várias proporções de 0,01, a 10,0 mol% ([Fluxograma 3.1](#)). Para a preparação do material com dopagem de TR^{3+} 10 mol%, primeiramente, foram mensuradas separadamente cada uma das soluções em meio aquoso de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), do tungstato/molibdato de sódio (0,5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e CaCl_2 (0,45 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), formando soluções homogêneas. Em seguida, em um béquer (100 mL) a solução aquosa do cloreto de cálcio foi adicionada à solução de terra rara. Posteriormente, utilizando um gotejador, esta solução resultante foi gotejada, aproximadamente 1 gota por segundo, à solução de tungstato de sódio (béquer de 200 mL), sob agitação em chapa de aquecimento (em 50 – 70 °C), formando imediatamente um precipitado branco. A precipitação ocorre instantaneamente uma vez que o produto de solubilidade do CaWO_4 é $K_{\text{ps}} = 8,7 \cdot 10^{-9}$ (25 °C). A agitação e aquecimento foram mantidos por duas horas ininterruptas. Após este tempo, o precipitado é filtrado e lavado diversas vezes sob pressão reduzida. Foram feitos testes subsequentes com AgNO_3 no filtrado obtido no kitassato até não ser detectada a presença de cloreto após a filtração. Então, o produto obtido foi seco em dessecador à vácuo durante 24 h.

É importante mencionar que o processo de coprecipitação também foi elaborado por meio do banho em ultrassom por 30 min – seguindo-se o mesmo procedimento, entretanto sem

aquecimento. Após filtração e secagem, os materiais foram submetidos à calcinação em forno resistivo (forno tradicional). Para fins de comparação, também foram submetidos a tratamento térmico por meio de aquecimento dielétrico utilizando radiação micro-ondas.

Figura 4.1. Fluxograma da obtenção dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$, $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M:W e Mo) pelo método de coprecipitação acoplado ao método ultrassônico.

4.3 Reações otimizadas por radiação ultrassônica

As matrizes de tungstatos e molibdatos são comumente preparadas pelo método cerâmico, o qual requer altas temperaturas ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$), longo tempo de reação e geralmente sob atmosfera redutora. Isto acarreta um alto custo energético e nem sempre se alcança a homogeneidade de partículas. Entretanto, o método da coprecipitação apresenta inúmeros benefícios quando comparado a outros métodos de síntese. Apresenta tempo curto de reação, fácil operação de equipamento, geralmente ocorre à temperatura ambiente, é um procedimento ambientalmente amigável e também produz materiais de alta cristalinidade [7, 8].

Um processo que se apresentou mais rápido do que a coprecipitação, sem modificações no produto formado, foi o método ultrassônico. Na radiação ultrassônica, as ondas sonoras passam através da mistura de precursores previamente solubilizados em água e isso induz o crescimento dos nanocristais do material luminescente. O colapso das bolhas em um meio

líquido resulta em grande quantidade de energia oriunda da conversão da energia cinética do líquido em movimento em aquecimento do conteúdo da bolha [5]. No método ultrassônico, a alta pressão e temperatura do local, combinado com rápido resfriamento, é um dos meios nos quais a reação química se consolida.

4.4 Sinterização por micro-ondas

O campo elétrico da radiação micro-ondas, assim como toda radiação eletromagnética, é oscilante. Dessa forma, os dipolos elétricos de sistemas sólidos mudam sua orientação com um certo tempo de defasagem, devido a efeitos de rede cristalina ou interações de curta distância. Se a radiação micro-ondas possui frequência de mesma ordem de magnitude que este tempo de defasagem, o realinhamento do dipolo sofre apenas uma pequena defasagem com o campo elétrico oscilante, e o sólido pode absorver a radiação e convertê-la em calor [9]. Desse modo, no uso de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas para síntese no estado sólido, é necessário que pelo menos uma espécie absorva a radiação micro-ondas [10]. Contudo, na frequência dos aparelhos de micro-ondas domésticos e à temperatura ambiente, poucos materiais refratários são capazes de gerar calor, pois são denominados “isolantes de baixa perda dielétrica”. Quando a perda dielétrica de uma substância é alta, ocorre absorção da radiação de micro-ondas e decaimento de estados vibracionais excitados, liberando a energia absorvida em forma de calor [11, 12]. Este método também é conhecido por método de estado-sólido assistido por micro-ondas (MASS).

Assim, é necessário o emprego de um material com alta perda dielétrica, também chamado de susceptor de micro-ondas, para promover o aquecimento pontual da amostra. Uma vez aquecido, a perda dielétrica do material precursor sofre mudanças, e a radiação micro-ondas acopla diretamente com o material cerâmico, aquecendo-o pontualmente. Isso torna possível o alcance de temperaturas muito altas ($\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) em um intervalo de tempo muito curto, reduzindo o tempo médio de síntese para poucos min.

Como grande parte do espectro da radiação micro-ondas é reservado para sistemas de comunicação, os fornos comerciais, industriais ou domésticos possuem na sua maioria frequência de operação padrão de 2,45 GHz. Dessa forma é possível a utilização de fornos de micro-ondas domésticos para síntese de materiais cerâmicos complexos, encontrando-se grande vantagem no custo [9]. Em relação ao custo energético, as reações de estado sólido assistidas por micro-ondas têm em média de 15 – 30 min de duração e a preparação do material é cerca de 99 % mais eficiente do que pelo método cerâmico convencional.

Após filtração, lavagem e secagem, os materiais foram submetidos a calcinação em forno convencional sob altas temperaturas. Para fins de comparação também foram submetidos a radiação de micro-ondas. Assim, 0,05 g do material resultante foi adicionado a um cadinho de alumina de 5 mL. Este cadinho tampado foi acondicionado dentro de um cadinho de maior volume (50 mL), previamente preenchido com o susceptor de micro-ondas (Fe_3O_4), de modo que o susceptor envolva todo o cadinho menor (Figura 4.2). Para isolar termicamente o sistema, o conjunto de cadinhos foi tampado e alojado no interior de um bloco de alumina que, então, foi inserido no forno de micro-ondas sobre uma manta de fibra de vidro (Figura 4.2). A escolha do susceptor foi Fe_3O_4 por não apresentar desprendimento de gases que possam criar atmosfera redutora no decorrer do processo de sinterização.

Figura 4.2. Diagrama esquemático do aparato experimental dos cadinhos para sinterização assistida por micro-ondas, contendo o material luminescente (interno) e o susceptor de micro-ondas (Fe_3O_4); adaptado de [12].

A programação do micro-ondas obedeceu às etapas (P: potência): P = 1000 W por 5 min (1100 °C). Também P= 1000 W / 10 min + P= 900 W / 12 min, totalizando 22 min de tratamento térmico (1300 °C). As temperaturas dos materiais submetidos ao MASS foram medidas com a ajuda de um pirômetro. Após o procedimento, os materiais foram resfriados, novamente macerados e acondicionados em dessecador.

Na montagem do LED, os materiais luminescentes $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Tb^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+}) foram uniformemente dispersos numa resina de silicone (Sylgard® 184) juntamente a um agente de cura. Posteriormente a mistura foi gotejada na parte superior do chip de LED UV de 380 nm de 1 mm de área, e seção transversal de 1 mm. Posteriormente, o silicone foi submetido à secagem completa a 60 °C por 12 h. Assim, os LEDs foram caracterizados à

temperatura ambiente no que diz respeito aos seus espectros de emissão, bem como as coordenadas de cromaticidade CIE (x, y).

4.5 Medidas Instrumentais

Com o objetivo de obter as informações acerca da estrutura, morfologia, estados de oxidação e tamanho de cristalito, os materiais foram caracterizados mediante as técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TG/DTG), difratometria de raios X pelo método do pó (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo da fotoluminescência foi baseado por meio dos espectros de excitação e emissão.

Análise Térmica – As curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas (TG e DTG) foram obtidas em uma termobalança do equipamento TGA-50 Shimadzu, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQ-USP), sob atmosfera dinâmica de ar sintético ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), razões de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ de 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) – Os espectros de absorção no infravermelho dos materiais foram registrados na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr. Neste caso foi utilizado um espectrofotômetro *Bomen Model MB-102*, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química – Universidade de São Paulo (IQ-USP).

Difratometria de raios X (DRX) - método do pó – Os dados de raios X de pó dos materiais luminescentes foram obtidos em um equipamento Rigaku Miniflex II pertencente ao Laboratório de Nanotecnologia Molecular e Marcadores Integrados (CQMA) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) utilizando radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (λ : $1,5406 \text{ \AA}$) em um intervalo de 2θ entre 2 e 70° , com $0,5 \text{ s}$ para cada passo de $0,01^\circ$.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio *Field Emission Scanning Electrons Microscope* da JEOL, modelo JSM 7401F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da NORAN *Instruments Model System SIX*, pertencente a Central Analítica do Instituto

de Química da USP (IQ-USP). Os materiais foram dispersos em clorofórmio, submetidos a radiação ultrassônica por cerca de 15 min sendo, por fim, depositados diretamente em porta amostras de carbono (*stubs*) previamente lixados. A radiação ultrassônica não modifica as partículas.

Espectroscopia de luminescência – Os espectros de luminescência (emissão e excitação) foram registrados sob temperatura ambiente (~300 K) e de nitrogênio líquido (~77 K), em intervalos específicos para cada amostra. Foi utilizado um espectrofluorímetro HORIBA Jobin Yvon Fluorolog-2 com monocromadores duplos SPEX 1680, uma fotomultiplicadora e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Por fim, os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (*front face*). Vale ressaltar que as fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,5 a 2,0 mm e que os diagramas de cromaticidade foram obtidos com base nos espectros de emissão à temperatura ambiente com auxílio do software *SpectraLux 2.0* [13]. As medidas de luminescência (espectros de excitação, emissão e curvas de decaimento de luminescência) foram registradas nos equipamentos pertencentes ao Laboratório dos Elementos do Bloco-f do Instituto de Química da USP - São Paulo.

Espectroscopia com radiação síncrotron na região do UV–UV vácuo – Os espectros de excitação das matrizes CaWO_4 , CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$ não dopadas (e dopadas) utilizando radiação Síncrotron na região do UV–UV vácuo foram registrados na faixa de 3,6 a 13,0 eV (~345 a 95 nm), à temperatura ambiente na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP. Ademais, o composto salicilato de sódio ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, ponto de fusão: 200 °C) foi utilizado com o objetivo de corrigir os espectros de excitação. O sinal de excitação foi coletado a partir de uma fibra óptica *Ocean Optics* com núcleo de 1 mm, conectada a uma fotomultiplicadora *Hamamatsu* R928, que opera com tensão de -1000 V.

Referências

- [1] GUO, C.; SUO, H. Design of Single-Phased Multicolor-Emission Phosphor for LED, in: *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 2017, pp. 459–508.
- [2] MENG, Q.; HUA, R.; CHEN, B.; TIAN, Y.; LU, S.; SUN, L. Study on Luminescent Properties of Eu^{3+} Doped Gd_2WO_6 , $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ Nanophosphors Prepared by Co-Precipitation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, 11, 182–188.
- [3] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. *J. Lumin.* 2003, 101, 11–21.
- [4] MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JÚNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. *Quim. Nova* 2000, 23, 251–256.
- [5] DEVINE, J., Applications of ultrasound. *Tech. Text. Int.* 1993, 14–17.
- [6] ZHU, L.; MENG, J.; CAO, X. Sonochemical synthesis of monodispersed $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ nanospheres with bimodal size distribution. *Mater. Lett.* 2008, 62, 3007–3009.
- [7] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu^{3+} ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method. *J. Solid State Chem.* 2003, 171, 401–407.
- [8] J. BURCHAM, L., E. WACHS, I. Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1998, 54, 1355–1368.
- [9] JUNIOR, J.M.C. Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce^{3+} para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2015.
- [10] RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.* 1999, 11, 882–895.
- [11] OSEPCHUK, J.M. A History of Microwave Heating Applications. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 1984, 32, 1200–1224.
- [12] MACHADO, I.P. Luminescência persistente no visível e infravermelho em oxissulfetos de terras raras preparados por síntese no estado sólido assistida por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2016.
- [13] SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S. Spectra Lux Software v.2.0 Beta, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.

Capítulo 5

Caracterização

5.1 Análise térmica

5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

5.3 Difração de raios X

5.4 Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Energia dispersiva de raios X (EDS)

5.6 Espectroscopia na região do UV-UV vácuo utilizando radiação síncrotron

5.6.1 Monocromador de grade toroidal (TGM)

5.6.2 Mapeamento 3D excitação - emissão - intensidade da luminescência

5.7 Montagem do dispositivo LED

Neste trabalho foram sintetizados os materiais luminescentes CaWO_4 , CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados com os íons TR^{3+} pelo método da coprecipitação, e coprecipitação acoplada à ultrassônica. Posteriormente, os materiais *sem tratamento térmico* foram tratados termicamente em forno resistivo a 1000 °C por 3 horas. Com o objetivo de comparação, os materiais *sem tratamento térmico* foram submetidos a tratamento térmico por radiação de micro-ondas com potência de 1000 W por 5 minutos, alcançando temperaturas em torno de ~1100 °C.

5.1 Análise térmica

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a perda ou o ganho de massa de uma amostra é determinado em função da temperatura e/ou do tempo. Uma medida de ensaio utilizando a termogravimetria pode ser realizada de três maneiras distintas [1]: i) *Termogravimetria dinâmica* – A variação na massa da amostra é registrada em função da temperatura e/ou tempo, quando um perfil pré-determinado é responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura, preferencialmente a uma razão de aquecimento constante; ii) *Termogravimetria isotérmica* – A massa da amostra é monitorada em função do tempo a uma temperatura constante; iii) *Termogravimetria quase-isotérmica* – Amostra é aquecida a uma razão linear enquanto não ocorre variação de massa. Quando a balança detecta variação de massa a temperatura é mantida constante até novo patamar. Este procedimento é repetido diversas vezes.

As curvas obtidas por TG a partir do método dinâmico podem ser utilizadas na obtenção de dados para fins quantitativos. Esses dados podem ser determinados mais facilmente com o auxílio da derivada primeira da curva TG, a DTG. A curva DTG fornece a perda de massa sofrida pelas amostras proporcionais às áreas dos picos. Além disso, através da curva DTG pode-se obter uma melhor visualização do início e do término de um processo de decomposição térmica, bem como ter uma informação com maior exatidão sobre o ponto de perda de águas – de hidratação e/ou coordenação – e assim determinar o número de mols de H_2O que constitui o material.

Neste trabalho, as curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança TGA-50 Shimadzu, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, usando cadinhos de platina com 5-10 mg de amostra, em atmosfera de ar sintético. O intervalo de temperatura foi de 30 – 900 °C, com razão de 10 °C·min⁻¹.

Para o material sem tratamento térmico CaWO_4 triplamente dopado com Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} em uma única fase o primeiro evento de perda de massa (1,5 %) é observado entre 40 e 130 °C devido à água absorvida, sugerindo que o material cristalino não possui impurezas de fase na sua composição (Figura 5.1). A perda de água corresponde a 0,25 mol H_2O do material $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (5,0 mol%). É observada a existência da forma hemihidratada $\text{WO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ no sistema, uma vez que o material apresenta alta concentração de dopagem de TR^{3+} [2]. Como o W^{6+} atrai os elétrons da ligação $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, pode ocorrer liberação de H^+ , resultando em W ligado a OH. Este processo pode ser caracterizado por hidrólise e condensação.

Ademais, é possível afirmar que o material CaWO_4 triplamente dopado com Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} em uma única fase é termicamente estável até, no mínimo, 800 °C.

Figura 5.1. Curvas TG/DTG do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) sem tratamento térmico, registrado em ar sintético.

O perfil de termogravimetria do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) (M: W e Mo) foi bastante similar, com evento de perda de massa entre 30 e 140 °C devido à liberação de água adsorvida/absorvida (Figura 5.2). É importante ressaltar que a massa remanescente até 600 °C foi de 99,6 %. A perda de massa de água é equivalente a 0,4 %.

Figura 5.2. Curvas termogravimétricas do material luminescente sem tratamento térmico Ca(MO₄):Dy³⁺ (x_{Dy}: 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) (M: W e Mo) registrado em ar sintético.

5.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica que se baseia na absorção de radiação na região do infravermelho por uma molécula que compreende a faixa do espectro eletromagnético entre a região do visível e a de micro-ondas, cerca de 10.000 a 100 cm⁻¹ (1.000 a 100.000 nm). Entretanto, a região de interesse no estudo dos materiais deste trabalho consiste na faixa entre 4000 e 400 cm⁻¹. A energia absorvida nesta faixa é convertida em vibração dos átomos da dos poliânions. O comprimento de onda absorvido depende das massas relativas dos átomos envolvidos na vibração, das constantes de força das ligações químicas entre os mesmos e da geometria das ligações. Com base nas bandas de absorção observadas em um espectro na região do infravermelho, é possível extrair informações sobre os grupos funcionais presentes em uma molécula, ligações químicas e geometria [3, 4].

Esta técnica foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais CaWO₄:TR³⁺, CaMoO₄:TR³⁺ e Ca(MO₄):TR³ (M: W e Mo) com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais metal-oxigênio (M-O) [5, 6]. De acordo com

Cavalli *et al.* [7] na dopagem substitucional, o íon TR^{3+} ocupa os sítios do íon Ca^{2+} com 8 átomos de oxigênio coordenados (num dodecaedro distorcido com grupo pontual S_4).

Os espectros de absorção no infravermelho dos materiais *sem tratamento térmico* $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ mol% (x_{TR} : 0,5 – 5,0) mostram uma banda de absorção média em torno de 3400 cm^{-1} atribuída ao estiramento O–H, oriundas da água adsorvida pela pastilha de KBr, e bem como pelos materiais (Figura 5.3). A banda de absorção intensa localizada em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de estiramento simétrico W–O e o pico de absorção na região de 400 cm^{-1} é atribuído ao modo *bending* devido à ligação Ca–O [8, 9]. Os estiramentos referentes a W–O e Mo–O encontram-se na mesma região. Mesmo em altas concentrações de dopagem (Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} de 0,5 a 5,0 mol%) os materiais apresentam espectros FTIR similares aos não dopados.

Figura 5.3. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5 – 5,0 mol%) sem tratamento térmico, preparados pelo método da coprecipitação.

As frequências de estiramentos atribuídas nos espectros de absorção no IV (Figura 5.3) estão consistentes com aquelas reportadas para os compostos CaWO_4 estudados por Shivakumara [10].

Pode-se considerar que os tungstatos e molibdatos de cálcio dopados com íons terras raras são isoestruturais. Mesmo para os materiais calcinados (@1000 °C / 3 h), os modos de estiramento e *bending* continuam sendo observados na mesma região, conforme Figura 5.4. Não foi observado outro modo de estiramento, indicando que não se formam novas ligações mesmo sob altas temperaturas de calcinação.

Figura 5.4. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ (TR:Eu, Pr) (x: 0,1 – 10,0 mol%) sem tratamento térmico e calcinados a 1000 °C / 3 h.

É importante salientar que alguns materiais foram submetidos ao método de aquecimento dielétrico assistido por radiação micro-ondas (MASS). É um método que promove o aumento da temperatura em curto período. Neste caso, o material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M: W e Mo) foi submetido à radiação micro-ondas (Potência = 1000 W) por 5 minutos, alcançando uma temperatura em torno de 1100 °C. Os modos de estiramento e *bending* continuam sendo observados na mesma região (Figura 5.5). Como os grupamentos WO_4 e

MoO₄ apresentam estrutura e ambiente químico semelhantes, os materiais Ca(MO₄):TR³⁺ (M: W e Mo) também apresentaram perfis espectrais de absorção no infravermelho bastante semelhantes, independentemente do íon terra rara dopante (Figura 5.5).

Figura 5.5. Espectros de absorção no infravermelho dos materiais Ca(MO₄):TR³⁺ (TR: Dy 0,3, Eu 0,1, Sm 0,6 mol%) (M: W e Mo) sem tratamento térmico e posteriormente submetidos a aquecimento micro-ondas / 5 min (Potência = 1000 W; ~1100 °C).

5.3 Difração de raios X

As medidas estruturais de compostos utilizam a técnica de difratometria de raios X – método do pó. Fazendo-se a exploração da amostra com feixe de raios X, no intervalo de 0 a 90°, é possível encontrar todos os ângulos que satisfazem as condições de difração, assim como as distâncias interplanares. Os difratogramas consistem em um gráfico de intensidades de raios X em função de 2θ . Os valores de 2θ podem ser convertidos em distâncias interplanares, d , utilizando a equação de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$). Por meio de uma análise das distâncias e as intensidades relativas das linhas de difração é possível verificar se há isomorfismo nos compostos, exercendo um importante papel de comparação dos materiais sintetizados [1].

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ e $\text{CaMoO}_4:\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método da coprecipitação e ultrassônico. O objetivo principal foi investigar a formação das fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, a partir da comparação dos picos de reflexão registrados com os padrões da literatura (ICDD–PDF) (*International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File*) [11].

Os padrões de difração de raios X dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ sugerem que o mesmo apresenta a fase tetragonal scheelita com grupo espacial $\text{I4}_1/\text{a}$ (Figura 5.6) (PDF: 41-1431 com reflexões mais intensas em 2θ $18,58^\circ$ [1 0 1] e $28,74^\circ$ [1 1 2]) [11]. Os picos de difração referentes à fase tungstato de terra rara $\text{TR}_2(\text{WO}_4)_3$ não são observados indicando o preparo bem sucedido dos materiais luminescentes $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$, mesmo com altas concentrações de dopagem. Portanto, os dados de DRX indicam a eficiente incorporação dos íons terras raras dentro da matriz CaWO_4 devido à similaridade de tamanho dos raios iônicos dos elementos Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Ca^{2+} : 1,06, 1,04, 1,02 e 1,12 Å (NC = 8), respectivamente [12]. Os valores dos raios iônicos obedecem a lei de *Vegard* que estabelece um limite em torno de 15 % para obter uma completa solução sólida entre o íon TR^{3+} que ocupa o sítio do íon Ca^{2+} no sítio da matriz hospedeira [12–14].

Figura 5.6. Difratogramas de raio X dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{xDy}^{3+}$ (x: 0,5 – 5,0 mol%) sem tratamento térmico.

Os íons TR^{3+} substituem o Ca^{2+} com 8 átomos de oxigênio em sítios distorcidos $[\text{CaO}_8]$ e o íon tungstênio do grupamento $[\text{WO}_4]$ está coordenado a quatro átomos de oxigênio com os ângulos levemente distorcidos em $\text{O}-\text{W}-\text{O}$, comparando-se aqueles da scheelita CaWO_4 . Ademais, como existem íons Na^+ na solução (oriundo da solução primária Na_2WO_4) este íon entra no retículo $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ uma vez que o tamanho do raio de Na^+ (1,18 Å, Número de Coordenação: 8) é ligeiramente maior do que do tamanho do Ca^{2+} (1,12 Å, NC: 8). A substituição de Ca^{2+} por TR^{3+} requer compensação de carga, mas a ligeira incompatibilidade de raios iônicos pode dificultar a acomodação do íon TR^{3+} . Portanto, para garantir a compensação de carga (eletroneutralidade) ocorre a entrada de um íon Na^+ que vai garantir o equilíbrio geral de cargas. Nestes materiais, dois sítios do Ca^{2+} são substituídos por um íon TR^{3+} e um íon Na^+ , alcançando assim o equilíbrio de cargas [8, 15]. A entrada de Na^+ nos sítios de Ca^{2+} ($\text{Ca}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+} + \text{Na}^+$) diminuiria a probabilidade de formação de outros defeitos compensação de carga, como as vacâncias de metal iônico alcalino-terroso $\text{V}_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$ ou oxigênio intersticial (O_i'') (Equação 4.1). As outras possibilidades de dopagem substitucional de TR^{3+} em CaWO_4 estão representadas nas Equações 4.2 e 4.3 [8, 15]. Posteriormente, serão discutidas as análises de Na^+ que constituem o material.

Os tamanhos médios de cristalito dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{x Dy}^{3+}$ nas concentrações 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 mol% são 12,9, 12,8, 12,1, 10,8, 10,7, 11,5 nm ($\pm 0,1$), respectivamente (Figura 5.7). Os tamanhos médios de cristalito foram estimados pela fórmula de Scherrer $D_{hkl} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$ [16]. Onde D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda do raio X, θ é a metade do ângulo de Bragg, e β é a largura à meia altura (FWHM) da reflexão selecionada. Neste trabalho, a reflexão $[1\ 1\ 2]$ (2θ : 28°) foi utilizada nos cálculos de tamanho de cristalito (mesmo com a sobreposição de dois picos, não houve alteração significativa nos dados obtidos). A fim de corrigir a largura devido ao *setup* do difratômetro o β_s foi utilizada a fórmula de correção $\beta^2 = \beta_s^2 - \beta_r^2$ onde o β_s e β_r são o FWHM do material e da referência (NaCl: 0,149; $31,7^\circ$; hkl : $[2\ 0\ 0]$), respectivamente. A redução do

tamanho dos cristalitos de 0,5 a 4,0 mol% é devida, principalmente, à distorção da matriz CaWO_4 pelos íons TR^{3+} , que podem retardar a taxa de crescimento do cristal alcançando um valor mínimo quando a concentração de dopagem de cada íon TR^{3+} é 4,0 mol% [17, 18]. Os resultados de DRX (Figura 5.7) confirmam que o método de coprecipitação é eficiente na preparação de materiais com alta cristalinidade.

O rápido processo de precipitação dos fósforos dopados CaWO_4 devido à atração eletrostática do Ca^{2+} , $[\text{WO}_4]^{2-}$ e TR^{3+} e a subsequente ligação entre eles pode resultar na formação de defeitos, deformações ou tensões na estrutura do cristal [17]. A microtensão pode ser calculada aplicando a Equação 4.2 [17]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4.2)$$

Os valores de microtensão dos materiais dopados são: 0,148, 0,148, 0,159, 0,175, 0,177 e 0,166 e aumentam com a diminuição do tamanho de cristalito 12,9, 12,8, 12,1, 10,8, 10,7 e 11,5 nm, respectivamente (Figura 5.7).

Figura 5.7. Tamanho de cristalito e microtensão dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{x Dy}^{3+}$ (x : 0,5 – 5,0 mol%) de acordo com a concentração de íons TR^{3+} .

Este efeito é uma consequência da pequena distorção do dodecaedro CaO_8 até o valor de 4,0 mol% de dopagem de TR^{3+} . Por outro lado, no fósforo com 5,0 mol% de TR^{3+} o tamanho de cristalito aumenta e a microtensão diminui simultaneamente. Embora o material com 5,0 mol% de TR^{3+} tenha mostrado um menor valor de microtensão ($0,166 \cdot 10^{-3}$; 11,5 nm) isto pode

indicar um leve aumento da cristalinidade do material com esta concentração de dopagem devido ao alcance dos limites superiores da Lei de *Vegard*. O perfil da curva da microtensão (Figura 5.7) está consistente com aquele reportado por Gao *et al* [17].

O material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1 – 5,0 mol%) preparado pelo método de coprecipitação e submetido a calcinação posterior a 1000 °C por 3 horas também apresenta a fase tetragonal scheelita com grupo espacial $I4_1/a$ (PDF: 41-1431 com reflexões mais intensas em 2θ : 18,6° [1 0 1] e 28,7° [1 1 2]) (Figura 5.8).

Os picos de difração oriundos de impurezas de fase ($\text{TR}_2(\text{WO}_4)_3$) não são observados no difratograma, indicando que a preparação dos materiais luminescentes foi bem sucedida e que a temperatura de calcinação não afeta a fase formada. Os materiais $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1 – 5,0 mol%) calcinados apresentaram tamanho de cristalito em torno de 47 nm (Dy^{3+} : 5,0 mol%), 47 nm (Dy^{3+} : 1,0 mol%) e 45 nm (Dy^{3+} : 0,1 mol%). Por outro lado, o material sem tratamento térmico dopado com 5,0 mol % Dy^{3+} (Figura 5.8) apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 14 nm. A temperatura de calcinação de 1000 °C proporcionou a sinterização do material, mesmo com a maior dopagem de 5,0 mol%, como esperado.

Figura 5.8. Difratogramas de raios X (DRX) dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1, 1,0 e 10,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação à temperatura ambiente e calcinados a 1000 °C / 3 h, em atmosfera estática. Barras verticais indicam os dados de padrão cristalográfico PDF (#41-1431) para a fase *scheelita* do CaWO_4 .

Além do mais, os materiais sem tratamento térmico da matriz CaWO_4 dopada com diferentes íons TR^{3+} (TR^{3+} : Pr, Sm, Eu, Tb, Yb, Er, Tm) foram calcinados a 1000 °C por 3 horas em atmosfera estática, com rampa de 5 °C/min, a fim de analisar possíveis mudanças de fase em virtude da temperatura (Figura 5.9). É evidenciado que mesmo a altas temperaturas não houve formação de outras fases, indicando que o material é termicamente estável.

Figura 5.9. Difrátogramas de raios X dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{TR}^{3+}$ dopados sob várias concentrações em mol% e não dopado, sem tratamento térmico e calcinados a 1000 °C / 3 h.

A matriz CaMoO_4 dopada com os íons Dy^{3+} e Eu^{3+} (x_{Dy} : 10,0; x_{Eu} : 10,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação/ultrassônico, e sem calcinação posterior, apresentam a fase tetragonal scheelita com grupo espacial $I4_1/a$ (PDF: 29-0351 com reflexões mais intensas em 2θ 18,7° [1 0 1] e 28,8° [1 1 2]) (Figura 5.10). O tamanho médio de cristalito para os materiais foi de: 24, 31 e 29 nm para CaMoO_4 (não dopado), $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 mol% e $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 10 mol%, respectivamente. Isto indica que a dopagem de íon TR^{3+} interfere no aumento do tamanho do cristalito.

Nos materiais preparados com a presença simultânea das matrizes tungstato (WO_4) e molibdato (MoO_4) foi possível obter a matriz $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M: W e Mo) na razão de 1:1 de tungstato/molibdato (Figura 5.11). É possível notar que a matriz $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ (M: W e Mo)

não apresenta fases espúrias, uma vez que o grupamento molibdato apresenta estrutura cristalina semelhante ao tungstato, sendo quimicamente isomorfos.

Figura 5.10. Difratomogramas de raio X dos materiais CaMoO₄:TR³⁺ (Dy³⁺: 10,0; Eu³⁺: 10,0 mol%) e não dopado. Preparados pelo método da coprecipitação/ultrassônico, sem calcinação.

O material não dopado Ca(MO₄) (M: W e Mo) apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 26 nm. Já o material luminescente Ca(MO₄):Dy³⁺,Eu³⁺ (x_{Dy}:0,3; x_{Eu}:0,1 mol%) (M: W e Mo) apresentou tamanho médio de cristalito em torno de 15 nm. Esta diminuição de tamanho se dá pela presença dos dopantes TR³⁺, que podem perturbar o ambiente químico aumentando a atração entre TR³⁺ e O²⁻. Lembrando que os íons TR³⁺ substituem o íon Ca²⁺ com 8 átomos de oxigênio em sítios levemente distorcidos [CaO₈]. Como há a possibilidade de coordenação entre os íons TR³⁺ e os átomos de oxigênio das ligações O–Mo–O e O–W–O, haverá maior probabilidade de acomodação do íon TR³⁺ e, conseqüentemente, menor tamanho médio de cristalito.

Figura 5.11. Difratomogramas de raio X dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{TR}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}: 0,3$; $x_{\text{Eu}}: 0,1$ mol%) (M: W e Mo) e não dopados. Preparados pelo método ultrassônico, sem calcinação.

Devido à atração eletrostática entre os íons TR^{3+} que substituem o íon Ca^{2+} e os átomos de oxigênio da ligação O–W–O, conduz a uma leve distorção entre os ângulos de ligação. Como as matrizes CaMoO_4 e CaWO_4 são isomorfas, portanto, apresentam estruturas semelhantes (Figura 5.12).

Figura 5.12. Representação da estrutura tetragonal dos cristais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) formado pelos clusters tetraédricos $[\text{WO}_4];[\text{MoO}_4]$ e deltaédricos $[\text{CaO}_8]$. As esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio, azuis representam o cálcio, as esferas amarelas representam o Dy ou Eu e as esferas roxas representam o W ou Mo [19].

5.4 Espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A matriz de CaWO_4 dopada com Dy^{3+} foi submetida a análise elementar utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A digestão da amostra foi realizada por fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de dissolução com mistura 1:1 de ácido fluorídrico e ácido fosfórico. Os resultados foram obtidos para Ca^{2+} e Na^+ (em virtude dos padrões disponíveis) em porcentagem em massa, 1 % = 10.000 ppm (mg/L). De acordo com as medidas de ICP para o material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5,0 mol%), as concentrações de Ca^{2+} e Na^+ foram determinadas como sendo 87,0 e 9,0 mol%, respectivamente. Com relação molar entre Na/Ca, a concentração de dopagem calculada de Dy^{3+} é 4,0 mol%. Isto indica que existe uma quantidade considerável de íons Na^+ incorporados no material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ devido a: *i*) compensação de carga esperada pela entrada de íon de metal alcalino na rede hospedeira; e *ii*) alta área superficial intrínseca ao nanocristal.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste na técnica na qual uma pequena área da amostra é explorada por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e como consequência surgem os elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios x, fótons *etc.* Estas emissões fornecem informações como: morfologia da superfície e composição. A elevada profundidade de foco e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que muito contribuem para o uso desta técnica. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (já existem instrumentos com resolução menor do que 1 nm) enquanto que o microscópio óptico tem resolução de 0,5 μm [20].

Figura 5.13. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+},\text{xEu}^{3+},\text{x Dy}^{3+}$ (x : 5,0 mol%) com mapeamento de O, Ca, W, Eu, Tb e Dy [21].

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDS) se baseia no princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E=h\cdot\nu$ onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, e o processo de medida é relativamente rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda referente a diferentes elementos de modo simultâneo. Portanto, a zona analisada é aquela que é percorrida pelo feixe irradiado. Se a análise for em modo de formação de uma imagem, então o diagnóstico será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a exploração e analisar em um único ponto (*spot*), área ou linha selecionada na imagem [20].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva de raio X (EDS) mostram as características morfológicas do material e o mapeamento elementar do fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5 - 5,0 mol%) (Figura 5.13). A análise de Na^+ neste material não foi possível, devido às energias das bordas do Na e das TR analisadas serem muito próximas.

O material com menor concentração de dopagem (0,5 mol% de TR^{3+}) mostra uma morfologia esférica com dimensões micrométricas e diâmetro em torno de 4 μm . Ademais, o

aumento da concentração de dopagem de TR^{3+} (5,0 mol%) mostrou um efeito na morfologia do material, perturbando a forma esférica.

As micrografias do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5,0 mol%) evidenciam uma superfície porosa composta por micropartículas quase esféricas (Figura 5.14, esquerda). Por outro lado, o material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5,0 mol%) aquecido pelo método de micro-ondas (MASS) durante 22 minutos ($P=1000\text{ W}$; $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$) consiste em partículas com formato octaédrico (Figura 5.14, direita). Isto indica a influência da temperatura de aquecimento na morfologia do material.

Figura 5.14. MEV do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5.0 mol%) (esquerda); MEV do $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (5.0 mol%) aquecido pelo método MASS durante 22 minutos (direita).

O fenômeno semelhante ocorre no material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1 mol%), cuja morfologia se modifica devido à temperatura de calcinação. É observado que o material sem tratamento térmico apresenta morfologia porosa, com micropartículas semiesféricas (Figura 5.15). Após ser submetido à temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h o material apresenta superfícies regulares, semelhante a octaedros, assim como no material submetido à radiação micro-ondas. Assim, é possível afirmar que a síntese assistida por micro-ondas é tão eficiente quanto à calcinação em forno resistivo tradicional, com a vantagem de que o tempo de calcinação é muito mais curto.

Figura 5.15. MEV dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1 mol%) obtido pelo método de coprecipitação (esquerda) e submetido a aquecimento resistivo a 1000 °C por 3 h (direita).

O mapeamento de EDS do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) exibe a composição química da amostra contendo O, Ca, Eu e W, e nenhuma outra impureza foi detectada (Figura 5.16). Isto claramente descreve a incorporação dos íons terras raras e sua distribuição. Combinada com os padrões de DRX, é possível confirmar a incorporação homogênea dos íons terras raras na matriz de CaWO_4 .

Figura 5.16. MEV do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) com pontos de detecção para as regiões 1, 2 e 3 (esquerda); Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) das regiões 1, 2 e 3, respectivamente (direita).

É importante frisar que a composição do material apontou a presença de Na e Eu nos três pontos (Figura 5.16). Isto confirma a incorporação do íon Na^+ na rede hospedeira como compensador de carga no processo de dopagem com íons TR^{3+} (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. EDS do $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) com as proporções de Na e Eu em cada ponto.

Pontos	% Atômica	
	Na	Eu
1	2,48	2,23
2	3,02	3,47
3	2,94	2,87

O material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} :0,1 mol%) (M: W e Mo) preparado pelo método de coprecipitação acoplado com ultrassônico apresentou morfologia com partículas porosas, quase esféricas e de tamanho uniforme (Figura 5.17). É importante ressaltar que o método de radiação ultrassônica foi bastante operativo na homogeneização do tamanho das partículas, uma vez que o ultrassom promove maior contato entre os íons constituintes da solução.

Figura 5.17. MEV do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} :0,1 mol%) (M: W e Mo) obtido pelo método ultrassônico, sem tratamento térmico.

5.6 Espectroscopia na região do UV-UV vácuo utilizando radiação síncrotron

Os espectros de excitação e emissão dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) foram registrados na linha de luz TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, Brasil. Os espectros de excitação e emissão foram registrados com energia incidente na faixa de 3,6 a 11,0 eV (~ 345 a 115 nm) a temperatura ambiente.

Dentro da rede magnética do LNLS, os elétrons são mantidos em uma órbita fechada por meio de ímãs defletores, dentro dos quais descrevem uma trajetória aproximadamente circular. Nos trechos curvos, os elétrons são acelerados e emitem a radiação síncrotron, consequentemente perdendo energia. Essa energia é repostada por um campo elétrico acelerador na cavidade de radiofrequência (RF).

Devido à grande velocidade dos elétrons (velocidade próxima à da luz), os efeitos relativísticos se tornam relevantes. Elétrons com energia de aproximadamente 1 GeV possuem velocidades que diferem da velocidade da luz no vácuo em apenas 0,13 ppm. Deste modo, a radiação síncrotron é emitida em um cone muito estreito, sendo que o eixo é a direção da velocidade instantânea do elétron. O movimento dos elétrons dá-se no interior de uma câmara de vácuo. Isto é necessário pois as colisões dos elétrons com os átomos constituintes do ar fazem com que o feixe de elétrons seja espalhado para fora da órbita estável, definida pela rede magnética do anel, reduzindo assim o tempo de vida da corrente do anel. Quando elétrons relativísticos entram em um campo magnético uniforme, eles descrevem uma trajetória curvilínea e emitem radiação síncrotron, na direção do movimento. Esta radiação fica contida em um cone com abertura bastante pequena [22].

5.6.1 Monocromador de grade toroidal (TGM)

Esta foi a primeira linha de luz a entrar em operação no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A linha TGM (Monocromador de Grade Toroidal) é uma estação experimental dedicada a técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta e ultravioleta de vácuo e opera na faixa de energia entre 3 e 330 eV ($\sim 400 - 4$ nm) [22]. Nesta faixa de energia, é possível realizar estudos quanto à estrutura eletrônica e propriedades ópticas de sólidos, além de estudos de interesse atmosférico, astrofísico, astroquímico e astrobiológico [23]. Materiais luminescentes dopados com íons terras raras vem há algumas décadas atraindo muita atenção devido à possibilidade de suas aplicações em lâmpadas fluorescentes, telas de display luminescentes com cristal líquido (PLLCD), telas de emissão de campo (FED) e painéis de display de plasma (PDP) [24]. Para os painéis de display de plasma, por exemplo, muitos fósforos comerciais, como os emissores de cor vermelha, tem uma baixa cromaticidade e baixa eficiência sob excitação no UV vácuo ($\lambda < 200$ nm), principalmente na faixa de 146 e 173 nm,

que corresponde à faixa de emissão do gás inerte usado na constituição dos PDPs. Então, torna-se imperativo a demanda do desenvolvimento de materiais com alta eficiência, bem como um melhor entendimento de seus mecanismos de luminescência quando excitados na faixa do UV vácuo. Assim, tungstatos/molibdatos dopados são excelentes candidatos para essas aplicações, uma vez que a dopagem com Eu^{3+} tem mostrado ótimas aplicações em painéis emissores devido à sua emissão vermelha.

5.6.2 Mapeamento 3D excitação - emissão - intensidade da luminescência

O material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) evidencia bandas de emissão relativamente intensas, sob excitação em 177 nm (7,0 eV) (Figura 5.18) indicando que este luminóforo apresenta uma aplicação potencial em painéis de exibição de plasma e lâmpadas sem Hg. Os pixels que aparecem fora da faixa entre 500 a 700 nm são pixels flutuantes, sem alteração na informação do material.

Figura 5.18. Mapeamento 3D do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3; x_{Eu} : 0,1 mol%) (M: W e Mo) monitorando a emissão e a excitação em torno do *band gap*.

Os materiais ativados com $\text{Dy}^{3+} / \text{Eu}^{3+}$ são promissores emissores de luz branca e podem ser usados em lâmpadas sem mercúrio, uma vez que a energia de excitação é composta principalmente de radiação ultravioleta a vácuo (VUV) [25]. Sob excitação UV, o material pode transferir parte da energia absorvida para os íons TR^{3+} ativadores. Assim, o material dopado e codopado com Dy^{3+} e Eu^{3+} apresenta as linhas de emissão características dos íons TR^{3+} na

região do visível. O perfil espectral da [Figura 5.18](#) mostra as linhas de emissão na região do visível do Dy^{3+} e Eu^{3+} sob excitação UV, bem como a LMCT oriunda da matriz, entre 400 – 550 nm. Assim, a intensidade de absorção da rede hospedeira é muito importante para os materiais luminescentes CaMoO_4 e CaWO_4 excitados por VUV aplicados em lâmpadas livres de mercúrio.

5.7 Montagem do dispositivo LED

Por fim, o fósforo sem tratamento térmico triplamente dopado $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ ($x_{\text{TR}}: 0,5 \text{ mol\%}$) foi montado a base de um polímero óptico de silicone e utilizando um LED de GaN de alta potência. O dispositivo de iluminação de estado sólido gera luz branca de alta intensidade ([Figura 5.19](#)).

Na montagem do LED, os materiais luminescentes foram uniformemente dispersos numa resina de silicone (Sylgard[®] 184) juntamente a um agente de cura. Posteriormente a mistura foi gotejada na parte superior do chip de LED UV de 380 nm de 1 mm de área, e seção transversal de 1 mm. Posteriormente, o silicone foi submetido à secagem completa a 60 °C por 12 h. Assim, é possível observar a luz branca de emissão do material a partir do acionamento da fonte de excitação de LED UV de 380 nm.

Figura 5.19. Montagem de um dispositivo de iluminação de estado sólido utilizando um LED azul (450 nm) de 5 W de potência desligado, com capa de silicone contendo o fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ ($x_{\text{TR}}: 0,5 \text{ mol\%}$) disperso (esquerda). Capa de silicone contendo o fósforo com o LED ligado (direita).

Referências

- [1] TEOTÔNIO, E.E.S., Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas, Universidade de São Paulo, 2004.
- [2] LI, X.; LI, J.; ZHOU, Q.; PENG, Z.; LIU, G.; QI, T., Direct Hydrothermal Precipitation of Pyrochlore-Type Tungsten Trioxide Hemihydrate from Alkaline Sodium Tungstate Solution. *Metall. Mater. Trans. B* 2012, *43*, 221–228.
- [3] PAOLINI, T.B., Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β -tenoiltrifluoroacetatos) de európio em líquidos iônicos a base de imidazólio, Universidade de São Paulo, 2017.
- [4] NEWMAN, R., Some Applications of Infrared Spectroscopy in the Examination of Painting Materials. *J. Am. Inst. Conserv.* 1979, *19*, 42–62.
- [5] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O.L.; BRITO, G.E.S., Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods. *J. Braz. Chem. Soc.* 2004, *15*, 890–896.
- [6] J. BURCHAM, L.; E. WACHS, I., Vibrational analysis of the two non-equivalent, tetrahedral tungstate (WO_4) units in $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ and $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 1998, *54*, 1355–1368.
- [7] CAVALLI, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P., Luminescence dynamics in Tb^{3+} -doped CaWO_4 and CaMoO_4 crystals. *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 4916–4921.
- [8] BARBOSA, H.P.; KAI, J.; SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F., Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *J. Lumin.* 2016, *170*, 736–742.
- [9] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S., Characterization of MeWO_4 ($\text{Me}=\text{Ba}$, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method. *Appl. Surf. Sci.* 2008, *254*, 7581–7585.
- [10] SHIVAKUMARA, C.; SARAF, R.; BEHERA, S.; DHANANJAYA, N.; NAGABHUSHANA, H., Scheelite-type MWO_4 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.* 2015, *61*, 422–432.
- [11] The International Centre for Diffraction Data – ICDD, entries 41–1431: CaWO_4 , 23-525: $\text{Dy}_2(\text{WO}_4)_3$, 72-0504: $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ and 28-1290: $\text{Tb}_2(\text{WO}_4)_3$, 1997.
- [12] SHANNON, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, *A32*, 751–767.
- [13] RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; STEFANI, R.; FELINTO, M.C.F.C.; LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; NUNES, L.A.O., Discovery of the Persistent Luminescence Mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$. *J. Phys. Chem. C* 2012, *116*, 11232–11240.
- [14] REN, Y.; LIU, Y.; YANG, R., A series of color tunable yellow–orange–red-emitting $\text{SrWO}_4:\text{RE}$

- (Sm^{3+} , Eu^{3+} – Sm^{3+}) phosphor for near ultraviolet and blue light-based warm white light emitting diodes. *Superlattices Microstruct.* 2016, 91, 138–147.
- [15] HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NIITTYKOSKI, J.; NOVÁK, P., Synchrotron radiation spectroscopy of rare earth doped persistent luminescence materials. *Radiat. Phys. Chem.* 2009, 78, S11.
- [16] KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E., X-Ray Diffraction Procedures, New York 1959.
- [17] GAO, Y.; SUN, Y.; ZOU, H.; SHENG, Y.; ZHOU, X.; ZHANG, B.; ZHOU, B., Effect of Eu^{3+} doping on the structural and photoluminescence properties of cubic CaCO_3 . *Mater. Sci. Eng. B* 2016, 203, 52–58.
- [18] ZHANG, Y.; GONG, W.; YU, J.; PANG, H.; SONG, Q.; NING, G., A new single-phase white-light-emitting $\text{CaWO}_4\text{:Dy}^{3+}$ phosphor: synthesis, luminescence and energy transfer. *RSC Adv.* 2015, 5, 62527–62533.
- [19] MOMMA, K., IZUMI, F., VESTA: A three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 2008, 41, 653–658.
- [20] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G.; Microscopia Eletrônica De Varredura: Aplicações e preparação de amostras, Porto Alegre 2007.
- [21] BARBOSA, H.P.; SILVA, I.G.N.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F., Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} doping in CaWO_4 matrix. *J. Alloys Compd.* 2017, 696, 820–827.
- [22] FONSECA, P. de T., PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UMA LINHA DE LUZ COM UM MONOCROMADOR DE GRADE TOROIDAL PARA O LNLS, Unicamp, 1993.
- [23] FILHO, R.L.C.; HOMEM, M.G.P.; LANDERS, R.; DE BRITO, A.N., Advances on the Brazilian toroidal grating monochromator (TGM) beamline. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 2005, 144–147, 1125–1127.
- [24] TEIXEIRA, V.C., RODRIGUES, L.C. V, GALANTE, D., REZENDE, M.V. dos S., Effect of lithium excess on the $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Eu}$ luminescent properties under VUV excitation. *Opt. Mater. Express* 2016, 6, 2871.
- [25] HIZHNYI, Y.; NEDILKO, S.; CHORNII, V.; TEREBILENKO, K.; ZATOVSKY, I.; BOYKO, V., Electronic structure and VUV spectroscopy of bismuth-containing phosphate-tungstate crystals, in: *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - Fabrication, Properties and Applications (OMEE-2014)*, IEEE, 2014, pp. 170–171.

Capítulo 6

Propriedades Luminescentes

6. Propriedades Fotônicas

6.1 Investigação fotoluminescente da matriz CaWO_4 dopada com íons TR^{3+}

6.1.1 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

6.1.2 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$

6.1.3 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$

6.1.4 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$

6.2 Fotoluminescência da matriz CaMoO_4 dopada com íons TR^{3+}

6.2.1 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$

6.2.2 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$

6.3 Fotoluminescência do sistema $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopado com íons TR^{3+}

6.3.1 $\text{Ca}(\text{MO}_4): \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ (M: W e Mo)

6.3.2 $\text{Ca}(\text{MO}_4): \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo)

6. Propriedades Fotônicas

O fenômeno da luminescência de materiais consiste num processo de conversão de algum tipo de energia absorvida em radiação eletromagnética, geralmente na região do visível [1, 2] e seus fundamentos básicos foram previamente discutidos na introdução (Seção 1.2). A energia absorvida pode ser: fóton (fotoluminescência), radiação ionizante (luminescência excitada por radiação ionizante), feixe de elétrons (catodoluminescência) *etc.* De maneira geral, o processo fotoluminescente é dividido em duas etapas: excitação (absorção de radiação eletromagnética) e emissão (relaxação radiativa ao estado fundamental). Um material fotoluminescente irá emitir luz somente quando a radiação incidente for absorvida. Um sólido com propriedades luminescentes pode ser excitado de diferentes maneiras. Por exemplo, o material pode absorver altas energias através da matriz (raios γ , raios X e elétrons acelerados), enquanto que a radiação UV e visível pode ser absorvida pelo próprio íon ativador e também pela matriz [3].

O fenômeno da luminescência persistente é um caso específico onde um material emite radiação visível de segundos a h depois de cessada a fonte de excitação. A forma de irradiação utilizada pode ser luz ambiente, solar, radiação UV, feixe de elétrons, feixe de plasma, raios X, raios γ *etc.* Estes materiais continuam emitindo luz por um certo tempo, depois de cessada a excitação e podem ser aplicados em sinalização de emergência, tintas luminescentes [4], sensores de temperatura e pressão [4], marcadores para ensaios biológicos [5, 6] *etc.*

Neste capítulo, será reportado o estudo espectroscópico dos materiais luminescentes a partir das matrizes CaWO_4 , CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopadas ou codopadas com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} e Tm^{3+} , em diferentes concentrações, preparados pelos métodos de coprecipitação, e coprecipitação acoplada ao método ultrassônico, à temperatura ambiente. Com o objetivo de comparação, os materiais luminescentes também foram estudados espectroscopicamente utilizando os métodos de preparação: cerâmico (1000 °C por 3 h) e radiação de micro-ondas (MASS) com potência de 1000 W por 5 min, alcançando temperaturas em torno de ~1100 °C.

6.1 Investigação fotoluminescente da matriz CaWO_4 dopada com íons TR^{3+}

6.1.1 $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Os espectros de excitação dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 ;1,0 e 10,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação e calcinados em forno resistivo a 1000 °C por 3 h foram registrados na faixa espectral de 200 a 550 nm, à temperatura ambiente (Figura 6.1), sem

correção com a emissão da lâmpada. O espectro de excitação do material CaWO_4 dopado com 0,1 mol% de Eu^{3+} apresenta banda de absorção larga deslocada para maiores energias atribuídas às bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT) $\text{O} \rightarrow \text{W}^{6+}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, cujo baricentro está localizado em 36.800 cm^{-1} . Os compostos dopados com 1,0 e 10,0 mol% de Eu^{3+} também mostram bandas largas centralizadas em 34.900 e 34.940 cm^{-1} , respectivamente. Este deslocamento para menores energias sugere que o aumento da concentração de Eu^{3+} leva ao aumento da contribuição da LMCT referente a $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [7]. Vale destacar que os materiais com baixas dopagens de Eu^{3+} (0,1 e 1,0 mol%) apresentaram o fenômeno de luminescência persistente quando submetidos a altas temperaturas pelo método cerâmico a 1000°C e também por MASS.

Figura 6.1. Espectros de excitação dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10 mol%) preparados pelo método de coprecipitação e posteriormente tratados termicamente em forno resistivo a 1000°C durante 3 h, monitorando a emissão em 614 nm, à temperatura ambiente.

Os picos finos referentes à absorção do Eu^{3+} estão localizados na faixa de 360–550 nm e são atribuídos às transições intraconfiguracionais f–f do íon Eu^{3+} . O baricentro das bandas finas de absorção na faixa espectral de 310 a 590 nm são originadas do estado fundamental $^7\text{F}_0$ para os seguintes estados excitados (em cm^{-1}): $^5\text{H}_3$ (31.400), $^5\text{D}_4$ (27.600), $^5\text{L}_7$ (26.200), $^5\text{L}_6$ (25.400), $^5\text{D}_3$ (24.000), $^5\text{D}_2$ (21.500) e $^5\text{D}_1$ (18.700) [8].

Os espectros de emissão do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram registrados na faixa espectral de 400 – 700 nm sob excitação na LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ (260 nm) (Figura 6.2). São observadas linhas finas de emissão na faixa entre 570 a 720 nm oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J : 0 – 4), indicando que o íon Eu^{3+} se encontra em ambiente químico semelhante nas 3 proporções de dopagem (Eu^{3+} : 0,1 ; 1,0 e 10,0 mol%). Ademais, o pico com maior intensidade é referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (que apresenta maior intensidade do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) indicando que o íon Eu^{3+} se encontra em um ambiente químico sem centro de inversão. Esta alta intensidade também é referente ao efeito do íon Na^+ que entra na rede a fim de compensar a carga.

É observado que para a matriz CaWO_4 dopada com 0,1 mol% de Eu^{3+} exibe uma banda de emissão larga atribuída à transferência de carga LMCT O-W, sugerindo uma transferência de energia eficiente. Quando se aumenta a concentração de Eu^{3+} essa banda é suprimida uma vez que as transições do Eu^{3+} se tornam mais intensas. Mas a transferência de energia $\text{WO}_4 \rightarrow \text{Eu}$ continua sendo eficiente.

Figura 6.2. Espectros de emissão do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10 mol%) preparado pelo método da coprecipitação e posteriormente calcinado em forno resistivo a 1000 °C por 3 h, sob excitação em 260 nm, à temperatura ambiente.

Para os cálculos dos parâmetros de intensidade referente ao Eu^{3+} foi utilizado o coeficiente de emissão radiativa, que pode ser expresso por [9, 10]:

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2 \quad (1)$$

onde e é a carga elementar do elétron, ω é a frequência angular da transição, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$); n é o índice de refração do meio, $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matrizes reduzidas e Ω_{λ} são os parâmetros de intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$ ($\lambda = 2, 4$ e 6). O índice de refração utilizado foi 1,5, de acordo com a literatura. Os elementos de matrizes reduzidas correspondem a $\langle {}^7F_J \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^7F_J \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$ [11, 12] para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Vale ressaltar que neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_6 , uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresenta baixa intensidade de emissão.

O coeficiente de emissão radiativa das transições do íon Eu^{3+} pode ser calculado, com base no espectro de emissão, de acordo com a seguinte fórmula:

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

onde os coeficientes $\sigma_{0 \rightarrow J}$ e $S_{0 \rightarrow J}$ são, respectivamente, o baricentro e a área da banda relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, e o coeficiente $A_{0 \rightarrow 1}$ é aproximadamente igual 50 cm^{-1} .

O tempo de vida (τ), as taxas não radiativas (A_{nrad}) e radiativas (A_{rad}) são relatadas através da equação: $A_{\text{tot}} = 1/\tau = A_{\text{nrad}} + A_{\text{rad}}$, onde A_{rad} é dada por $A_{\text{rad}} = \sum A_{0 \rightarrow J}$. O rendimento quântico intrínseco (Q_{Ln}^{Ln}) do nível emissor 5D_0 é dado por:

$$Q_{Ln}^{\text{Ln}} = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (2)$$

Neste trabalho, os dados experimentais das curvas de decaimento de luminescência serão ajustados às curvas. Com os ajustes monoexponenciais, isto pode sugerir a presença de um único sítio ao redor do íon terra rara, confirmado com os dados dos espectros de emissão.

A partir dos espectros de excitação e emissão pode-se obter informações sobre os processos de transferência de energia oxigênio-metal e a potencialidade dos íons terras raras como centros emissores de luz.

A [Tabela 6.1](#) apresenta os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ), eficiência quântica de emissão (η), tempo de vida (τ), taxas não radiativas (A_{nrad}), radiativas (A_{rad}) determinados para os fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1; 1,0 e 10,0 mol%).

Com base nas considerações teóricas, o parâmetro de intensidade Ω_2 (correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) é principalmente influenciado por pequenas mudanças angulares na geometria de coordenação do íon Eu^{3+} . Este efeito em conjunto com as mudanças nas polarizabilidades (α) dos átomos ligantes tem sido utilizado para racionalizar o caráter hipersensível de certas transições intraconfiguracionais 4f-4f a alterações no ambiente químico. O parâmetro Ω_4 (correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) é bastante influenciado pela distância da ligação formada entre o íon Eu^{3+} e o ligante [\[13–17\]](#). Este efeito, juntamente com mudanças da polarizabilidade dos átomos ligantes, tem sido usado para explicar o caráter hipersensível de certas transições intraconfiguracionais 4f em função da mudança do ambiente químico.

Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 maiores que os de Ω_4 ([Tabela 6.1](#)) sugerem um comportamento hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Quando é feita uma comparação entre os parâmetros de intensidades Ω_2 dos materiais dopados, eles se apresentam semelhantes sugerindo que não existe alteração no caráter hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Tabela 6.1. Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}), tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$) para os compostos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x_{Eu} : 0,1; 1,0 e 10,0 mol%) calcinados a 1000 °C / 3 h.

$\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (x mol%)	Tamanho de cristalito (nm)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	τ (ms)	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$ (%)
Eu (10,0)	119 ($\pm 0,1$)	10	2	375	1356	1731	0,577	22
(1,0)	124 ($\pm 0,1$)	12	4	472	1616	2088	0,479	23
(0,1)	125 ($\pm 0,1$)	11	2	423	1356	1778	0,562	24

Os rendimentos quânticos intrínsecos ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$) de emissão dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram os valores 24, 23 e 22 % para as concentrações de dopagem de 0,1, 1,0 e 10,0 mol%, respectivamente ([Tabela 6.1](#)). Estes resultados indicam que existe uma supressão de luminescência do material contendo maior concentração de dopante Eu^{3+} , devido ao *quenching* de concentração. Portanto, é possível sugerir que parte da energia do íon ativador é transferida para o íon vizinho (terra rara) pelo mecanismo de relaxação cruzada para o sistema com maior concentração de Eu^{3+} (10,0 mol%).

O espectro de luminescência persistente do material dopado com Eu^{3+} 0,1 mol%, após cessada a irradiação em 254 nm, apresenta as transições características do íon $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (J: 1–3), porém as bandas exibem maior alargamento devido à intensidade moderada da luminescência persistente. Para esta medida, a amostra foi irradiada em 254 nm durante 10 min. Após cessada a irradiação, passaram-se 60 seg para registro do espectro de luminescência persistente, ilustrado na [Figura 6.3](#). Por motivo da necessidade de rapidez do registro do espectro de luminescência, as bandas referentes ao íon Eu^{3+} se mostraram mais alargadas.

Dentre todos os fósforos dopados com Eu^{3+} , os materiais com 0,1 e 1,0 mol% (calcinados a 1000 °C / 3 h) evidenciaram maior tempo de luminescência persistente ([Figura 6.4 abaixo](#)).

Figura 6.3. Espectro de emissão da luminescência persistente do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 mol%) registrado 60 segundos após cessada a excitação.

Nota-se na [Figura 6.4, fotografia](#) que os materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sob excitação em 254 nm, com lâmpada manual, exibem as cores de emissão azul, rosa e vermelha, porém a sua luminescência persistente é exclusivamente vermelha. É importante destacar que atualmente o desenvolvimento de marcadores com luminescência persistente vermelha é um dos grandes desafios na área de dispositivos fotônicos [18]. Ademais, a emissão da luminescência persistente do Eu^{3+} 0,1 mol% encontra-se na mesma região da emissão sob excitação direta do material dopado a 10,0 mol%, conforme evidenciado no diagrama de cromaticidade CIE.

Vale destacar que a matriz CaWO_4 não dopada apresenta emissão na região azul ([Figura 6.4, topo](#)) e permite uma sintonização das cores de emissão de acordo com a concentração de dopante TR^{3+} , como observado no diagrama de cromaticidade CIE.

CaWO₄:Eu³⁺ 0.1 mol-%

CaWO₄:Eu³⁺ 1.0 mol-%

CaWO₄:Eu³⁺ 10.0 mol-%

Figura 6.4. CIE com as coordenadas de cromaticidade (topo) e fotografias dos materiais CaWO₄:Eu³⁺ (x_{Eu} : 0,1, 1,0 e 10,0 mol%) registradas sob excitação UV a cada 0,5 s imediatamente após cessada a irradiação (abaixo).

6.1.2 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$

Os espectros de excitação do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5,0 mol%) preparado pelo método de coprecipitação foram registrados na faixa de 200 – 510 nm com a emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon térbio em 543 nm à temperatura ambiente (**Figura 6.5 esquerda**). Observa-se uma banda intensa com máximo em ~ 260 nm na faixa de 230 a 320 nm, atribuída à banda de transferência de carga LMCT $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ sobreposta à banda oriunda da transição interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d$ do íon Tb^{3+} . Além do mais, existem bandas finas de absorção oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^8$ do íon Tb^{3+} que correspondem às seguintes transições (em cm^{-1}): $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (20.600), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (26.400); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (27.100); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$ (27.900); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$, $^5\text{G}_4$ (28.500); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_8$, $^5\text{L}_7$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_2$ (29.400); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_7$ (31.400); $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_6$ (33.000) e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_3$, $^5\text{F}_5$ (35.300) (**Figura 6.5 esquerda**). Os picos de excitação do íon Tb^{3+} apresentam-se mais alargados que os picos de excitação do íon Eu^{3+} porque tanto o nível fundamental $^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} (que pode desdobrar-se em até 13 subníveis), quanto o nível excitado $^5\text{D}_4$ (9 subníveis) são degenerados [19].

Figura 6.5. Espectro de excitação (esquerda) e emissão (direita) do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (5,0 mol %) à temperatura ambiente.

O espectro de emissão do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ (Figura 6.5 direita) registrado sob excitação em 260 nm, apresenta bandas finas características correspondentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($J' = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$) na região entre 450 a 720 nm. A banda de emissão associada à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm, região de cor verde) do íon Tb^{3+} , que apresenta caráter de dipolo magnético, é a banda mais intensa no espectro de emissão.

6.1.3 $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$

Os espectros de excitação dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1, 0,5, 1,0 e 5,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação/ultrassônico e tratados termicamente em forno resistivo (1000 °C / 3 h) e por MASS (5 min; $P=1000$ W; ~ 1100 °C) foram registrados na faixa de 200 a 550 nm, com emissão monitorada na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ do íon Dy^{3+} em 576 nm. O tratamento térmico se mostrou importante em virtude da baixa intensidade de luminescência dos materiais sem tratamento térmico. Os espectros exibiram uma banda larga de excitação centrada em 260 nm (Figura 6.6) correspondente à transferência de carga ligante-metal (LMCT) oriunda da transição $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$ [20, 21]. A intensidade dessas bandas LMCT sugere que há transferência de energia do grupamento tungstato $[\text{WO}_4]^{2-}$ para os íons Dy^{3+} no material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$.

Figura 6.6. Esquerda) Espectros de excitação à temperatura ambiente do material sem tratamento térmico $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparado pelo método da coprecipitação. Centro) Após calcinação a 1000 °C / 3 h. Direita) MASS / 5 min, com emissão monitorada em 576 nm.

As linhas observadas nos espectros são originadas do nível fundamental $^6H_{15/2}$ do íon Dy^{3+} para os níveis de energia excitados (em cm^{-1}): $^4F_{9/2}$ (21.000); $^4I_{15/2}$ (22.000); $^4G_{11/2}$ (23.400); $^4M_{21/2}$ (25.200); $^4K_{17/2}$, $^4F_{7/2}$, $^4I_{13/2}$ (25.700); $^4M_{11/2}$ (26.400); $^6P_{5/2}$ (27.200); $^6P_{7/2}$ (28.400); $^4F_{5/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ (29.600); $^6P_{3/2}$ (30.700) [22–24].

Sob excitação na banda LMCT em 260 nm, os espectros de emissão (Figura 6.7) apresentam bandas finas observadas em 20.400, 17.300 e 15.100 cm^{-1} atribuídas às transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ do íon Dy^{3+} [25]. Usualmente a razão de intensidade das bandas relativas às transições de dipolo elétrico ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) e de dipolo magnético ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$) é usada para sugerir a mistura de cores oriundas da emissão do íon Dy^{3+} [26]. A razão de intensidade amarelo/azul ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2} / ^6H_{15/2}$) aumenta de acordo com a concentração de dopagem do Dy^{3+} (Figura 6.7). Estas relações de intensidade amarelo/azul indicam a viabilidade da geração de luz branca do Dy^{3+} na matriz $CaWO_4$.

Mesmo os materiais com diferentes concentrações de Dy^{3+} apresentaram perfis de espectrais similares e a posição dos picos de emissão não variam em relação às suas posições (Figura 6.7). Por outro lado, existe uma banda larga de emissão na faixa de 370 – 470 nm e sua intensidade é mais evidente apenas nos materiais com baixa concentração de dopagem (Dy^{3+} 0,1 mol%). Os dados referentes ao material submetido a MASS/22 min encontram-se no Apêndice deste trabalho.

Figura 6.7. Esquerda) Espectros de emissão dos materiais luminescentes sem aquecimento $CaWO_4:Dy^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparados pelo método da coprecipitação. Centro) Após tratamento térmico em forno resistivo a 1000 °C / 3 h. Direita) MASS / 5 min, com excitação em 260 nm.

Observa-se na [Figura 6.7](#) que a cor de emissão azul da matriz CaWO_4 dopada com Dy^{3+} nas concentrações 0,1; 0,5 e 1,0 mol% contém a contribuição oriunda tanto da matriz (LMCT) quanto da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ do Dy^{3+} .

Em relação à banda LMCT $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$, a intensidade diminui com o aumento da concentração de Dy^{3+} devido à maior eficiência de transferência de energia para este íon ativador. Com o aumento da concentração de Dy^{3+} , a distância média entre os íons Dy^{3+} torna-se menor e a probabilidade de transferência de energia aumenta [27]. Então, a banda larga de emissão devido à transição de transferência de carga W–O indica que a transferência de energia da matriz para o Dy^{3+} é exclusivamente relativa à proximidade da ligação W–O ao Dy^{3+} ([Figura 6.8](#)).

O fenômeno de *quenching* de concentração do Dy^{3+} consiste no mecanismo de relaxação cruzada entre os íons Dy^{3+} vizinhos. A energia da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ coincide com a transição $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$. Então, com o aumento da concentração de Dy^{3+} , a transferência de energia ressonante aumenta entre os íons Dy^{3+} vizinhos ([Figura 6.8](#)) [28, 29].

Figura 6.8. Diagrama de energia do material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ exibindo os níveis da transferência de carga ligante-metal $\text{O}(2p) \rightarrow \text{W}(5d)$ e do Dy^{3+} bem como a absorção de energia, emissões (flechas sólidas), transferência de energia (flechas curvas) e decaimento não radiativo (flechas tracejadas) [29].

Os tempos de vida (τ) do nível emissor $^4\text{F}_{9/2}$ do Dy^{3+} foram determinados a partir do ajuste monoexponencial das curvas de decaimento da fotoluminescência monitorando a excitação e emissão em 385 e 576 nm, respectivamente. Para os materiais calcinados em forno resistivo

1000 °C / 3 h os tempos de vida obtidos foram: 0,275, 0,253, 0,254, 0,178 e 0,134 ms para concentrações de Dy^{3+} : 0,1, 0,5, 1,0, 3,0, e 5,0 mol %, respectivamente (Figura 6.9). Nas mesmas concentrações de dopagem, os fósforos submetidos a MASS / 22 min (~1200 °C) apresentaram tempos de vida iguais a: 0,265, 0,358, 0,335, 0,311 e 0,256 ms. Os tempos de vida dos materiais submetidos a MASS / 5 min (~1100 °C) foram iguais a: 0,283, 0,320, 0,340, 0,251 e 0,226 ms.

A diminuição dos tempos de vida em maiores concentrações (3,0 e 5,0 mol%) de Dy^{3+} demonstra que há *quenching* de luminescência [24]. Ademais, os valores de tempos de vida maiores referente ao nível emissor $^4\text{F}_{9/2}$ do íon Dy^{3+} em baixas concentrações de dopagem estão associados à menor contribuição de decaimento não-radiativo [23].

Figura 6.9. Esquerda) Tempos de vida do material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,0, 0,1, 0,5, 1,0, 3,0 e 5,0 mol%) preparado pelo método da coprecipitação e submetidos a tratamento térmico em forno resistivo a 1000 °C durante 3 h, MASS durante 5 e 22 min.

A cromaticidade das emissões do material $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ foi determinada e as coordenadas de cromaticidade CIE exibiram sintonia de cores partindo da região azul para a amarela sob de excitação em na banda de transferência de carga O-W (260 nm) alterando apenas as concentrações de Dy^{3+} (Figura 6.10). Isto é observado devido à mudança da intensidade de emissão das bandas oriundas das transições $[\text{WO}_4]^{2-} / 4f-4f \text{ Dy}^{3+}$ quando a concentração de Dy^{3+} é alterada. Neste caso, a sintonia de cores pode ser alcançada modificando a concentração de dopagem de Dy^{3+} .

Os valores de temperatura de cor correlata (CCT) foram calculados pela equação [30, 31]:

$$\text{CCT} = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3n + 5520,33 \quad (4)$$

Onde $n = (x - x_e) / (y - y_e)$ é a inclinação recíproca e x_e : 0,3320; y_e : 0,1858 corresponde ao epicentro de cromaticidade. Os valores de CCT iguais a 7.355 e 5.740 K são atribuídos à concentração de 3,0 e 5,0 mol% Dy^{3+} nos materiais preparados por MASS durante 22 min, respectivamente (Tabela 6.1). O material submetido a MASS durante 5 min ($\sim 1100^\circ\text{C}$) apresentou um único material que tem luminescência na região de cromaticidade do branco, sugerindo que nestas condições, esse material é menos promissor como emissor branco do que aqueles submetidos a MASS durante 22 min ($\sim 1300^\circ\text{C}$).

A emissão de luz branca quente é alcançada principalmente para a dopagem de 3,0 mol% de Dy^{3+} com coordenadas CIE iguais a x : 0,294; y : 0,345. Uma vez que a luz branca quente é ideal para a leitura, e a luz branca fria é preferível para iluminação pública, a possibilidade de sintonia de cores deste fósforo exhibe aplicações promissoras para a área de iluminação do estado sólido [32].

Figura 6.10. Coordenadas de cor CIE para os materiais dopados $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 5,0 mol%) preparados pelo método de coprecipitação com subsequente aquecimento em forno resistivo a 1000°C durante 2 h, MASS durante 5 e 22 min [33].

Tabela 6.2. Tempos de vida (τ , ms) para o íon Dy^{3+} ; Parâmetros de cromaticidade CIE e valores de temperatura de cor correlata (CCT) dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1 – 5,0 mol%) submetidos a MASS durante 22 e 5 min, bem como a aquecimento resistivo a 1000 °C, durante 3 h.

Método:	Aquecimento resistivo 1000 °C / 3 h			MASS durante 22 min			MASS durante 5 min		
$\text{CaWO}_4:\text{xDy}^{3+}$ (x mol%)	Tempos de vida (ms)	CIE (x ; y)	CCT (K)	Tempos de vida (ms)	CIE (x ; y)	CCT (K)	Tempos de vida (ms)	CIE (x ; y)	CCT (K)
0,1	0,275	0,169; 0,170	> 10.000	0,265	0,174; 0,208	> 10.000	0,283	0,184; 0,225	> 10.000
0,5	0,253	0,225; 0,242		0,358	0,223; 0,261		0,320	0,218; 0,257	
1,0	0,254	0,252; 0,273		0,335	0,251; 0,286		0,340	0,253; 0,279	
3,0	0,178	0,276; 0,301	9.720	0,311	0,294; 0,345	7.355	0,251	0,241; 0,266	7.880
5,0	0,134	0,317; 0,360	6.130	0,256	0,326; 0,374	5.740	0,226	0,289; 0,330	

Dy^{3+} : $\lambda_{\text{exc.}} = 260 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 576 \text{ nm}$

6.1.4 $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$

Neste trabalho também foram estudados os fósforos triplamente dopados a partir da matriz CaWO_4 com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} (nas concentrações 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) apresentando uma única fase, exibindo cores de emissão na região do branco. Atualmente, é observado uma crescente atenção no desenvolvimento de materiais aplicados em diodos emissores de luz branca (LEDs) a fim de substituir as lâmpadas fluorescentes. Os LEDs apresentam as seguintes vantagens como: maior eficiência energética, são ambientalmente amigáveis, ausência de mercúrio e tempo de operação bastante extenso se comparado aos sistemas de iluminação atuais [34, 35].

Usualmente, vários luminóforos aplicados em LEDs-brancos são baseados em dois ou três fósforos diferentes, cada um consistindo da cor de emissão azul, verde ou vermelha, com diferentes estabilidades térmicas e rápida degradação levando a altos custos de produção. Estas misturas de diferentes fósforos podem levar à baixa reprodutibilidade e baixo Índice de Rendimento de Cor (CRI). Outra desvantagem inclui uma alta Temperatura de Cor Correlata (CCT > 7000 K) devido à falta de maior componente de emissão vermelha e isto limita suas múltiplas aplicações.

Portanto, a incorporação simultânea por meio da dopagem dos íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} na mesma matriz de tungstato contendo uma única fase se tornou promissora, uma vez que a combinação das bandas de emissão do verde (Tb^{3+}), vermelho (Eu^{3+}) e amarela (Dy^{3+}) podem fazer com que esses materiais sejam aplicados em LEDs brancos.

Os espectros de excitação dos fósforos triplamente dopados $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ foram registrados à temperatura ambiente, monitorando a emissão na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 545 nm do íon Tb^{3+} na faixa espectral de 225 a 510 nm (Figura 6.11). O monitoramento na transição do íon Tb^{3+} se mostrou mais operativo do que nos íons Eu^{3+} ou Dy^{3+} . As bandas de absorção largas na faixa espectral de 220 a 320 nm são atribuídas aos estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) $\text{O} \rightarrow \text{W}$ (~270 nm) e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ (~310 nm) dos orbitais excitados 2p do O^{2-} pertencentes ao grupamento $[\text{WO}_4]^{2-}$ para os orbitais 5d e 4f-5d dos íons W^{VI} e Eu^{3+} , respectivamente [20]. Estas bandas de absorção largas estão sobrepostas com a transição interconfiguracional $4\text{f}^8 \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}^1$ do íon Tb^{3+} em torno de 280 nm.

Os espectros de excitação também exibem bandas finas de absorção atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f oriundas dos estados fundamentais (mais intensas) $^7\text{F}_6$ (Tb^{3+}) e $^6\text{H}_{15/2}$ (Dy^{3+}) para os estados excitados em ordem crescente de energia (em cm^{-1}): 20.508 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}), 21.159 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}), 22.099 $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Dy^{3+}), 23.339

${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ (Dy^{3+}), 26.399 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3, {}^5\text{G}_6$ (Tb^{3+}), 27.085 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ (Tb^{3+}), 27.824 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9, {}^5\text{G}_5$ (Tb^{3+}), 28.312 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (Tb^{3+}), 29.308 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{7,8}$ (Tb^{3+}), 30.599 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$ (Dy^{3+}), 31.368 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ (Tb^{3+}), 32.852 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{H}_6$ (Tb^{3+}) e 35.088 ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8, {}^5\text{F}_5$ (Tb^{3+}) (Figura 6.11) [12, 29].

Figura 6.11. Espectros de excitação dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{xDy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) com monitoramento da transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , em 545 nm, à temperatura ambiente.

Estes dados indicam que ocorre uma transferência de energia não-radiativa do íon Dy^{3+} para o Tb^{3+} . Por outro lado, as bandas finas de absorção oriundas das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ do íon Eu^{3+} estão ausentes em todos os espectros de excitação, indicando que o processo de transferência de energia do íon Eu^{3+} para o Tb^{3+} não é um processo operativo. Como o nível excitado ${}^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} apresenta energia mais baixa do que o nível excitado aceptor ${}^5\text{D}_4$ do íon térbio, não há retro-transferência partindo do Eu^{3+} para o Tb^{3+} .

Os espectros de emissão dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) foram registrados à temperatura ambiente na faixa espectral de 420–725 nm sob excitação centrada na banda de absorção referente à transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3, {}^5\text{G}_6$ do íon Tb^{3+} .

São observadas somente as bandas de emissão oriundas dos íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} (Figura 6.12). Estas bandas são atribuídas às transições 4f-4f oriundas dos estados emissores $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) e $^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) para (em cm^{-1}): 14.238 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (Eu^{3+}), 15.267 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (Eu^{3+}), 16.260 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}), 16.886 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (Eu^{3+}), 17.391 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (Dy^{3+}), 18.362 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}), 20.450 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (Tb^{3+}), 20.920 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (Dy^{3+}) [36].

Figura 6.12. Espectros de emissão dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{xTb}^{3+}, \text{xEu}^{3+}, \text{xDy}^{3+}$ (x : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) registrados à temperatura ambiente, com excitação UV em 378 nm.

O diagrama parcial da estrutura dos níveis de energia do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ com excitação em 378 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6$ Tb^{3+}) sugere uma evidência de um canal de transferência de energia não-radiativa entre os estados emissores $^4\text{F}_{9/2}$ (Dy^{3+}) $\rightarrow$ $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) $\rightarrow$ $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) (Figura 6.13).

Este processo de transferência de energia ocorre devido à estrutura dos níveis de energia desses íons terras raras que são bastante próximos entre si que estão separados por algumas centenas de cm^{-1} . Uma vez que o Eu^{3+} pode ser excitado por meio do íon Tb^{3+} , é possível considerar que existe uma sobreposição entre as emissões $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ referente ao

térbio e as absorções ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_0$ do íon európio, respectivamente (Figura 6.13). Em geral, os processos de sensibilização para os compostos de Tb^{3+} pela irradiação na região do ultravioleta são semelhantes àqueles dos compostos contendo íon Eu^{3+} .

Para os fósforos excitados na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon Eu^{3+} em 393 nm os espectros de emissão mostram um crescente aumento na intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) de 0,5 a 5,0 mol% quando comparada com as transições 4f dos íons Tb^{3+} e Dy^{3+} . Este resultado sugere que o processo de transferência dos íons $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ torna-se mais eficiente com o aumento da concentração de dopagem de Eu^{3+} levando à emissão mais intensa da cor vermelha.

Figura 6.13. Diagrama das energias parciais dos materiais $CaWO_4:Tb^{3+},Eu^{3+},Dy^{3+}$ apresentando as transições envolvendo as transferências de energias (setas curvas), decaimentos não radiativos (setas tracejadas) $WO_4^{2-} \rightarrow TR^{3+}$, $Dy^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, $Dy^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ e $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, bem como suas emissões simultâneas [13, 36, 37].

Os valores de tempos de vida (τ , ms) foram obtidos a partir das curvas de decaimento da luminescência dos materiais $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%), registrados sob diferentes comprimentos de onda de excitação (Tabela 6.3). Os valores de tempos de vida registrados sob excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6$ (~378 nm) e emissão na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) do íon térbio diminui de 0,865 para 0,684 ms em função do aumento da concentração de dopagem de 0,5 para 4,0 mol%. Este resultado sugere que o processo de relaxação cruzada é operativo, exceto para o valor de tempo de vida de 0,731 ms para a maior concentração de dopagem (5,0 mol%), indicando que a migração de energia entre os íons TR^{3+} torna-se dominante a respeito ao processo de relaxação cruzada [38, 39].

Tabela 6.3. Tempos de vida (τ , ms) obtidos em diferentes comprimentos de onda para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} e parâmetros CIE de cromaticidade com valores de temperatura correlata de cor (CCT) dos materiais $\text{CaWO}_4:x\text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}, x\text{Dy}^{3+}$ (x : 0,5 – 5,0 mol%).

$\text{CaWO}_4:x\text{Tb}^{3+}, x\text{Eu}^{3+}, x\text{Dy}^{3+}$ (x mol%)	Tempos de vida (ms)			CIE (x ; y)	CCT (K)
	^{a)} Tb^{3+}	^{b)} Eu^{3+}	^{c)} Dy^{3+}		
0,5	0,865	0,715	0,333	0,377; 0,414	4.308
1,0	0,834	0,686	0,312	0,335; 0,372	5.411
2,0	0,707	0,584	0,289	0,321; 0,373	5.933
3,0	0,687	0,583	0,262	0,355; 0,392	4.802
4,0	0,684	0,578	0,263	0,380; 0,406	4.195
5,0	0,731	0,628	0,265	0,333; 0,352	5.479

^{a)} Tb^{3+} : $\lambda_{\text{Exc}} = 378$ nm; $\lambda_{\text{Emiss}} = 545$ nm

^{b)} Eu^{3+} : $\lambda_{\text{Exc}} = 393$ nm; $\lambda_{\text{Emiss}} = 614$ nm

As coordenadas de cores CIE (*Commission Internationale l'Éclairage*) do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ (x_{TR} : 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 mol%) sugere que os materiais dopados exibem emissões de cores brancas, quando excitados na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (Tb^{3+}) em torno de 378 nm (Figura 6.14). Os valores de CCT 4.308; 5.411; 5.933; 4.802; 4.195 e 5.479 K são atribuídos às concentrações de dopagem 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mol% de íons TR^{3+} , respectivamente (Tabela 6.3). Os valores de CCT de todos os materiais se mostraram abaixo de 7000 K, cuja temperatura de cor é mais apropriada para aplicação em sistemas de iluminação de ambientes interiores devido ao conforto visual que proporciona.

Figura 6.14. Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de cores para os fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$; x_{TR} : 0,5 – 5,0 mol%. As fotografias dos materiais luminescentes foram tiradas com uma câmera digital mostrando as emissões brancas sob irradiação UV em 378 nm.

A emissão do material triplamente dopado $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ disperso em resina de silicone, utilizado em capa emissora de LED, produz emissão de cor branca intensa, evidenciando a propriedade óptica de sintonia de emissão de luz branca. Na [Figura 6.15](#) é possível observar qualitativamente que o material emissor disperso em resina de silicone emite luz branca de alta intensidade sob excitação UV. As imagens foram captadas com uma câmera digital (*Canon Rebel T6i*) sob luz visível ([Figura 6.15 esquerda](#)) e radiação UV 254 nm ([Figura 6.15 direita](#)).

Figura 6.15. Capa de silicone contendo o fósforo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ disperso, utilizando fonte de excitação de 254 nm. Esquerda) sob luz visível. Direita) Sob excitação UV λ : 254 nm.

6.2 Fotoluminescência da matriz CaMoO_4 dopada com íons TR^{3+}

6.2.1 $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$

As matrizes de molibdato de cálcio (CaMoO_4) dopadas com diferentes íons TR^{3+} foram preparadas pelo método da coprecipitação acoplado ao método ultrassônico, com o objetivo de investigar o comportamento fotoluminescente desses materiais com aquele da matriz de tungstato.

Os espectros de excitação do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ registrados na faixa de 200 a 500 nm monitorados na transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ localizada em 572 nm, exibiram uma banda larga de absorção centrada em torno de 300 nm (Figura 6.16). Esta banda é atribuída à transferência de carga ligante-metal correspondente à transição do $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ sugerindo que há uma significativa transferência de energia do grupo molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$ para o íon Dy^{3+} no material luminescente $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$. É importante ressaltar que esta banda de absorção é mais larga e mais intensa do que nas matrizes de tungstato dopadas. A partir da posição das bandas de absorção finas originadas do estado fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ do íon Dy^{3+} , os níveis excitados de energia são atribuídos como (em cm^{-1}): $^4\text{F}_{9/2}$ (21.000); $^4\text{I}_{15/2}$ (22.000); $^4\text{G}_{11/2}$ (23.400); $^4\text{M}_{21/2}$ (25.200); $^4\text{K}_{17/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ (25.700); $^4\text{M}_{11/2}$ (26.400); $^6\text{P}_{5/2}$ (27.200); $^6\text{P}_{7/2}$ (28.400); $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ (29.600); $^6\text{P}_{3/2}$ (30.700) [40].

Figura 6.16. Espectro de excitação do material luminescente sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (10,0 mol%), monitorando a emissão em 572 nm, à temperatura ambiente.

O espectro de emissão do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ sob excitação em 353 nm (Dy^{3+}) (Figura 6.17 esquerda, linha vermelha) exibe apenas bandas finas observadas em 20.400, 17.300 e 15.100 cm^{-1} , atribuídas às transições do íon Dy^{3+} $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$, respectivamente. Além do mais, o espectro de emissão da Figura 6.17 esquerda, linha preta com excitação na banda larga localizada em 280 nm apresenta também uma banda larga de emissão sobreposta com as linhas finas do Dy^{3+} . Esta banda larga de emissão é referente à LMCT O–Mo da matriz CaMoO_4 .

Figura 6.17. Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (10,0 mol%) com excitação na banda de transferência de carga LMCT (280 nm) e no íon Dy^{3+} (353 nm). Direita) Coordenadas de cromaticidade.

A relação de intensidade das bandas amarelo:azul ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$: $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de dopagem do íon Dy^{3+} [26]. Esta intensidade variável da razão amarelo/azul da emissão visível indica a viabilidade da geração de luz branca na matriz de CaMoO_4 dopada com Dy^{3+} .

6.2.2 CaMoO₄:Eu³⁺

O espectro de excitação do material sem tratamento térmico CaMoO₄:Eu³⁺ (10,0 mol%) com emissão monitorada em 617 nm correspondente à transição ⁵D₀→⁷F₂ do íon Eu³⁺ exibe um perfil espectral similar ao CaWO₄:Eu³⁺ (Figura 6.1 e Figura 6.18). As bandas de absorção finas observadas na faixa espectral de 310 a 500 nm são atribuídas às transições eletrônicas do estado fundamental ⁷F_{0,1} para os estados excitados (em cm⁻¹): ⁵F₄ (33.400), ⁵F₂ (32.900), ⁵H₃ (31.300), ⁵D₄ (27.600), ⁵L₇ (26.200), ⁵L₆ (25400), ⁵G₂₋₆ (25.300), ⁵D₃ (24.400), ⁵D₂ (21.500) e ⁵D₁ (19.000).

Figura 6.18. Espectro de excitação do material sem tratamento térmico CaMoO₄:Eu³⁺ (10,0 mol%), monitorando a emissão em 614 nm, à temperatura ambiente.

Por outro lado, a banda larga localizada na faixa de 220 – 310 nm é atribuída a duas transições de transferência de carga ligante-metal: O²⁻→Eu³⁺ e O²⁻→Mo. Existe um deslocamento da banda LMCT de 5.200 cm⁻¹ para menores energias quando se compara a matriz CaMoO₄:Eu³⁺ (33.300 cm⁻¹) com CaWO₄:Eu³⁺ (38.500 cm⁻¹). Isto sugere a influência da matriz no que diz respeito à LMCT O→W e O→Mo.

Os espectros de emissão do material sem tratamento térmico CaMoO₄:Eu³⁺ (com excitação na LMCT 280 nm e no íon Eu³⁺ 393 nm) exibem somente as transições ⁵D₀→⁷F_J com

os baricentros em torno de (em cm^{-1}): ${}^7\text{F}_0$ (17.200), ${}^7\text{F}_1$ (16.800), ${}^7\text{F}_2$ (16.300), ${}^7\text{F}_3$ (15.300) e ${}^7\text{F}_4$ (14.300) (Figura 6.19, esquerda). Isto indica que a transferência de energia LMCT para o íon Eu^{3+} é eficiente.

Figura 6.19. Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10,0 mol%) com excitação na LMCT em 280 e no íon Eu^{3+} em 393 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE em diferentes comprimentos de onda de excitação.

Ademais, é possível observar que a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ apresentou-se com intensidade muito maior do que da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, devido à ausência de um centro de inversão no sítio do metal alcalino terroso. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ apresenta somente uma única linha de emissão que é consistente com somente um único sítio sendo ocupado pelo íon Eu^{3+} .

As coordenadas do diagrama CIE do material sem tratamento térmico $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ se localizam na mesma região vermelha de cromaticidade (Figura 6.19, direita). Este resultado indica que a emissão vermelha é oriunda apenas do íon Eu^{3+} não apresentando nenhuma contribuição de emissão da banda LMCT da matriz.

Os valores dos parâmetros de intensidade experimentais foram determinados como: Ω_2 $21 \cdot 10^{-20}$ cm² e Ω_4 $9 \cdot 10^{-20}$ cm². O valor do parâmetro de intensidade Ω_2 sugere um comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . O tempo de vida (τ) foi igual a 0,455 ms. Foram também determinadas as taxas não radiativas A_{nrad} : 1369 s^{-1} e radiativas A_{rad} : 829 s^{-1} . O valor de taxa total (A_{total}) foi igual a 2198 s^{-1} . É importante frisar que o $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 10 mol% apresentou rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}$), relativamente maior (38 %) do que o análogo CaWO_4 dopado com Eu^{3+} (22 %).

6.3 Fotoluminescência do sistema $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopado com íons TR^{3+}

6.3.1 Fotoluminescência do $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ (M: W e Mo)

Conforme considerado até o momento, matrizes de molibdato-tungstato (MoO_4 ; WO_4) contém os íons Mo^{6+} e W^{6+} que apresentam ambiente químico semelhante. Recentemente, a maioria das investigações espectroscópicas tem focado também sua atenção nas propriedades dos íons TR^{3+} dopados nas matrizes constituídas por molibdato-tungstato.

Este trabalho também trata da preparação de materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados em uma única etapa sem desperdício de matéria-prima. Baseando-se em novas investigações, a motivação deste trabalho se atenta em desenvolver fósforos eficientes para emissores de luz branca codopados com Eu^{3+} e Dy^{3+} ou Sm^{3+} e Dy^{3+} via método de coprecipitação acoplado ao método ultrassônico.

A contribuição das matrizes de molibdato e tungstato numa única fase homogênea proporciona um aumento na intensidade da banda de excitação, resultando assim em maior probabilidade de transferência de energia para os íons ativadores. O espectro de excitação da matriz $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) não dopada exibe uma banda com maior largura de alta intensidade centralizada em torno de 300 nm (Figura 6.20) oriunda da contribuição das duas matrizes, cuja largura à meia altura (FWHM) equivale a 8300 cm^{-1} . Esse deslocamento para menores energias está relacionado à existência do grupamento MoO_4 . O material não dopado $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) apresenta uma única banda de emissão em torno de 495 nm, sob excitação em 300 nm (Figura 6.20), característica das scheelitas, cuja FWHM apresenta valor igual a 5700 cm^{-1} .

Figura 6.20. Espectros de excitação e emissão do material não dopado $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) preparado pelo método da coprecipitação/ultrassônico, com as LMCT referentes a $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$.

Os espectros de excitação da matriz sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopada com Dy^{3+} e codopadas com Sm^{3+} ($x_{\text{Dy}}:0,3$ e $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%), com emissão monitorada em 567 nm correspondendo à transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ em 567 nm do íon Dy^{3+} , exibem perfis espectrais de absorção semelhantes (Figura 6.21).

Figura 6.21. Espectros de excitação do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2 - 1,0$ mol%) (M: W e Mo), com monitoramento da emissão em 567 nm, à temperatura ambiente.

Os espectros de excitação exibem uma banda larga na faixa de 220 a 340 nm, com intensidade máxima em ~300 nm, com contribuições das transições LMCT O→W e O→Mo (Figura 6.22, esquerda). Além do mais, são observadas bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Sm^{3+} (em cm^{-1}): $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (21.500), $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$ (23.900) [41]. Ademais, são observados picos de absorção oriundos das transições do íon Dy^{3+} originadas do estado fundamental $^6\text{H}_{15/2}$ para os níveis (em cm^{-1}): $^4\text{I}_{15/2}$ (22.000); $^4\text{K}_{17/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ (25.700); $^6\text{P}_{5/2}$ (27.200); $^6\text{P}_{7/2}$ (28.400). A Figura 6.22 mostra uma maior relação de intensidade da banda larga oriunda da matriz em relação às bandas finas do íon TR^{3+} comparado com o sistema contendo somente tungstato ou molibdato. Este resultado indica uma maior transferência de energia da matriz para os íons TR^{3+} via LMCT→4f.

Figura 6.22. Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 300 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados.

Os espectros de emissão $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2 - 1,0$ mol%) (M: W e Mo), sob excitação em 300 nm (LMCT), apresentaram perfis similares a respeito das principais

linhas de emissão referentes aos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} (Figura 6.22, esquerda). As bandas de emissão são atribuídas às transições originadas do nível emissor $^4\text{G}_{5/2}$ do Sm^{3+} (em cm^{-1}): $^6\text{H}_{11/2}$ (14.200), $^6\text{H}_{9/2}$ (15.500), $^6\text{H}_{7/2}$ (16.500). Os demais picos são atribuídos às transições do íon Dy^{3+} do estado $^4\text{F}_{9/2}$ (em cm^{-1}): $^6\text{H}_{13/2}$ (17.500); $^6\text{H}_{15/2}$ (27.200) [42]. É notado também que o aumento da concentração de dopagem de Sm^{3+} aumenta a intensidade dos picos de emissão, principalmente na região do vermelho. Esta característica fotoluminescente evidencia a transferência de energia da matriz tanto para o íon Dy^{3+} quanto para o Sm^{3+} . Também, há uma banda larga de emissão compreendendo toda a região do visível sobreposta com as transições finas 4f, caracterizando a emissão simultânea da LMCT que pertence aos grupamentos MoO_4 e WO_4 . Esta emissão é de grande utilidade quando se trata de sintonia de cores em materiais fotônicos dopados. É importante ressaltar que neste caso a transferência de energia da matriz MoO_4 e WO_4 para o íon TR^{3+} não é eficiente.

O diagrama de cromaticidade deste materiais exhibe as coordenadas (x,y) nas proporções molares de: Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,2 mol% (x: 0,39; y: 0,44); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,6 mol% (x: 0,43; y: 0,43); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 1,0 mol% (x: 0,44; y: 0,42) (Figura 6.22, direita). As cores de emissões se concentram nas regiões alaranjada/amarelada, evidenciando a contribuição simultânea da emissão do Dy e do Sm.

Por fim, vale ressaltar, que para o material luminescente $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ (M: W e Mo) não serão consideradas as temperaturas de cor correlata, uma vez que os pontos de cromaticidade se localizam fora do lócus de Planck no diagrama CIE.

Por outro lado, quando os materiais são excitados no íon Dy^{3+} na transição $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ (351 nm), os espectros de emissão mudam seu perfil apresentando somente as transições 4f-4f dos íons com Dy^{3+} e Sm^{3+} (Figura 6.23). Isto indica que há uma transferência de energia eficiente da matriz molibdato/tungstato para os íons Dy^{3+} e Sm^{3+} .

O diagrama de cromaticidade mostra as coordenadas (x,y) para cada material (λ_{exc} : 351 nm) nas proporções molares de: Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,2 mol% (x: 0,41; y: 0,40); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,6 mol% (x: 0,40; y: 0,40); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 1,0 mol% (x: 0,39; y: 0,37) (Figura 6.23, direita). As emissões se concentram na região amarela, evidenciando uma maior contribuição do íon Dy^{3+} do que do Sm^{3+} na emissão do material.

Figura 6.23. Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 351 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados.

A fim de investigar o efeito da temperatura na cristalinidade e emissão de cores, os materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo) também foram submetidos à radiação micro-ondas por 5 min (~ 1100 °C). Estes materiais, sob excitação em 300 nm, exibiram perfis espectrais de emissão semelhantes aqueles sem tratamento térmico (Figura 6.24, esquerda). É importante ressaltar que também se observa a banda larga de emissão referente à LMCT (O-W e O-Mo) bem como as linhas finas oriundas das transições 4f dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} . Este dado fotoluminescente evidencia que os materiais sem tratamento térmico, à temperatura ambiente, são semelhantes aos obtidos em alta temperatura.

O diagrama de cromaticidade mostra as coordenadas (x,y) para cada material, submetido à radiação micro-ondas por 5 min, dopado nas proporções molares de: Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,2 mol% (x: 0,437; y: 0,436); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,6 mol% (x: 0,429; y: 0,433); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 1,0 mol% (x: 0,444; y: 0,425) (Figura 6.24, direita). As emissões se concentram nas regiões

amarela e laranja de cromaticidade, evidenciando a contribuição simultânea das emissões dos íons Dy^{3+} e Sm^{3+} .

Figura 6.24. Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca(MO}_4\text{):Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}:0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 300 nm, submetidos a MASS durante 5 min. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados.

Por outro lado, os espectros de emissão sob excitação no íon Dy^{3+} na transição ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ (351 nm) apresentam as propriedades ópticas semelhantes ao material sem tratamento térmico (Figura 6.25, esquerda). Estes dados também confirmam que o material submetido a tratamento térmico é semelhante ao material sem tratamento térmico.

Portanto, o diagrama de cromaticidade mostra as coordenadas (x,y) para cada material $\text{Ca(MO}_4\text{) (M: W e Mo):Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ submetido MASS durante 5 min, dopado nas proporções molares de: Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,2 mol% (x: 0,440; y: 0,451); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 0,6 mol% (x: 0,422; y: 0,423); Dy^{3+} : 0,3 e Sm^{3+} : 1,0 mol% (x: 0,433; y: 0,423) (Figura 6.25, direita) confirmando também as características ópticas semelhantes do material sem tratamento térmico.

Figura 6.25. Esquerda) Espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Sm}}: 0,2-1,0$ mol%) (M: W e Mo), com excitação em 351 nm, submetidos a sinterização por micro-ondas por 5 min. Direita) Diagrama de cromaticidade CIE com as coordenadas de emissão para os materiais dopados.

6.3.2 Fotoluminescência do $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo)

Nesta etapa, também serão estudadas as propriedades fotoluminescentes dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados com Dy^{3+} porém codopados com Eu^{3+} com o objetivo de preparar dispositivos de luz branca.

O espectro de excitação do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}: 0,3$; $x_{\text{Eu}}: 0,1$ mol%) (M: W e Mo) mostra os picos em torno de 393, 415 e 465 nm atribuídos às transições 4f-4f dos íons Eu^{3+} referentes a $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, respectivamente [42] (Figura 6.26, esquerda). Todos os quatro picos de excitação do Dy^{3+} (localizados em 351, 365, 390 e 451 nm) são de baixa intensidade, enquanto que os dois picos finos do Eu^{3+} (393 e 465 nm) são mais intensos.

Agora, deve-se considerar que a banda da matriz (220 – 325 nm) além de apresentar as contribuições da LMCT dos grupos $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{WO}_4]$ conta com a contribuição da LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ e, portanto, alargando ainda mais esta banda. Por meio da deconvolução das curvas do

espectro de excitação, foram atribuídos os baricentros das bandas LMCT O→W, O→Mo e O→Eu: 38.500 cm^{-1} (260 nm), 33.300 cm^{-1} (300 nm) e 32.200 cm^{-1} (310 nm), respectivamente. [7] (Figura 6.26, esquerda).

Para a matriz não dopada CaWO_4 foi utilizada também a técnica de excitação na região do UV vácuo (VUV), à temperatura ambiente, na região espectral de 100 a 350 nm, sob monitoramento na região do UV-Vis (Figura 6.26, direita), com o intuito de determinar a energia de *band gap*. O valor da energia de *band gap* (E_g) da matriz, que é a diferença entre o topo da banda de valência (BV) e a base da banda de condução (BC), apresenta valor de 4,80 eV (~260 nm), determinada a partir da primeira derivada do espectro de excitação Figura 6.26, direita, inset.

Figura 6.26. Esquerda) Espectros de excitação (com deconvolução das LMCT) do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Eu}}:0,1$ mol%) (M: W e Mo) à temperatura ambiente. Direita) Espectros de excitação na região do VUV do material CaWO_4 não dopado, a 77 K.

A energia da banda de excitação (Figura 6.26) nesta matriz depende da energia da ligação do Mo–O e W–O. Neste processo, os elétrons são excitados da banda valência (BV) de energia mais baixa para a banda de condução (BC) de energia mais alta. A energia mínima para a excitação entre essas duas bandas é determinada pelo *gap* de energia (E_g) entre topo da banda de valência e base da banda de condução. Uma vez que a eletronegatividade do tungstênio é maior do que a do molibdênio (a eletronegatividade de Pauling do molibdênio é 2,16 e do tungstênio é 2,36), o molibdênio é mais facilmente oxidado, diminuindo a energia de ligação Mo–O quando comparado à ligação W–O. Então, o estado excitado dos tungstatos está

localizado em maiores energias do que os molibdatos, como observado na deconvolução da curva na [Figura 6.26, esquerda](#). Consequentemente, a banda larga localizada em maiores energias (~ 260 nm) é atribuída ao grupamento $[\text{WO}_4]$ [\[20, 43–45\]](#).

Os espectros de emissão dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) (sem tratamento térmico e MASS / 5 min) foram registrados com o intuito de investigar a transferência de energia, bem como suas contribuições nas emissões de cores. O registro da emissão compreendeu a faixa de 400 a 750 nm, à temperatura ambiente ([Figura 6.27](#)).

Figura 6.27. Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) e submetidos a MASS durante 5 min. Diagrama de cromaticidade dos respectivos materiais com suas temperaturas correlatas de cor.

Sob excitação em 300 nm (LMCT) é possível observar as linhas de emissão principais referentes aos íons Dy^{3+} e Eu^{3+} tanto nos materiais sem tratamento térmico quanto nos materiais submetidos a MASS / 5 min. Também, os materiais sem tratamento térmico apresentam uma

banda larga de emissão em quase toda a região do visível, referente à emissão da LMCT dos grupos MoO_4/WO_4 . Esta banda diminui de intensidade nos materiais submetidos a tratamento térmico MASS, dando lugar às linhas de emissão dos íons TR^{3+} dopantes (Figura 6.27, direita). Os espectros de emissão exibem os picos correspondentes às seguintes transições do íon Dy^{3+} : $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (484 nm) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (572 nm). As transições referentes ao íon Eu^{3+} são: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (653 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (700 nm). É observado um aumento na intensidade das linhas de emissão relacionadas ao íon Eu^{3+} de acordo com o aumento da concentração de dopagem.

O material luminescente sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 1,0; x_{Eu} : 0,5 mol%) (M: W e Mo) exibe emissão branca quente devido à maior contribuição de emissão vermelha oriunda do íon Eu^{3+} e, portanto, apresenta potencialidade para aplicação como dispositivos de iluminação. Este material foi disperso em resina de silicone a fim de registrar a emissão de luz branca e as imagens foram capturadas com uma câmera digital (*Canon Rebel T6i*) sob luz visível (Figura 6.28 esquerda) e sob excitação UV (254 nm) (Figura 6.28 direita).

Figura 6.28. Capa de silicone contendo o fósforo sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 1,0; x_{Eu} : 0,5 mol%) M: W e Mo), esquerda) sob luz visível e direita) Sob excitação UV λ : 254 nm.

A sintonia de cores obtida para os fósforos emissores apresenta aplicações promissoras para a iluminação de estado sólido, uma vez que a luz branca quente é a mais apropriada para aplicação em sistemas de iluminação de ambientes interiores devido ao conforto visual que proporciona [36].

Os espectros de emissão do material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,3 ; x_{Eu} : 0,1 mol%) (M: W e Mo) também foram registrados sob excitação nos comprimentos de onda em 300 nm (LMCT), 353 nm (Dy^{3+}) e 393 nm (Eu^{3+}) (Figura 6.29, esquerda). Sob excitação em 300 nm é possível observar as linhas de emissão principais referentes aos íons Dy^{3+} e Eu^{3+} . O pico de

maior intensidade de emissão é atribuído à transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} localizada em 614 nm, seguida pelo pico de menor intensidade relacionado à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ do Dy^{3+} localizado em 576 nm. Além do mais, é observada uma banda larga de baixa intensidade em toda a faixa do visível atribuída à LMCT O-W e O-Mo oriunda da matriz.

Quando o íon Dy^{3+} é excitado em 353 nm, as transições mais evidentes na faixa do visível correspondem ao Dy^{3+} (576 nm) e ao pico de menor intensidade originado do íon Eu^{3+} (614 nm). Isto indica que sob excitação na LMCT em 300 nm, a transferência de energia ocorre tanto para o íon Dy^{3+} quanto para o íon Eu^{3+} .

Figura 6.29. Esquerda) Espectros de emissão do material sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Dy}}:0,3$; $x_{\text{Eu}}:0,1$ mol%) (M: W e Mo), sob excitação em 300, 353 e 393 nm, à temperatura ambiente. Direita) Diagrama de cromaticidade sob excitação nos respectivos comprimentos de onda.

As coordenadas de cromaticidade CIE do material sob excitação na LMCT (300 nm) são $x = 0,411$ e $y = 0,436$ (Figura 6.29, direita). Sob excitação no íon Dy^{3+} (353 nm) as coordenadas de cromaticidade CIE são $x = 0,358$ e $y = 0,394$ (Figura 6.29, direita). Sob comprimento de onda de excitação em 393 nm, relacionado ao íon Eu^{3+} , as coordenadas de emissão de cores são $x = 0,464$ e $y = 0,333$ (Figura 6.29, direita). Portanto, o material apresenta emissão mais próxima ao ponto branco do diagrama de cromaticidade, evidenciando que este fósforo tem potencial aplicação em iluminação do estado sólido, uma vez que apresenta maior contribuição do branco quente.

Referências

- [1] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005.
- [2] PEDROSO, C.C.S. Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+},\text{M}$ (TR,M: Pr,Hf^{IV}; Eu,Ca²⁺ ou Tb,Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2000.
- [3] JUNIOR, J.M.D.C. Síntese e investigação espectroscópica de novos fósforos dopados com Ti e Ce³⁺ para aplicação em luminescência persistente e iluminação de estado sólido. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2015.
- [4] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.D.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. *Adv. Mater.* 2009, *21*, 509–534.
- [5] SUMNER, J.P.; CONROY, R.; SHAPIRO, E.M.; MORELAND, J.; KORETSKY, A.P. Delivery of fluorescent probes using iron oxide particles as carriers enables in-vivo labeling of migrating neural precursors for magnetic resonance imaging and optical imaging. *J. Biomed. Opt.* 2014, *12*, 051504.
- [6] WU, B.; WANG, H.; CHEN, J.; YAN, X. Fluorescence resonance energy transfer inhibition assay for α -fetoprotein excreted during cancer cell growth using functionalized persistent luminescence nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 686–8.
- [7] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C. Luminescence investigation of Eu³⁺ ion in the $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method. *J. Solid State Chem.* 2003, *171*, 401–407.
- [8] GROBELNA, B.; BOJARSKI, P. Red emission of Eu(III) ions doped gadolinium or lanthanum tungstate entrapped in silica xerogel. *J. Non. Cryst. Solids* 2009, *355*, 2309–2313.
- [9] JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.* 1962, *127*, 750–761.
- [10] OFELT, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* 1962, *37*, 511–520.
- [11] CARNALL, W.T., Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 . 1977.
- [12] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. *J. Lumin.* 2003, *101*, 11–21.
- [13] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence Phenomena Involving Metal Enolates, In: ZABICKY, J., (ed.) *The chemistry of metal enolates*. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2009.
- [14] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; SILVA, F.R.G.; ALVES, S.; FARIAS, F.S.; DE ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.* 1997, *75*, 255–268.
- [15] FAUSTINO, W.M.; JUNIOR, S.A.; THOMPSON, L.C.; DE SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; SIMAS, A.M. Theoretical and experimental luminescence quantum yields of coordination compounds of trivalent europium. *Int. J. Quantum Chem.* 2005, *103*, 572–579.
- [16] DE SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; DA SILVA, E.F. Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2000, *196*, 165–195.
- [17] TEOTONIO, E.E.S.; FETT, G.M.; BRITO, H.F.; FAUSTINO, W.M.; DE SÁ, G.F.; FELINTO, M.C.F.C.; SANTOS, R.H.A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *J. Lumin.* 2008.

- [18] BRITO, H.F.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; RODRIGUES, L.C.V. Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Opt. Mater. Express* 2012, 2, 371.
- [19] HOU, Z.; LI, C.; YANG, J.; LIAN, H.; YANG, P.; CHAI, R.; CHENG, Z.; LIN, J. One-dimensional CaWO_4 and $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties. *J. Mater. Chem.* 2009.
- [20] BARBOSA, H.P.; KAI, J.; SILVA, I.G.N.; RODRIGUES, L.C.V.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Luminescence investigation of R^{3+} -doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *J. Lumin.* 2016, 170, 736–742.
- [21] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg 1994.
- [22] JEON, Y. II; KRISHNA BHARAT, L.; YU, J. S. Synthesis and luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ ions co-doped $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors for white-light applications. *J. Alloys Compd.* 2015, 620, 263–268.
- [23] CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; RAJNAK, K. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} . *J. Chem. Phys.* 1968, 49, 4412–4423.
- [24] SILVA, I. G. N.; KAI, J.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. White emission phosphors based on Dy^{3+} -doped into anhydrous rare-earth benzenetricarboxylate complexes. *Opt. Mater.* 2013, 35, 978–982.
- [25] DUTTA, S.; SOM, S.; SHARMA, S. K. Luminescence and photometric characterization of K^+ compensated $\text{CaMoO}_4\text{:Dy}^{3+}$ nanophosphors. *Dalton Trans.* 2013, 9654–9661.
- [26] BRAHMACHARY, K.; RAJESH, D.; RATNAKARAM, Y. C. Luminescence properties of Dy^{3+} doped zinc–aluminum–sodium–phosphate (ZANP) glasses for white light applications. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 2015, 126, 4050–4055.
- [27] SUN, J.; YU, T.; LI, X.; ZHANG, J.; CHENG, L.; ZHONG, H.; TIAN, Y.; HUA, R.; CHEN, B. Co-precipitation synthesis, structural and morphological characterization, and luminescence properties of Dy^{3+} doped nanocrystal $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ and Gd_2WO_6 phosphors. *J. Phys. Chem. Solids* 2012, 73, 465–470.
- [28] ZHANG, X.; MENG, F.; LI, W.; KIM, S. II; YU, Y. M.; SEO, H. J. Investigation of energy transfer and concentration quenching of Dy^{3+} luminescence in $\text{Gd}(\text{BO}_2)_3$ by means of fluorescence dynamics. *J. Alloys Compd.* 2013, 578, 72–76.
- [29] CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 3443–3457.
- [30] SOM, S.; MITRA, P.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; TERBLANS, J. J.; SWART, H.C.; SHARMA, S. K. The energy transfer phenomena and colour tunability in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ micro-fibers for white emission in solid state lighting applications. *Dalton Trans.* 2014, 43, 9860–9871.
- [31] MCCAMY, C.S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates. *Color Res. Appl.* 1992, 17, 142–144.
- [32] LAKSHMINARAYANA, G.; YANG, R.; QIU, J. R.; BRIK, M. G.; KUMAR, G. A.; KITKY, I. V. White light emission from $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped oxyfluoride aluminosilicate glasses under UV light excitation. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009, 42, 015414.
- [33] SANTA-CRUZ, P.A.; TELES, F.S., *Spectra Lux Software v.2.0 Beta*, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI. 2003.
- [34] SMET, P.F.; PARMENTIER, A.B.; POELMAN, D. Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, R37.

- [35] DING, X.; ZHU, G.; GENG, W.; WANG, Q.; WANG, Y. Rare-Earth-Free High-Efficiency Narrow-Band Red-Emitting $\text{Mg}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8\text{:Mn}^{4+}$ Phosphor Excited by Near-UV Light for White-Light-Emitting Diodes. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 154–162.
- [36] BARBOSA, H.P.; SILVA, I.G.N.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+} doping in CaWO_4 matrix. *J. Alloys Compd.* 2017, 696, 820–827.
- [37] GAO, D.; LI, Y.; LAI, X.; WEI, Y.; BI, J.; LI, Y.; LIU, M. Fabrication and luminescence properties of Dy^{3+} doped CaMoO_4 powders. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 126, 391–397.
- [38] MEZA-ROCHA, A.N.; LOZADA-MORALES, R.; SPEGHINI, A.; BETTINELLI, M.; CALDIÑO, U. White light generation in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ triply-doped $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ glass. *Opt. Mater.* 2016, 51, 128–132.
- [39] LI, L.; LI, R.; ZI, W.; GAN, S. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of color-tunable Dy^{3+} doped and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped MMoO_4 (M=Ca, Sr, Ba) phosphors. *Phys. B Condens. Matter* 2015, 458, 8–17.
- [40] MAHESHWARY; SINGH, B. P.; SINGH, R. A. Effect of annealing on the structural, optical and emissive properties of $\text{SrWO}_4\text{:Ln}^{3+}$ (Dy^{3+} , Eu^{3+} and Sm^{3+}) nanoparticles. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2016, 152, 199–207.
- [41] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; MALTA, O. L.; BRITO, G. E. S. Photoluminescence behavior of the Sm^{3+} and Tb^{3+} ions doped into the $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods. *J. Braz. Chem. Soc.* 2004, 15, 890–896.
- [42] ZHOU, L.; WANG, W.; YU, S.; NAN, B.; ZHU, Y.; SHI, Y.; SHI, H.; ZHAO, X.; LU, Z. Single-phase $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x\text{:Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors with white luminescence for white LEDs. *Mater. Res. Bull.* 2016, 84, 429–436.
- [43] DUTTA, P. S.; KHANNA, A. Eu^{3+} Activated Molybdate and Tungstate Based Red Phosphors with Charge Transfer Band in Blue Region. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2012, 2, R3153–R3167.
- [44] CAVALLI, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; BETTINELLI, M.; DORENBOS, P. Luminescence dynamics in Tb^{3+} -doped CaWO_4 and CaMoO_4 crystals. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 4916–4921.
- [45] NEERAJ, S.; KIJIMA, N.; CHEETHAM, A.K. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x\text{:Eu}^{3+}$ (M=Gd, Y, Bi). *Chem. Phys. Lett.* 2004, 387, 2–6.

Capítulo 7

Conclusão

Conclusão

Os materiais luminescentes CaWO_4 ; CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} foram preparados com sucesso pelo método da coprecipitação acoplado ao método ultrassônico. Os materiais preparados pelo método de coprecipitação são semelhantes aqueles preparados pelos métodos cerâmico e MASS submetidos a altas temperaturas de $\sim 1100^\circ\text{C}$ e $\sim 1300^\circ\text{C}$, respectivamente.

Os dados de TG das matrizes CaWO_4 ; CaMoO_4 e $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ – cuja matriz consiste na incorporação simultânea de WO_4 e MoO_4 – dopadas com os íons TR^{3+} indicaram a perda de água correspondente a $0,25 \text{ mol H}_2\text{O}$, indicando a existência da forma hemihidratada $\text{WO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ no sistema. Os resultados de absorção no IV e DRX confirmaram a fase tetragonal scheelita com grupo espacial $\text{I4}_1/\text{a}$. As micrografias MEV dos materiais sem tratamento térmico sugerem morfologia porosa, com micropartículas semiesféricas. Após ser submetido à temperatura de 1000°C (3 h), o material passa a apresentar superfícies regulares, semelhantes a octaedros. Os dados de EDX indicam a incorporação de Na^+ na rede cristalina.

Os espectros de excitação das matrizes CaWO_4 e CaMoO_4 dopadas com Eu^{3+} apresentaram perfis semelhantes contando com a presença das bandas de transferência atribuídas à LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$, bem como $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ e transições $4f-4f$ do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão destes fósforos com excitação na banda da matriz $\sim 260 \text{ nm}$, apresentaram picos originados das transições intraconfiguracionais $4f \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} ($J: 0 - 4$).

Os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ) para o material CaMoO_4 dopado com 10 mol% de Eu^{3+} apresentou valor de Ω_2 em torno de $21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Já o material CaWO_4 dopado com 1,0 mol% de Eu^{3+} apresentou valor de Ω_2 em torno de $12 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Estes resultados indicam que a matriz de CaMoO_4 induz maior influência nas pequenas mudanças angulares da geometria local do íon opticamente ativo. O rendimento quântico intrínseco ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = 38 \%$) apresentou maior valor para o material $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ comparado ao análogo $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}} = 24 \%$).

Os espectros de excitação das matrizes dopadas com Tb^{3+} apresentaram as bandas de transferência de carga LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}^{6+}(5d)$ sobrepostas à transição interconfiguracional $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ do íon Tb^{3+} , indicando que estas matrizes apresentam forte efeito sensibilizador da luminescência do íon Tb^{3+} . Nota-se que a incorporação simultânea dos íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Dy^{3+} na matriz de CaWO_4 consistindo em uma única fase se tornou promissora, uma vez que a combinação das bandas de emissão do verde (Tb^{3+}), vermelho (Eu^{3+}) e amarelo (Dy^{3+}) podem fazer com que esses materiais sejam aplicados em LEDs emissores de cor branca.

Nos espectros de emissão dos materiais $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopados com Dy^{3+} e codopados com Sm^{3+} observa-se que o aumento da concentração de dopagem de Sm^{3+} aumenta a intensidade dos picos de emissão, principalmente na região do vermelho. Esta característica fotoluminescente evidencia uma transferência eficiente de energia da matriz para ambos os íons Dy^{3+} e Sm^{3+} .

O espectro de excitação do fósforo $\text{Ca}(\text{MO}_4)$ (M: W e Mo) dopado com Dy^{3+} e Eu^{3+} consiste em uma banda larga na região do UV. A banda da matriz (220 – 325 nm) além de apresentar as contribuições da LMCT dos grupos $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{WO}_4]$ conta com a LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ e, portanto, induzindo o alargamento desta banda. Por meio da deconvolução das curvas do espectro de excitação, foram atribuídos os baricentros das bandas LMCT $\text{O} \rightarrow \text{W}$, $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$: 38.500 cm^{-1} , 33.300 cm^{-1} e 32.200 cm^{-1} , respectivamente.

O espectro de emissão do material luminescente $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) apresenta uma banda larga em toda a faixa do visível sugerindo a emissão simultânea da LMCT relacionada aos grupamentos MoO_4 e WO_4 que se encontram sobrepostas às bandas finas 4f-4f características dos íons TR^{3+} . Esta característica fotoluminescente é de grande utilidade quando se trata de sintonia de cores em materiais fotônicos dopados. O material luminescente sem tratamento térmico $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) com emissão branca quente, devido à contribuição de emissão vermelha oriunda do íon Eu^{3+} , pode ser aplicado – futuramente – em dispositivos de iluminação. Esse material pode ser utilizado no recobrimento da capa de LEDs azuis, e com isto ocorre a emissão de luz branca.

Na montagem do LED, os materiais luminescentes foram dispersos homogeneamente numa resina de silicone (Sylgard® 184) juntamente a um agente de cura. Assim, foi possível observar qualitativamente a emissão de luz branca do material sob a fonte de excitação de LED UV de 380 nm. A emissão deste material foi registrada com uma câmera digital e com uma fonte de excitação UV= 254 nm.

Por fim, as matrizes de tungstatos e molibdatos dopadas com íons TR^{3+} apresentam grande variedade de emissão de cores que podem ser úteis em iluminação do estado sólido. O material $\text{Ca}(\text{MO}_4):\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ (M: W e Mo) apresenta maior contribuição da luz branca quente (CCT < 7000 K) e pode ser aplicado em sistemas de iluminação de ambientes interiores devido ao conforto visual que proporciona. Já o material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ tem maior contribuição de emissão de branco frio (CCT > 7000 K), portanto apresenta potencial aplicação em iluminação pública.

Apêndice

1. Fotoluminescência do $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$

Figura 1. Espectros de excitação dos materiais luminescentes $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparados pelo método da coprecipitação após tratamento térmico MASS durante 22 min ($P=1000$ W; $\sim 1300^\circ\text{C}$).

Figura 2. Espectros de emissão, dos materiais luminescentes $\text{CaWO}_4:\text{Dy}^{3+}$ (x_{Dy} : 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 mol%) preparados pelo método da coprecipitação após tratamento térmico MASS durante 22 min ($P=1000$ W; $\sim 1300^\circ\text{C}$) à temperatura ambiente, com excitação em 260 nm.

2. Fotoluminescência do $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Figura 3. Espectros de excitação dos fósforos $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1-5,0 mol%), à temperatura ambiente, submetidos a aquecimento resistivo a 1000 °C durante 3 h.

Figura 4. Espectros de emissão e coordenadas de cromaticidade do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1-0,5 mol%), com excitação em 260 nm, submetidos a aquecimento resistivo a 1000 °C / 3 h.

3. Fotoluminescência do $\text{CaWO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$

Figura 5. Espectros de emissão e coordenadas de cromaticidade do material luminescente $\text{CaWO}_4:\text{Tm}^{3+},\text{Dy}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ ($x_{\text{Tm}}: 3,0; x_{\text{Dy}}: 3,0; x_{\text{Eu}}: 1,0$ mol%), à temperatura ambiente, com excitação em 240 e 352 nm, submetidos a MASS durante 5 minutos.

4. Microscopia Eletrônica de varredura: $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Figura 6. Esquerda superior) MEV e mapeamento da morfologia do material $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 mol%) sem tratamento térmico. Esquerda abaixo) Agregados de microcristais de $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 mol%) calcinado. Direita superior e inferior) microesferas de CaWO_4 não dopado e sem tratamento térmico.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Helliomar Pereira Barbosa

Local e data de nascimento: Brasília, DF – 05 de junho de 1985

2. EDUCAÇÃO

Universidade Estadual de Goiás, Formosa-GO, 2006

Licenciatura em Química

Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2009

Pós graduação *Lato sensu* em Química

Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013

Pós graduação *Stricto sensu*, Mestrado em Química

3. OCUPAÇÃO

Professor de química da Rede Particular, Colégio Nacional, Uberlândia-MG, desde março/2018

Professor da Rede Pública Estadual de São Paulo-SP, desde março/2009

Bolsista de Doutorado CAPES (2015 – 2016)

Produtor de conteúdo online (professor de química) da plataforma eletrônica Geekie, São Paulo - SP (2016-2017)

Visita técnica científica na *University of Turku*, Finlândia (2015-2015)

Professor de química no Curso Técnico de Farmácia Sequencial, São Paulo-SP (2009-2010)

Professor de química no Curso pré-vestibular do Colégio Santo Américo, São Paulo-SP (2009-2009)

Professor de Química no Curso pré-vestibular do Instituto Henfil, São Paulo-SP (2009-2009)

Professor de química no Curso pré-vestibular Colégio Visão, Formosa-GO, (2009-2008)

Professor de química no Curso pré-vestibular Instituto Cultural Caminhando e Cantando, Formosa-GO, (2004-2008)

4. ARTIGOS COMPLETOS EM PERIÓDICOS

4.1. **BARBOSA, HELLIOMAR P.**; SILVA, IVAN G.N.; FELINTO, MARIA CLAUDIA F.C.; TEOTONIO, ERCULES E.S.; MALTA, OSCAR L.; BRITO, HERMI F.

Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix. Journal of Alloys and Compounds, v.696, p.820 - 827, 2017.

4.2. **BARBOSA, HELLIOMAR P.**; KAI, JIANG; SILVA, IVAN G.N.; RODRIGUES, LUCAS C.V.; FELINTO, MARIA C.F.C.; HÖLSÄ, JORMA; MALTA, OSCAR L.; BRITO, HERMI F.

Luminescence investigation of R³⁺-doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. Journal of Luminescence, v.170, p.736 - 742, 2016.

5. DEPÓSITO DE PATENTE NA AGÊNCIA USP DE INOVAÇÃO

5.1. EMISSOR LUMINESCENTE BRANCO À BASE DE MATRIZ DE TUNGSTATO DOPADA COM ÍONS TERRAS RARAS PARA APLICAÇÃO EM ILUMINAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO (LED).